



**Universidade Estadual de Campinas**  
**Faculdade de Engenharia Química**  
**Área de Concentração: Engenharia de Processos**

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

***REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE ATRAVÉS  
DE PROCESSOS DE BIODSORÇÃO EM ALGAS  
MARINHAS***

Tese de Doutorado apresentado à  
Faculdade de Engenharia Química  
como parte dos requisitos exigidos  
para obtenção do título de doutor em  
Engenharia Química.

***Aluna: Angela Mitsuyo Hayashi***

***Orientador: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Meuris Gurgel Carlos da Silva***

Campinas – Janeiro de 2001

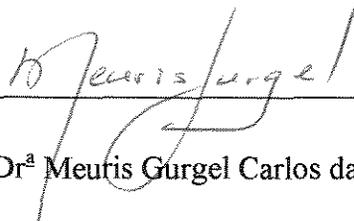
UNIDADE DC  
 N.º CHAMADA:  
 UNICAMP  
 H323r  
 V. \_\_\_\_\_  
 TOMBO BC/ 44466  
 PROC. 16.892/01  
 C  D   
 RECIBO R\$ 11,00  
 DATA 16/05/01  
 I.º CPD

CM00156292-2

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

H323r	<p>Hayashi, Angela Mitsuyo          Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas / Angela Mitsuyo Hayashi.--Campinas, SP: [s.n.], 2001.</p> <p>Oreintador: Meuris Gurgel Carlos da Silva.          Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.</p> <p>I. Cromo. 2. Adsorção. 3. Alga marinha. I. Silva, Meuris Gurgel Carlos da . II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.</p>
-------	--

Tese de doutorado defendida por Angela Mitsuyo Hayashi e aprovada em 12 de Janeiro de 2001 pela Banca Examinadora constituída pelos doutores:



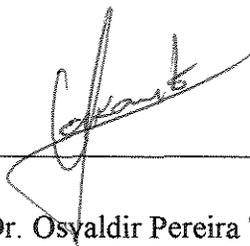
---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Meuris Gurgel Carlos da Silva (Orientador)



---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Sandra Cristina dos Santos Rocha



---

Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto



---

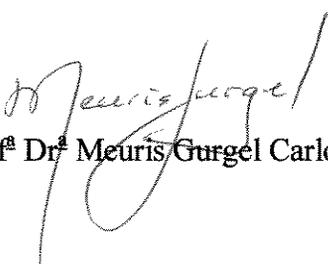
Prof. Dr. Ranulfo Monte Alegre



---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Arislete Dantas de Aquino

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Angela Mitsuyo Hayashi e aprovada pela Comissão Julgadora em 12 de Janeiro de 2001.



Prof<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Meuris Gurgel Carlos da Silva

*À minha família,*

*Aos meus amigos,*

*À Lídia Maria Maegava ( in memoriam)*

## AGRADECIMENTOS

À Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Meuris Gurgel Carlos da Silva, pela oportunidade, orientação, compreensão e amizade durante os nossos anos de convívio.

À Wanda B. Amorim, pelo profissionalismo, pela amizade e principalmente pela motivação e incentivo, que me foram essenciais.

À Patricia F. Pimentel pelo otimismo e disposição em discutir o trabalho.

Ao Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli pelo uso do Espectrofotômetro de Absorção Atômica e a todos os alunos do LACEA, em especial ao Marcos Lanza pela atenção e amizade.

Ao Sr. Levi e Valmir pelo auxílio nunca negado em todas as etapas deste projeto.

Aos colegas do laboratório pelo convívio, pela paciência e pelo apoio, em especial à Sandra Helena W Medeiros pela amizade e pelas nossas longas conversas.

Aos amigos que me acompanharam, acompanham e que sempre serão minhas referências.

À Prof<sup>ª</sup> Lídia Maria Maegava (*in memoriam*) pelo apoio, amizade e a quem dedico o meu sucesso.

Ao CebiMar pelo fornecimento das algas marinhas sem as quais este trabalho não seria possível, em especial ao José Hilton e Adriano, responsáveis pela coleta.

À Universidade Federal de Pernambuco, em especial à Valdinete Lins, pelo fornecimento das algas arribadas e pela interação.

À Fapesp, pelo financiamento do projeto e ao CNPq, pela concessão da bolsa de doutorado.

