

## II-74 - ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM ALGA MARINHA VERMELHA *LITHOTHAMNIUM CALCAREUM* NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

### Jaíza Ribeiro Mota e Silva<sup>(1)</sup>

Engenheira Ambiental e Sanitarista, Mestre e Doutora em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas. Universidade Federal de Lavras (UFLA).

### Luiz Fernando Coutinho de Oliveira<sup>(2)</sup>

Engenheiro Agrícola (UFLA). Mestre em Engenharia Agrícola (UFLA) e Doutor em Engenharia Agrícola (UFV). Professor Titular do Departamento de Recursos Hídricos da UFLA. Docente permanente do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos da UFLA.

### Camila Silva Franco<sup>(3)</sup>

Engenharia Ambiental (UNESP). Mestre e Doutora em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas (UFLA). Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Ambiental da UFLA.

### Juliano Elvis de Oliveira<sup>(4)</sup>

Engenheiro Metalurgista e de Materiais pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Minas (UFMG) e Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (UFSCAR). Pós-doutor pelo Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (Embrapa Instrumentação). Professor Adjunto na UFLA.

### Bárbara Belchior Silvério<sup>(5)</sup>

Engenheira Ambiental e Sanitarista (UFLA). Mestranda em Engenharia Ambiental (UFLA).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Trevo Rotatório Professor Edmir Sá Santos, s/n - Caixa Postal 3037 - Lavras - MG- CEP: 37203-202 - Brasil - Tel: (35) 3829-1122 - e-mail: [jaizamota@hotmail.com](mailto:jaizamota@hotmail.com)

## RESUMO

A adsorção é considerada um processo auxiliar no tratamento de efluentes que apresentam elevada concentração de íons metálicos em sua composição. Objetivou-se investigar a capacidade adsorptiva dos elementos Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Manganês (Mn) e Zinco (Zn) à alga marinha *Lithothamnium calcareum* por meio de ensaios de cinética de adsorção e adsorção em batelada, tendo em vista o desenvolvimento de uma técnica simples para o tratamento de efluentes que apresentam elevada concentração de íons metálicos. Para tal, a alga foi peneirada, lavada e submetida a tratamento termoquímico. Para a realização do ensaio de cinética de adsorção, pesou-se, em frascos Erlenmeyer de 125 mL, 0,2 g de alga, aos quais adicionou-se 15 mL de solução em concentração de 5 mg L<sup>-1</sup> do íon metálico. Os frascos foram agitados a 60 rpm, por 2, 5, 10, 20, 60, 120, 180 e 240 minutos. Para a realização do ensaio de adsorção em batelada, pesou-se, em frascos Erlenmeyer de 125 mL, 0,2 g de alga, aos quais adicionou-se 15 mL de solução em concentrações de 5, 10, 20, 50, 100, 250 e 500 mg L<sup>-1</sup> do íon metálico. Os frascos foram agitados a 60 rpm, por 24 horas. Em ambos os ensaios, após a agitação, as soluções sobrenadantes coletadas foram centrifugadas a 2000 rpm, por 5 minutos, e as concentrações remanescentes dos íons metálicos em estudo foram determinadas por espectrometria de absorção atômica. Os dados obtidos nos ensaios de cinética de adsorção foram ajustados pelos modelos Pseudoprimeira ordem, Pseudosegunda ordem e Elovich e os dados obtidos nos ensaios de adsorção em batelada foram ajustados pelos modelos Freundlich linear, Freundlich potencial, Langmuir e Sips. Os resultados obtidos mostraram que a alga marinha *Lithothamnium calcareum* submetida à tratamento termoquímico se apresentou como um potencial material a ser empregado na adsorção de Pb, Cr, Mn e Zn.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biossorvente, Cinética de adsorção, Elementos traço, Isoterma de adsorção.