Aos meus pais, por acreditarem em mim.

E a todos que contribuíram de forma direta e indireta para a realização deste trabalho.

*“...para poder chegar aonde se quer, tudo  
depende de onde se esteja.”*

*José Saramago (Ensaio sobre a cegueira)*

## RESUMO

As espécies de Cr(VI) são mais tóxicas que as de Cr(III) e em exposições prolongadas podem causar desde irritações das mucosas até a formação de câncer. As principais fontes geradoras deste metal são as indústrias de galvanoplastia, corantes e curtumes e o tratamento adequado destes efluentes industriais é de grande importância à preservação do meio ambiente. Métodos convencionais de tratamento destes resíduos apresentam-se caros e pouco eficientes, incentivando o estudo de processos alternativos que conjuguem baixo custo a uma alta remoção dos metais pesados em solução. O uso de algas marinhas em processo de bioissorção tem sido proposto por tratar-se de bioissorvente de grande potencial na recuperação destes efluentes industriais. No presente trabalho foram avaliadas a capacidade de remoção de Cr(VI) das espécies de algas marinhas *Sargassum* sp, *Ulva lactuca* e *Galaxaura* sp, através de ensaios experimentais em banho finito em que foram analisadas a influência de parâmetros operacionais tais como o pH, a temperatura e a concentração inicial do metal. O desenvolvimento da metodologia no procedimento experimental constituiu-se em uma etapa importante para o sucesso da obtenção dos resultados aqui apresentados. Inicialmente foram analisadas a influência dos parâmetros operacionais através de um planejamento fatorial 2<sup>3</sup>. Em seguida, ensaios de cinética de bioissorção mostraram que o processo é rápido e ocorre em até duas horas de contato entre a biomassa e a solução de metal. A partir dos ensaios de equilíbrio de bioissorção, observou-se que o pH igual a 2,0 e o tratamento ácido da biomassa favoreceram a remoção de Cr(VI), e na temperatura de 45°C apresentaram bons resultados de acordo com a espécie de alga marinha utilizada.

*Palavras chaves: cromo hexavalente, bioissorção, algas marinhas*

## ABSTRACT

Cr(VI) is more toxic than Cr(III) and in long exposures can cause since irritations of the mucous membranes to the formation of cancer. The main sources of this metal are the electroplating, coloring and tannings industries and the appropriate treatment of this industrial effluent is of great importance to the preservation of the environment. Conventional methods of treatment of this residue are expensive and little efficient, motivating the study of alternative processes that combine low cost and high removal of this heavy metals in solution. The use of seaweed has been proposed as a sorbent of great potential in the recovery of these industrial effluentes in biosorption processes. In the present work it was evaluated the capacity of removal of Cr(VI) of the species of seaweed *Sargassum* sp, *Ulva lactuca* and *Galaxaura* sp, through experimental tests that analyzed the influence of operational parameters such as the pH, the temperature and the initial concentration of the metal. The development of the experimental procedure constituted in an important step for the success of the obtaining of the results presented. Initially it was analyzed the influence of the operating parameters by a 2<sup>3</sup> factorial design. Also, tests of biosorption kinetics showed that the process is fast and happens before two hours of contact between the biomass and the metal solution. From the tests of biosorption equilibrium, it was observed that a pH 2,0 and the acid treatment of the biomass enhanced the removal of Cr(VI). Temperatures of 45°C presented good results depending the species of seaweed used.

*Key words: hexavalent chromium, biosorption, seaweed*

# ÍNDICE

Lista de Tabelas.....	xiv
Lista de Figuras.....	xvii
Nomenclatura .....	xxiii
<b>1 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 - Motivação à pesquisa.....	1
1.2 - Objetivo do trabalho.....	10
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>11</b>
2.1 – Resíduos sólidos industriais .....	12
2.2 – Classificação de resíduos sólidos industriais.....	14
2.2.1 – Classificação segundo normas da ABNT.....	14
2.2.1 – Classificação segundo EPA.....	17
2.3 – Metais pesados.....	22
2.4 – Cromo.....	32