## INTRODUÇÃO

A crescente expansão tecnológica e industrial tem intensificado a contaminação dos corpos hídricos com íons metálicos (KOBIELSKA et al., 2018; CALDERÓN et al., 2020). Variados processos produtivos geram efluentes com elevada concentração de elementos traço como Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Cromo

(Cr), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) (AKPOMIE et al., 2018; CHENG et al., 2018). Esses elementos são tóxicos e apresentam riscos ao ambiente e à saúde humana (LIN et al., 2016; NOVAES et al., 2018).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## MATERIAL E MÉTODOS

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



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

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

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

## TRATAMENTO DA ALGA MARINHA *LITHOTHAMNIUM CALCAREUM*

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

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

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

## CINÉTICA DE ADSORÇÃO

No ensaio de cinética de adsorção, pesou-se, em balança analítica, 0,2 g de alga marinha tratada, quantidade que foi transferida para frascos Erlenmeyer de 125 mL, aos quais foram adicionados 15 mL de solução em concentração correspondente a 5 mg L<sup>-1</sup> do íon metálico em estudo. Para tal, foram utilizados os sais: Cloreto de Chumbo (PbCl<sub>2</sub>), Cromato de Potássio (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), Cloreto de Manganês (MnCl<sub>2</sub>) e Cloreto de Zinco (ZnCl<sub>2</sub>).

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

Os frascos Erlenmeyer contendo as soluções e a alga marinha foram agitados a 60 rpm em mesa agitadora por 2, 5, 10, 20, 60, 120, 180 e 240 minutos, em triplicata para cada tempo de agitação. As soluções sobrenadantes coletadas foram centrifugadas a 2000 rpm por 5 minutos e os sobrenadantes foram acondicionados em frascos de vidro para posterior análise da concentração remanescente dos íons metálicos em estudo.

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

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

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

em que: S = concentração do elemento adsorvido por massa de adsorvente (mg g<sup>-1</sup>); C<sub>i</sub> e C<sub>f</sub> = concentração inicial e final do elemento em solução (mg L<sup>-1</sup>); m = massa de alga (g); Vol = volume de solução (L).

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

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

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

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

em que: Q<sub>t</sub> = concentração do elemento adsorvido por massa de adsorvente no tempo (mg g<sup>-1</sup>); Q<sub>e</sub> = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>); t = tempo de equilíbrio (minutos); K<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>) e K<sub>2</sub> (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) = constantes dos modelos de Pseudoprimeira ordem e Pseudosegunda ordem, respectivamente; α = taxa de adsorção inicial (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>); β = constante de dessorção (mg g<sup>-1</sup>).

## ADSORÇÃO EM BATELADA

No ensaio de adsorção em batelada, pesou-se, em balança analítica, 0,2 g de alga marinha tratada, quantidade que foi transferida para frascos Erlenmeyer de 125 mL, aos quais foram adicionados 15 mL de solução em concentrações correspondentes a 5, 10, 20, 50, 100, 250 e 500 mg L<sup>-1</sup> do íon metálico em estudo. Para tal,

foram utilizados os sais: Cloreto de Chumbo ( $\text{PbCl}_2$ ), Cromato de Potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), Cloreto de Manganês ( $\text{MnCl}_2$ ) e Cloreto de Zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ).

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

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

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

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

$$Q_e = K_d C_e \quad \text{equação (6)}$$

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

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

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

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

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

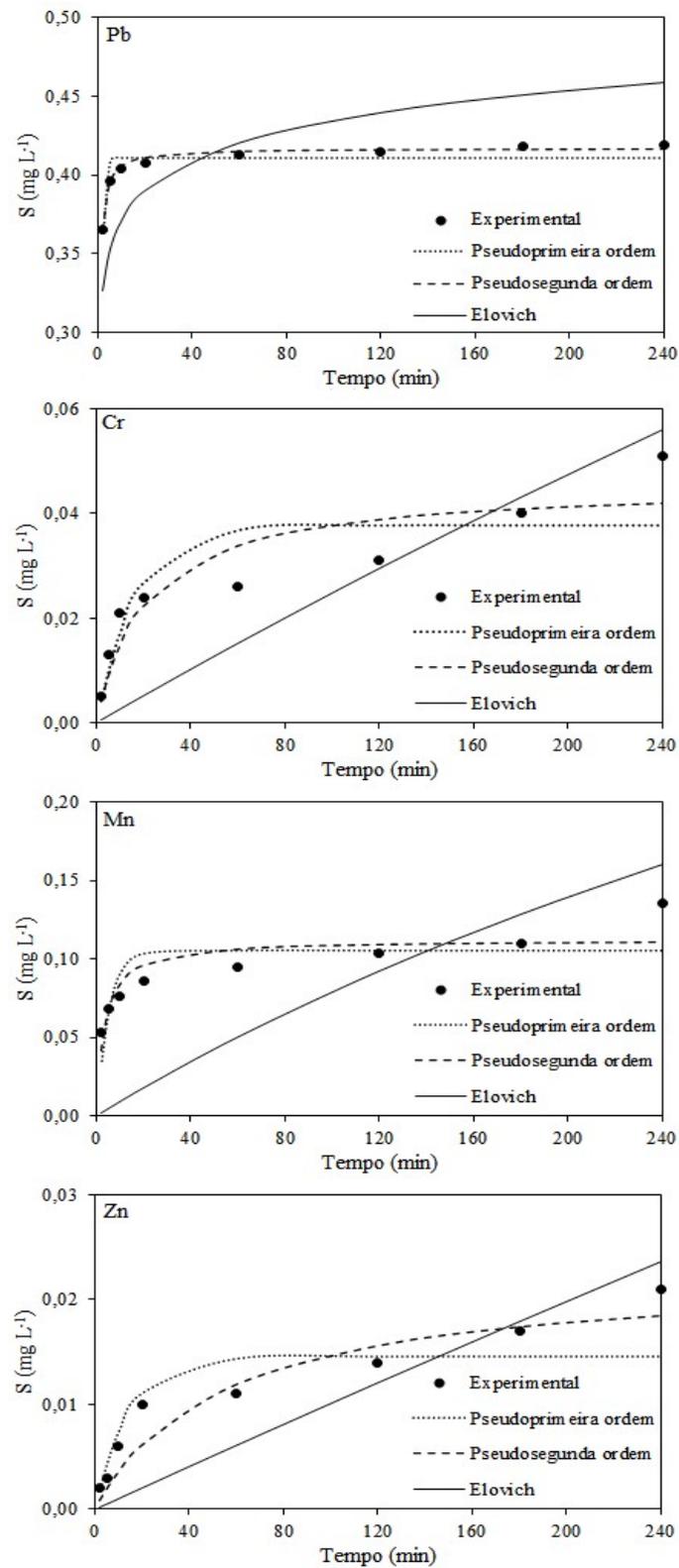


Figura 2: Cinética de adsorção dos elementos Pb, Cr, Mn e Zn à alga marinha *Lithothamnium calcareum*.

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

Elemento	Modelo					
	Pseudoprimeira ordem		Pseudosegunda ordem		Elovich	
Chumbo	$Q_e$	0,4109	$Q_e$	0,4166	$\beta$	36,1994
	$K_1$	1,0826	$K_2$	8,4964	$\alpha$	1868,6335
	$R^2$	0,8356	$R^2$	0,9876	$R^2$	0,7931
Cromo	$Q_e$	0,0376	$Q_e$	0,0455	$\beta$	3,8632
	$K_1$	0,0622	$K_2$	1,0541	$\alpha$	0,0003
	$R^2$	0,7547	$R^2$	0,8401	$R^2$	0,8811
Manganês	$Q_e$	0,1051	$Q_e$	0,1120	$\beta$	3,8790
	$K_1$	0,2019	$K_2$	2,6231	$\alpha$	0,0009
	$R^2$	0,6418	$R^2$	0,7870	$R^2$	0,8870
Zinco	$Q_e$	0,0146	$Q_e$	0,0225	$\beta$	3,8627
	$K_1$	0,0717	$K_2$	0,8220	$\alpha$	0,0001
	$R^2$	0,8143	$R^2$	0,9326	$R^2$	0,8980

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

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

Alga marinha	Tempo de contato (min)	$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$	Referência
<i>Eucheuma denticulatum</i>	120	1,22	0,0867	0,9999	Rahman e Sathasivam (2016)
<i>Chara aculeolata</i>	360	4,60	0,1080	1,0000	Sooksawat et al. (2016)
<i>Nitella opaca</i>		2,98	6,7930	1,0000	
<i>Ulva sp.</i>	120	7,55	0,0917	0,9998	Bădescu et al. (2017)
<i>Chaetomorpha sp.</i> , <i>Polysiphonia sp.</i> , <i>Ulva sp.</i> , <i>Cystoseira sp.</i>	120	127,12	0,0006	0,9978	Deniz e Karabulut (2017)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Isam et al. (2019) avaliaram a adsorção de Pb à alga marinha *Gracilaria changii*, em soluções com concentrações iniciais iguais a 10, 40, 70, 100 e 130 mg L<sup>-1</sup>, e, assim como no presente estudo, verificaram que a porcentagem de remoção reduziu em decorrência do aumento da concentração inicial de Pb. Verma, Kumar e Kumar (2016) também observaram que, com o aumento da concentração inicial de 150 para 300 mg L<sup>-1</sup>, a eficiência de remoção de Pb de solução aquosa pela alga marinha *Sargassum filipendula* foi reduzida.