2.5 – Tratamentos para remoção de cromo .....	55
2.6 – Biossorção.....	58
2.6.1 – Bioacumulação e Biossorção.....	59
2.7 – Biossorvente.....	61
2.7.1 – Algas marinhas.....	62
2.8 – Fenômeno da biossorção.....	66
2.9– Isotermas de biossorção.....	68
2.10 – Processo de biossorção.....	70
<b>3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>77</b>
3.1 – Materiais.....	78
3.2 – Equipamentos.....	79
3.3 – Metodologia experimental.....	80
3.3.1 – Preparação de biossorvente.....	80
3.3.2 – Cinética de secagem das algas marinhas.....	81
3.3.3 - Planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	82
3.3.4 – Cinética de biossorção.....	86
3.3.5 – Equilíbrio de biossorção.....	87
3.3.5.a – Influência do pH.....	87

3.3.5.b –Influência da protonação da biomassa.....	87
3.3.5.c – Influência da temperatura.....	88
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>89</b>
4.1 – Cinética de secagem das algas marinhas.....	89
4.2 – Planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	92
4.2.1 – Análise estatística dos resultados.....	101
4.3 - Cinética de biossorção de Cr(VI).....	107
4.3.1 – Influência do pH.....	107
4.3.2 – Cinética de biossorção de cromo hexavalente em <i>Sargassum</i> sp.....	110
4.3.3 – Cinética de biossorção de cromo hexavalente em <i>Ulva lactuca</i> .....	128
4.3.4 – Cinética de biossorção de cromo hexavalente em <i>Galaxaura</i> sp.....	139
4.4 – Equilíbrio de biossorção de Cr(VI).....	149
4.4.1 – Influência do pH na biossorção de Cr(VI).....	149
4.4.2 – Efeito da protonação da biomassa.....	163
4.4.3 – Influência da temperatura.....	168

<b>5 – CONCLUSÃO E SUGESTÕES.....</b>	<b>178</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>181</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>193</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>205</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Resíduos sólidos perigosos - não metais.....	19
Tabela 2.2 - Resíduos sólidos perigosos - metais pesados.....	20
Tabela 2.3 - Resíduos sólidos perigosos - compostos orgânicos.....	21
Tabela 2.4 - Principais poluentes de despejos industriais.....	23
Tabela 2.5 - Eficiência dos tratamentos dentro da própria fábrica.....	26
Tabela 2.6 – Compostos de cromo importantes por sua utilização industrial.....	51
Tabela 2.7 - Principais pigmentos constituintes de algumas classes de algas marinhas.....	63
Tabela 3.1 - Fatores e níveis a serem analisados com o planejamento fatorial $2^3$ .....	83
Tabela 3.2 – Matriz de planejamento fatorial $2^3$ para processo de bioissorção em <i>Ulva lactuca</i> .....	84
Tabela 4.1 - Resultados obtidos para estudo da bioissorção de Cr(VI) através do planejamento fatorial $2^3$ utilizando como bioissorvente a <i>Ulva lactuca</i> . Massa de bioissorvente = 1g; Volume de solução = 100mL.....	93
Tabela 4.3 - Estimativa dos efeitos para o processo de bioissorção de Cr(VI) em <i>Ulva lactuca</i> .....	102
Tabela 4.4 - Análise de Variância (ANOVA) dos ensaios de bioissorção de Cr(VI) em <i>Ulva lactuca</i> .....	105
Tabela 4.5 – Variação de pH com o tempo para ensaio de cinética de bioissorção - $Co=100$ mg/L; $T=25^{\circ}C$ .....	109

Tabela 4.7 – Cinética de Bioissorção para <i>Sargassum</i> sp protonada- $C_0=107,00$ mg Cr(VI)/L.....	112
Tabela 4.8 – Cinética de Bioissorção para <i>Sargassum</i> sp protonada – $C_0=249,83$ mg Cr(VI)/L.....	115
Tabela 4.9 – Cinética de Bioissorção para <i>Sargassum</i> sp protonada - $C_0=497,76$ mg/L.....	118
Tabela 4.10 – Cinética de Bioissorção para <i>Sargassum</i> sp protonada – $C_0=540,00$ mg Cr(VI)/L.....	122
Tabela 4.11 – Cinética de Bioissorção para <i>Sargassum</i> sp protonada – $C_0=799,10$ mg Cr(VI)/L.....	125
Tabela 4.12 – Cinética de bioissorção para <i>Ulva lactuca</i> : $T=25^\circ\text{C}$ ; massa=5g.....	130
Tabela 4.13 – Cinética de bioissorção para <i>Ulva lactuca</i> : $T=45^\circ\text{C}$ ; massa=5g.....	133
Tabela 4.14 – Cinética de bioissorção para <i>Ulva lactuca</i> : $T=45^\circ\text{C}$ ; massa=1g.....	136
Tabela 4.15 – Cinética de Bioissorção para <i>Galaxaura</i> sp $C_0=109,75$ mg Cr(VI)/L.....	140
Tabela 4.16 – Cinética de Bioissorção para <i>Galaxaura</i> sp $C_0=504,75$ mg Cr(VI)/L.....	143
Tabela 4.17 – Cinética de Bioissorção para <i>Galaxaura</i> sp $C_0=1300,80$ mg Cr(VI)/L.....	146
Tabela 4.18 – Estudo de pH para <i>Sargassum</i> sp protonada.....	154
Tabela 4.19 – Estudo de pH para <i>Ulva lactuca</i> .....	157
Tabela 4.20- Estudo de pH – Cromo hexavalente com controle de pH.....	160
Tabela 4.21 - Estudo de pH – Cromo hexavalente sem controle de pH.....	161
Tabela 4.22 – Equilíbrio de bioissorção: <i>Sargassum</i> sp natural e <i>Sargassum</i> sp protonada.....	165
Tabela 4.23 – Equilíbrio de bioissorção: <i>Ulva lactuca</i> natural e <i>Ulva lactuca</i> protonada .....	167
Tabela 4.24 - Isoterma de Equilíbrio de bioissorção para Cr (VI) Análises da influência da temperatura para a <i>Sargassum</i> sp protonada – $T=25^\circ\text{C}$ .....	170

Tabela 4.25 - Isoterma de Equilíbrio de bioissorção para Cr (VI) Análises da influência da temperatura para a <i>Sargassum</i> sp protonada – T=35°C.....	171
Tabela 4.26 - Isoterma de Equilíbrio de bioissorção para Cr (VI) Análises da influência da temperatura para a <i>Sargassum</i> sp protonada – T=45°C.....	172
Tabela 4.27 - Isoterma de Equilíbrio de bioissorção para Cr (VI) Análises da influência da temperatura para a <i>Ulva lactuca</i> protonada – T=25°C.....	174
Tabela 4.28 - Isoterma de Equilíbrio de bioissorção para Cr (VI) Análises da influência da temperatura para a <i>Ulva lactuca</i> protonada – T=35°C.....	175
Tabela 4.29 - Isoterma de Equilíbrio de bioissorção para Cr (VI) Análises da influência da temperatura para a <i>Ulva lactuca</i> protonada – T=45°C.....	176
Tabela A.1 - Preparação das soluções diluídas de Cr(VI), a partir da solução padrão.	195
Tabela A.2 - Tabela de diluições das amostras segundo Andrade (1997).....	198
Tabela A.3 - Tabela de diluições das amostras para análise de cromo total.....	204

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Processo de fabricação do couro.....	25
Figura 2.2 – Diagrama de potencial de redução para cromo.....	39
Figura 2.3 – Redução de Cr(VI) a Cr(III)- DMSO = Dimetilsulfóxido; EDTA=etilenodiaminotetraacético.....	42
Figura 2.4 – Diagrama de predominância para Cr(VI).....	43
Figura 2.5– Moléculas presentes nas longas cadeias que constituem os colóides das algas marinhas.....	64
Figura 2.6 – Grupos funcionais presentes em determinadas algas marinhas que funcionam como sítios ativos na remoção de metais pesados.....	66
Figura 2.7 – Isotermas de equilíbrio.....	69
Figura 2.8. - Diagrama de um processo de bioissorção em um tanque agitado em batelada.....	71
Figura 2.9 - Diagrama de um processo de bioissorção em um tanque contínuo.....	72
Figura 2.10. - Diagrama de um processo de bioissorção em colunas de leito fixo.....	73
Figura 3.1 – Sistema Experimental para processo de bioissorção de Cr(VI) em algas marinhas.....	85
Figura 4.1 - Cinética de secagem para as algas arribadas e <i>Ulva lactuca</i> .....	91
Figura 4.2 – Análise da interação da concentração inicial de Cr(VI) com o pH T=25°C – <i>Ulva lactuca</i> .....	94
Figura 4.3 – Análise bidimensional da interação da concentração inicial de Cr(VI) com o pH - T=25°C - <i>Ulva lactuca</i> .....	94
Figura 4.4 – Análise da interação da concentração inicial de Cr(VI) com o pH T=45°C – <i>Ulva lactuca</i> .....	95