Ghasemi et al. (2016) verificaram que a elevação da concentração inicial do composto resultou em redução da eficiência de remoção de Mn pela alga marinha *Sargassum hystrixalgae*. Os autores concluíram que, em

decorrência da provável saturação dos sítios ativos presentes na superfície da alga, o percentual de remoção de Mn foi reduzido.

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

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

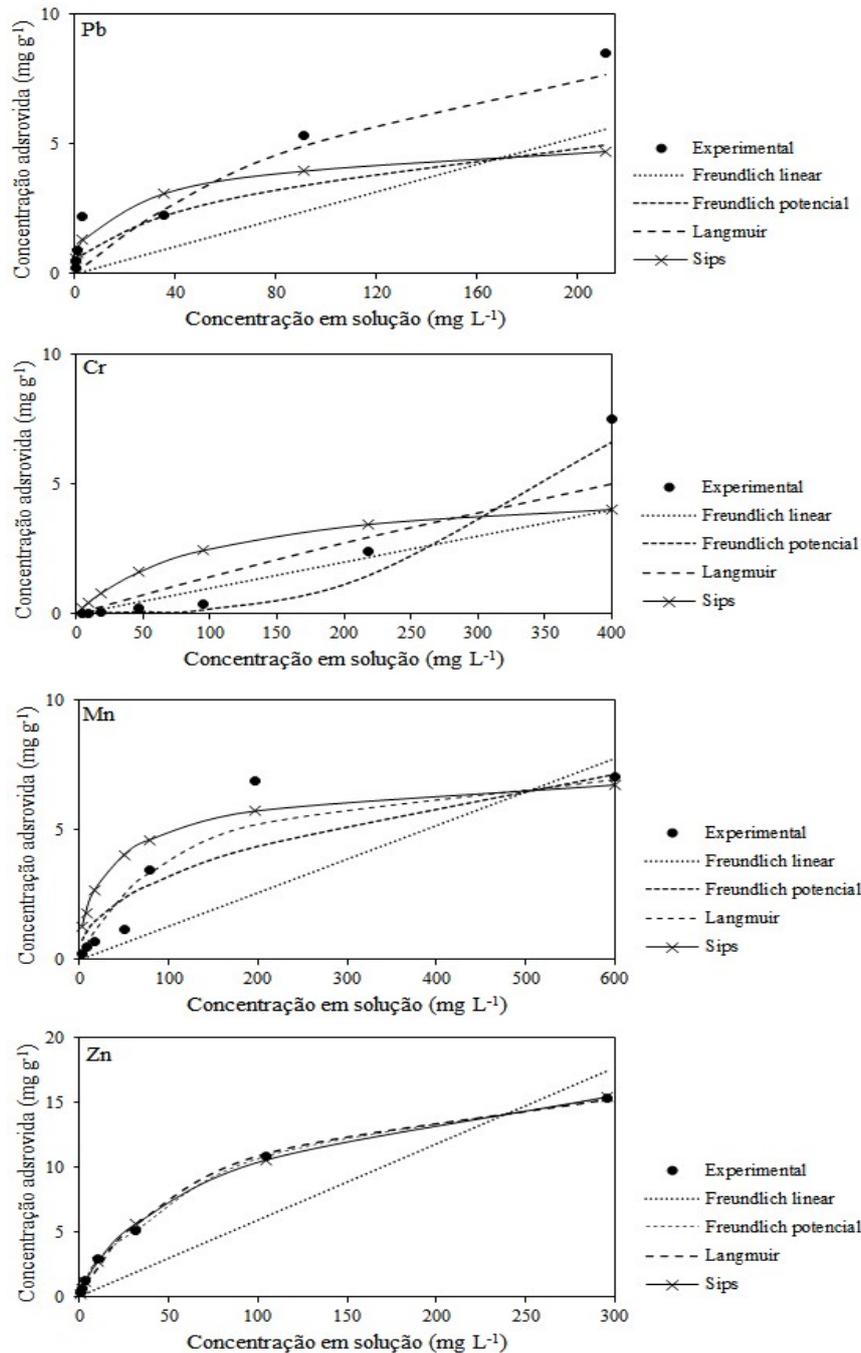


Figura 3: Isotermas de adsorção dos elementos Pb, Cr, Mn e Zn à alga marinha *Lithothamnium calcareum*.

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

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

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

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

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

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

Isso indica que a adsorção do Cr e do Zn à *Lithothamnium calcareum* ocorreu com a formação de multicamadas em uma superfície heterogênea (AKPOMIE et al., 2018). Os resultados obtidos no presente estudo corroboram com os resultados obtidos em trabalhos semelhantes, nos quais os autores também observaram que o modelo de Freundlich potencial apresentou melhor ajuste para o Cr (RANGABHASHIYAM et al., 2016) e para o Zn (RAHMAN; SATHASIVAM, 2016).

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

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

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

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

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

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

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

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMAD, A. *et al.* Biosorption of transition metals by freely suspended and Ca-alginate immobilised with *Chlorella vulgaris*: Kinetic and equilibrium modeling. *Journal of Cleaner Production*, v. 171, p. 1361-1375, 2018.