Figura 4.5 – Análise bidimensional da interação da concentração inicial de Cr(VI) com o pH - T=45°C - <i>Ulva lactuca</i> .....	95
Figura 4.6 – Análise da interação da concentração inicial de Cr(VI) com a temperatura - pH=2 – <i>Ulva lactuca</i> .....	96
Figura 4.7 – Análise bidimensional da interação da concentração inicial de Cr(VI) com a temperatura - pH=2 – <i>Ulva lactuca</i> .....	97
Figura 4.8 – Análise da interação da concentração inicial de Cr(VI) com a temperatura - pH=10 - <i>Ulva lactuca</i> .....	97
Figura 4.9 – Análise bidimensional da interação da concentração inicial de Cr(VI) com a temperatura - pH=10 - <i>Ulva lactuca</i> .....	98
Figura 4.10 – Análise da interação do pH com a temperatura C <sub>o</sub> = 25 mg/L - <i>Ulva lactuca</i> .....	99
Figura 4.11 – Análise bidimensional da interação do pH com a temperatura C <sub>o</sub> = 25 mg/L - <i>Ulva lactuca</i> .....	99
Figura 4.12 – Análise da interação do pH com a temperatura C <sub>o</sub> = 400 mg/L - <i>Ulva lactuca</i> .....	100
Figura 4.13 – Análise bidimensional da interação do pH com a temperatura C <sub>o</sub> = 400 mg/L - <i>Ulva lactuca</i> .....	100
Figura 4.14 - Carta de efeitos padronizados para o processo de biossorção de Cr(VI) em <i>Ulva lactuca</i> .....	103
Figura 4.15 - Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados para o processo de biossorção de Cr(VI) em <i>Ulva lactuca</i> ...	105
Figura 4.16 – Variação de pH x tempo: (□) <i>Sargassum</i> sp protonada; (*) <i>Ulva lactuca</i> ; (▲) <i>Galaxaura</i> sp.....	109
Figura 4.17 – Cinética de biossorção: Concentração final (C <sub>f</sub> ) x tempo <i>Sargassum</i> sp protonada : pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 107 mg/L.....	113
Figura 4.18 – Cinética de biossorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo <i>Sargassum</i> sp protonada: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 107 mg/L.....	113

Figura 4.19 – Cinética de bioissorção: Capacidade de remoção(Q) x tempo <i>Sargassum</i> sp protonada: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 107 mg/L.....	114
Figura 4.20 – Cinética de bioissorção: Concentração final (C <sub>f</sub> ) x tempo <i>Sargassum</i> sp protonada : pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 249,83 mg/L.....	116
Figura 4.21 – Cinética de bioissorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo <i>Sargassum</i> sp protonada: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 249,83 mg/L.....	116
Figura 4.22 – Cinética de bioissorção: Capacidade de remoção(Q) x tempo <i>Sargassum</i> sp protonada: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 249,83 mg/L.....	117
Figura 4.23 – Cinética de bioissorção: Concentração final (C <sub>f</sub> ) x tempo <i>Sargassum</i> sp protonada : pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 497,76 mg/L.....	119
Figura 4.24 – Cinética de bioissorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo <i>Sargassum</i> sp protonada: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 497,76 mg/L.....	120
Figura 4.25 – Cinética de bioissorção: Capacidade de remoção(Q) x tempo <i>Sargassum</i> sp protonada: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 497,76 mg/L.....	120
Figura 4.26 – Cinética de bioissorção: Concentração final (C <sub>f</sub> ) x tempo <i>Sargassum</i> sp protonada : pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 540 mg/L.....	123
Figura 4.27 – Cinética de bioissorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo <i>Sargassum</i> sp protonada: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 540 mg/L.....	123
Figura 4.28 – Cinética de bioissorção: Capacidade de remoção(Q) x tempo <i>Sargassum</i> sp protonada: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 540 mg/L.....	124

Figura 4.29 – Cinética de bioissorção: Concentração final ( $C_f$ ) x tempo <i>Sargassum</i> sp protonada : pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; $C_o= 799,10$ mg/L.....	126
Figura 4.30 – Cinética de bioissorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo <i>Sargassum</i> sp protonada: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; $C_o= 799,10$ mg/L.....	126
Figura 4.31 – Cinética de bioissorção: Capacidade de remoção(Q) x tempo <i>Sargassum</i> sp protonada: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; $C_o= 799,10$ mg/L.....	127
Figura 4.32 – Cinética de bioissorção: Concentração final ( $C_f$ ) x tempo <i>Ulva lactuca</i> : pH=2,0; T=25°C; massa=5,0g; $C_o= 400$ mg/L.....	131
Figura 4.33 – Cinética de bioissorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo <i>Ulva lactuca</i> : pH=2,0; T=25°C; massa=5,0g; $C_o= 400$ mg/L.....	131
Figura 4.34 – Cinética de bioissorção: Capacidade de remoção(Q) x tempo <i>Ulva lactuca</i> : pH=2,0; T=25°C; massa=5,0g; $C_o= 400$ mg/L.....	132
Figura 4.35 – Cinética de bioissorção: Concentração final ( $C_f$ ) x tempo <i>Ulva lactuca</i> : pH=2,0; T=45°C; massa=5,0g; $C_o= 400$ mg/L.....	134
Figura 4.36 – Cinética de bioissorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo <i>Ulva lactuca</i> : pH=2,0; T=45°C; massa=5,0g; $C_o= 400$ mg/L.....	134
Figura 4.37 – Cinética de bioissorção: Capacidade de remoção(Q) x tempo <i>Ulva lactuca</i> : pH=2,0; T=45°C; massa=5,0g; $C_o= 400$ mg/L.....	135
Figura 4.38 – Cinética de bioissorção: Concentração final ( $C_f$ ) x tempo <i>Ulva lactuca</i> : pH=2,0; T=45°C; massa=5,0g; $C_o= 400$ mg/L.....	137
Figura 4.39 – Cinética de bioissorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo <i>Ulva lactuca</i> : pH=2,0; T=45°C; massa=5,0g; $C_o= 400$ mg/L.....	138
Figura 4.40 – Cinética de bioissorção: Capacidade de remoção(Q) x tempo <i>Ulva lactuca</i> : pH=2,0; T=45°C; massa=5,0g; $C_o= 400$ mg/L.....	138
Figura 4.41 – Cinética de bioissorção: Concentração final ( $C_f$ ) x tempo <i>Galaxaura</i> sp : pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; $C_o= 109,75$ mg/L.....	141

Figura 4.42 – Cinética de biossorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo	
<i>Galaxaura</i> sp: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 109,75 mg/L.....	142
Figura 4.43 – Cinética de biossorção: Capacidade de remoção(Q) x tempo	
<i>Galaxaura</i> sp: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 109,75 mg/L.....	142
Figura 4.44 – Cinética de biossorção: Concentração final (C <sub>f</sub> ) x tempo	
<i>Galaxaura</i> sp : pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 504,75 mg/L.....	144
Figura 4.45 – Cinética de biossorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo	
<i>Galaxaura</i> sp: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 504,75 mg/L.....	145
Figura 4.46 – Cinética de biossorção: Capacidade de remoção(Q) x tempo	
<i>Galaxaura</i> sp: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 504,75 mg/L.....	145
Figura 4.47 – Cinética de biossorção: Concentração final (C <sub>f</sub> ) x tempo	
<i>Galaxaura</i> sp: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 1300,80 mg/L.....	147
Figura 4.48 – Cinética de biossorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo	
<i>Galaxaura</i> sp: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 1300,80 mg/L.....	147
Figura 4.49 – Cinética de biossorção: Capacidade de remoção(Q) x tempo	
<i>Galaxaura</i> sp: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C <sub>o</sub> = 1300,80 mg/L.....	148
Figura 4.50 – Concentração de Cr(III) no equilíbrio - <i>Sargassum</i> sp protonada	
Estudo de pH - T=25°C; massa=0,15g.....	155
Figura 4.51 – Equilíbrio de Biossorção: Q x C <sub>f</sub> - Cromo hexavalente	
<i>Sargassum</i> sp protonada: T=25°C; massa=0,15g.....	155
Figura 4.52 - Relação entre Cr(VI)/Cr(III) para <i>Sargassum</i> sp protonada	
Estudo de pH.....	156
Figura 4.53– Concentração de Cr(III) no equilíbrio – <i>Ulva lactuca</i>	
Estudo de pH - T=25°C; massa=0,15g.....	158
Figura 4.54 – Equilíbrio de Biossorção: Q x C <sub>f</sub> - Cromo hexavalente	
<i>Ulva lactuca</i> : T=25°C; massa=0,15g.....	158
Figura 4.55 - Relação entre Cr(VI)/Cr(III) - <i>Ulva lactuca</i>	
Estudo de pH - T=25°C; massa=0,15g.....	159
Figura 4.56 – Equilíbrio de Biossorção: Q x C <sub>f</sub> - Cromo hexavalente	
<i>Galaxaura</i> sp – com controle de pH - T=25oC; massa=0,15g.....	162