2. AKPOMIE, K. G. *et al.* Heavy metal remediation from automobile effluent by thermally treated montmorillonite-rice husk composite. *Transactions of the Royal Society of South Africa*, v. 73, n. 3, p. 254-263, 2018.
3. AL-HOMAIDAN, A. A. *et al.* Biosorption of copper ions from aqueous solutions by *Spirulina platensis* biomass. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 7, n. 1, p. 57-62, 2014.
4. ALMEIDA, A. E. S. Remoção de ferro em água por adsorção em batelada e leito fixo utilizando alga marinha *Lithothamnium calcareum* em diferentes tratamentos, 2018, 143p. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2018.
5. AMERI, A. *et al.* Application of algae as low cost and effective bio-adsorbent for removal of heavy metals from wastewater: a review study. *Environmental Technology Reviews*, v. 9, n. 1, p. 85-110, 2020.
6. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 22. ed. Washington, 2012.
7. ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. *Journal of Molecular Liquids*, v. 209, p. 77-86, 2015.
8. AMRO, A. N.; ABHARY, N. K. Removal of Lead and Cadmium Ions from Water Using *Cladophora* Biomass. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 28, n. 5, p. 3589-3596, 2019.
9. BĂDESCU, I. S.; BULGARIU, D.; BULGARIU, L. Alternative utilization of algal biomass (*Ulva* sp.) loaded with Zn (II) ions for improving of soil quality. *Journal of Applied Phycology*, v. 29, p. 1069-1079, 2017.
10. BARQUILHA, C. E. R. *et al.* Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions in batch and fixed-bed columns by free and immobilized marine algae *Sargassum* sp. *Journal of Cleaner Production*, v. 150, p. 58-64, 2017.
11. BENI, A. A.; ESMAEILI, A. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*, v. 17, 2020.
12. BILAL, M. *et al.* Biosorption: An interplay between marine algae and potentially toxic elements - A Review. *Marine Drugs*, v. 16, n. 2, p. 1-16, 2018.
13. BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 30 mar. 2011.
14. BULGARIU L.; BULGARIU D. Bioremediation of Toxic Heavy Metals Using Marine Algae Biomass. In: NAUSHAD M.; LICHTFOUSE E. (eds) *Green Materials for Wastewater Treatment Environmental Chemistry for a Sustainable World*, v. 38. Springer, 2020.