Figura 4.57 – Equilíbrio de Biossorção: $Q \times C_f$ - Cromo hexavalente <i>Galaxaura</i> sp – sem controle de pH - T=25°C; massa=0,15g.....	162
Figura 4.58 – Equilíbrio de Biossorção: <i>Sargassum</i> sp pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g.....	166
Figura 4.59 – Equilíbrio de Biossorção: <i>Ulva lactuca</i> pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g.....	168
Figura 4.60 – Equilíbrio de Biossorção: Capacidade de remoção(Q) x $C_f$ <i>Sargassum</i> sp protonada: pH=2,0; massa=0,15g Influência da temperatura – Cr(VI) .....	173
Figura 4.61 – Equilíbrio de Biossorção: Capacidade de remoção(Q) x $C_f$ <i>Ulva lactuca</i> protonada: pH=2,0; massa=0,2g Influência da temperatura – Cr(VI) .....	176
Figura A.1 - Diluições para calibração de Espectrofotômetro de UV-visível.....	200
Figura A.2 - Curva de calibração do Espectrofotômetro de UV-visível.....	202
Figura B.1 - Representação do processo de absorção atômica (Beaty e Kerber, 1993).....	206
Figura B.2 - Representação esquemática de um espectrofotômetro de absorção atômica com duplo feixe (Beaty e Kerber, 1993).....	208

## NOMENCLATURA

$Q$  = Capacidade de remoção do metal (mg metal/g de biossorvente);

$V$  = Volume da solução de metal (L);

$C_o$  = Concentração inicial do metal em solução (mg/L);

$C_f$  = Concentração residual de metal na solução final (mg/L);

$M$  = Massa do biossorvente (g);

$b$  = Constante relacionada à energia de adsorção (L/mg);

$\ln K$  = Medida da capacidade do biossorvente;

$1/n$  = Intensidade da adsorção;

$T$  – Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )

$m_s$  = massa seca (g)

$m_u$  = massa úmida (g)

$MQ_R$  = média quadrática de regressão

$MQ_r$  = média quadrática de resíduos

$MQ_{FAI}$  = média quadrática da falta de ajuste

# *CAPÍTULO 1*

## **INTRODUÇÃO**

Este capítulo apresenta os principais aspectos da relação do Homem com o meio ambiente, apontando os pontos que motivaram a realização deste trabalho experimental, baseado na então necessidade de rever a sua postura mediante aos impactos ambientais causados pela crescente degradação dos recursos naturais. Ao final do capítulo, foi colocado o objetivo deste estudo.

### **1.1 - MOTIVAÇÃO À PESQUISA**

O crescente nível de degradação ambiental encontrado atualmente em diversos pontos do globo vem da consequência direta e indireta das atividades humanas, remetendo o Homem a rever seus valores e sua interação com o meio ambiente, conscientizando-se de que os recursos naturais não são infinitos e gerações futuras serão comprometidas caso medidas de proteção e prevenção não forem urgentemente adotadas, de forma a preservar a integridade dos recursos naturais que conservam a vida na biosfera.