15. CALDERÓN, O. A. R. *et al.* Current Updates and Perspectives of Biosorption Technology: an Alternative for the Removal of Heavy Metals from Wastewater. *Current Pollution Reports*, v. 6, p. 8-27, 2020.
16. CHEN, Y. *et al.* Combined adsorption/ultrafiltration of secondary effluents using powdered zeolites. *Chemical Engineering & Technology*, v. 39, n. 2, p. 285-292, 2016.
17. CHENG, S. Y. *et al.* New Prospects for Modified Algae in Heavy Metal Adsorption. *Trends in Biotechnology*, v. 37, n. 11, p. 1255-1268, 2019.
18. CHIGARE, R. *et al.* A review of the automobile industries wastewater treatment methodologies. *International Research Journal of Engineering and Technology*, v. 6, n. 6, p. 974-977, 2019.
19. DENIZ, F.; KARABULUT, A. Biosorption of heavy metal ions by chemically modified biomass of coastal seaweed community: studies on phycoremediation system modeling and design. *Ecological Engineering*, v. 106, p. 101-108, 2017.
20. FERREIRA, I. M. *et al.* 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.
21. GHASEMI, F. F. *et al.* Biosorption of Mn (II) from aqueous solution by *Sargassum hystrix* algae obtained from the Persian Gulf: biosorption isotherm and kinetic. *IJPT*, v. 8, n. 3, p. 18227-18238, 2016.
22. GOGOI, P. *et al.* A comparative study on sorption of arsenate ions from water by crosslinked chitosan and crosslinked chitosan/MMT nanocomposite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 4, p. 4248-4257, 2016.
23. HE, J.; CHEN, J. P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresource Technology*, v. 160, p. 67-78, 2014.
24. IBRAHIM, W. M. *et al.* Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by *Ulva lactuca* activated carbon. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, v. 3, n. 3, p. 241-249, 2016.
25. IBRAHIM, W. M. *et al.* Comparative Study for Biosorption of Heavy Metals from Synthetic Wastewater by Different Types of Marine Algae. *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, v. 9, n. 1, p. 2-7, 2018.
26. ISAM, M. *et al.* Optimisation and Modelling of Pb(II) and Cu(II) Biosorption onto Red Algae (*Gracilaria changii*) by Using Response Surface Methodology. *Water*, v. 11, 2019.
27. JACINTO, M. L. J. A. *et al.* Comparative efficiency of algal biofilters in the removal of chromium and copper from wastewater. *Ecological Engineering*, v. 35, n. 5, p. 856-860, 2009.
28. JI, L. *et al.* Heavy metal uptake capacities by the common freshwater green alga *Cladophora fracta*. *Journal of Applied Phycology*, v. 24, p. 979-983, 2012.
29. KOBIELSKA, P. A. *et al.* Metal-organic frameworks for heavy metal removal from water. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 358, p. 92-107, 2018.
30. LAKHERWAL, D. Adsorption of Heavy Metals: A Review. *International Journal of Environmental Research and Development*, v. 4, n. 1, p. 41-48, 2014.
31. LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 109, p. 495-504, 2016.
32. LIM, S. F.; LEE, A. Y. W. Kinetic study on removal of heavy metal ions from aqueous solution by using soil. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, p. 10144-10158, 2015.
33. LIN, Y. *et al.* Detection of heavy metal by paper-based microfluidics. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 83, p. 256-266, 2016.
34. LIN, Z. *et al.* Application of algae for heavy metal adsorption: A 20-year meta-analysis. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 190, p. 1-11, 2020.
35. MAHMOOD, Z. *et al.* Comparative study of natural and modified biomass of *Sargassum* sp. for removal of Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> from wastewater. *Applied Water Science*, v. 7, p. 3469-3481, 2017.
36. MAZUR, L. P. *et al.* Brown marine macroalgae as natural cation exchangers for toxic metal removal from industrial wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 223, p. 215-253, 2018.
37. NAYAK, A. *et al.* Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: Effect of activation conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 493, p. 228-240, 2017.
38. NOVAES, G. *et al.* Toxicidade dos metais níquel e cobre e sua possível atuação como interferentes endócrinos em ambientes aquáticos. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, v. 48, p. 124-141, 2018.
39. OLAWALE, S. A. Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions: An Insight and Review. *Archives of Industrial Engineering*, p. 1-31, 2020.
40. OLIVEIRA, L. F. C. *et al.* Sorção de elementos traços em solos de áreas de disposição final de resíduos sólidos urbanos. *Ambiente & Água*, v. 9, n. 2, p. 288-301, 2014.

41. PEIGHAMBARDOUST, S. J. *et al.* Removal of malachite green using carboxymethyl cellulose- g-polyacrylamide/montmorillonite nanocomposite hydrogel. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 159, p. 1122-1131, 2020.
42. PETTER, F. A. *et al.* Sorption and desorption of diuron in Oxisol under biochar application. *Bragantia*, v. 75, n. 4, p. 487-496, 2016.
43. PIASECKI, W.; RUDZIŃSKI, W. Application of the statistical rate theory of interfacial transport to investigate the kinetics of divalent metal ion adsorption onto the energetically heterogeneous surfaces of oxides and activated carbons. *Applied Surface Science*, v. 253, p. 5814-5817, 2007.
44. POZDNIAKOVA, T. A. *et al.* Brown macro-algae as natural cation exchangers for the treatment of zinc containing wastewaters generated in the galvanizing process. *Journal of Cleaner Production*, v. 119, p. 38-49, 2016.
45. PUTRI, L. S. E.; SYAFIQA, E. The adsorption of heavy metals from industrial wastewater using *Sargassum Crassifolium*. *International Journal of GEOMATE*, v. 17, n. 59, p. 21-27, 2019.
46. QIAN, Y. Explore adsorption compression using computational and experimental methods, 2019, 57f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland, 2019.
47. QIU, Y. W. *et al.* Bioaccumulation of trace metals in farmed fish from South China and potential risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 74, n. 3, p. 284-293, 2011.
48. RAHMAN, M. S.; SATHASIVAM, K. V. Heavy metal biosorption potential of a Malaysian rhodophyte (*Eucheuma denticulatum*) from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*. v. 13, n. 8, p. 1973-1988, 2016.
49. RANGABHASHIYAM, S. *et al.* Equilibrium and kinetics studies of hexavalent chromium biosorption on a novel green macroalgae *Enteromorpha* sp. *Research on Chemical Intermediates*, v. 42, n. 2, p. 1275-1294, 2016.
50. RANGABHASHIYAM, S.; BALASUBRAMANIAN, P. Characteristics, performances, equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae. *Bioresource Technology Reports*, v. 5, p. 261-279, 2019.
51. SALAMA, E-S. *et al.* Algae as a green technology for heavy metals removal from various wastewater. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 35, 2019.
52. SARI, A.; TUZEN, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (*Padina pavonica*) biomass. *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, p. 973-979, 2009.
53. SOOKSAWAT, N. *et al.* Equilibrium and kinetic studies on biosorption potential of *charophyte* biomass to remove heavy metals from synthetic metal solution and municipal wastewater. *Bioremediation Journal*, v. 20, n. 3, p. 240-251, 2016.
54. TABAKARI, R. *et al.* Biosorption of lead (II) ions on *Sargassum ilicifolium*: Application of response surface methodology. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 93, p. 145-152, 2014.
55. TANGJUANK, S. *et al.* Chromium(III) sorption from aqueous solutions using activated carbon prepared from cashew nut shells *International Journal of Physical Sciences*, v. 4, n. 8, p. 412-417, 2009.
56. TEIXEIRA, P. C. *et al.* Manual de métodos de análise de solo. 3a ed. revista e ampliada, Brasília, DF: Embrapa, 2017. 574p.
57. 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.
58. VENEU, D. M. *et al.* Cadmium Removal by Bioclastic Granules (*Lithothamnium calcareum*): Batch and Fixed-Bed Column Systems Sorption Studies. *Environmental Technology*, v. 39, p. 1670-1681, 2018.
59. VERMA, A. *et al.* Biosorption of lead ions from the aqueous solution by *Sargassum filipendula*: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 4, p. 4587-4599, 2016.
60. VIJAYARAGHAVAN, K. *et al.* Assessment of samarium biosorption from aqueous solution by brown macroalga *Turbinaria conoides*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 74, p. 113-120, 2017.
61. WANG, X. *et al.* Effect of graphene oxide surface modification on the elimination of Co(II) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 344, p. 380-390, 2018.
62. WEI, D. *et al.* Characterization of dissolved organic matter released from activated sludge and aerobic granular sludge biosorption processes for heavy metal treatment via a fluorescence approach. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 124, p. 326-333, 2017.
63. ZERAATKAR, A. K. *et al.* Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. *Journal of Environmental Management*, p. 1-15, 2016.