A urbanização, a explosão demográfica, a má distribuição de renda, a pobreza e o intenso desenvolvimento tecnológico e científico tem contribuído e muito para um aumento da geração de poluentes, que em geral não estão sendo assimilados pela natureza, principalmente pela quantidade excessiva com que é emitido ao meio ambiente. Com base nisso, a comunidade científica tem alertado a sociedade de que as consequências do

lançamento ao meio ambiente de substâncias como defensivos agrícolas, resíduos industriais e domésticos tóxicos ou de alguma forma nocivos à saúde humana, são tão graves quanto a ameaça de uma guerra nuclear ou alguma catástrofe e que a melhor forma de impedi-las é evitar que esta situação ocorra, ou mesmo que tenha continuidade.

O desenvolvimento de uma nação, durante muito tempo foi associado ao crescimento econômico, cuja base era a exploração dos recursos naturais. Este tipo de paradigma levava a uma relação de domínio do Homem sobre a natureza, uma vez que a natureza era vista como uma inesgotável fonte de recursos naturais e possuidora de uma infinita capacidade de absorver os produtos e subprodutos gerados a partir das atividades humanas. Desse modo, os fatores limitantes para o desenvolvimento eram somente as variáveis econômicas, como o capital e o trabalho, e de forma alguma a degradação ambiental. Os problemas de escassez de recursos não renováveis e renováveis, quando discutidos, eram apontados como questões cujas soluções eram pertinentes à ciência e tecnologia. No entanto, a insustentabilidade deste tipo de paradigma, resultou em inúmeras discussões a respeito da base do então modelo de desenvolvimento de uma nação, o que levou a incorporação de uma nova variável social e política, além da econômica, levando a uma conceito atual e globalizado de desenvolvimento. Surgiu então a consciência de que as ações tomadas no presente não deveriam comprometer as habilidades e possibilidades de gerações futuras em atender às próprias necessidades, surgindo assim o conceito de desenvolvimento sustentável.

O impacto do setor industrial na deterioração ambiental é significativo, ainda que nos últimos 20 anos tenha diminuído esta degradação face aos problemas resultantes da disposição inadequada de resíduos, que levou à poluição das águas e contaminação do solos, afetando diretamente a saúde humana e o equilíbrio ambiental. Muitos países como EUA e Alemanha ainda hoje sofrem as consequências indesejadas de áreas com resíduos sólidos inadequadamente dispostos. Para reverter este quadro, muitos países industrializados concordaram com a necessidade de se criar ações preventivas para a gestão e o controle dos resíduos. A Primeira *“European Economic Community Directive on Toxic and Dangerous Waste”* foi aprovada em 1980. A OCDE ( Organização para a Cooperação e

o Desenvolvimento Econômico) aprovou a primeira “*Decision on the Export of Hazardous Waste from OCDE countries*”, em 1986. A “*Cairo Guideline and Principles for the Environmental Sound Management of Hazardous Waste*”, foi aprovada em 1987 pelo PNUMA ( Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente) [Lora, 1996]. Segundo dados da OCDE ( Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico) de 1992, o setor industrial lança ao meio ambiente cerca de 75% do lixo orgânico, e é responsável por 90% dos despejos tóxico na água [Maimon, 1995].

Iniciou-se então o estabelecimento de leis e normas dentro de uma política de proteção e preservação do meio ambiente, oferecendo instrumentos para a regulamentação de projetos econômicos e sociais, garantindo assim a manutenção dos recursos naturais e das áreas ameaçadas pelo crescimento econômico acelerado. Paralelo a esses esforços, surgiram ainda organizações informais, não vinculadas ao governo, com o principal objetivo de esclarecer sobre a ameaça do grande desequilíbrio ecológico e fiscalizar o cumprimento das leis e normas vigentes. Em vista disso, muitas empresas passaram a considerar a variável ecológica em seus planejamentos estratégicos, conscientes de que o consumidor atual está atento aos efeitos prejudiciais de um produto com forte potencial poluidor.

Na década de 80 surge então o conceito de desenvolvimento sustentável, com a publicação do documento “Estratégias de Conservação Mundial”, elaborado pela União Internacional das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA). Dessa forma, as agências governamentais começaram a sentir a pressão frente às questões ambientais e iniciaram a adoção de medidas de planejamento como o Estudo de Impacto Ambiental, uma ferramenta atual importante no gerenciamento ambiental. Em 1986, foi regulamentada pelo CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) a adoção de Avaliações de Impacto Ambiental (AIA), onde tornava obrigatório que qualquer projeto ou empreendimento modificador do meio ambiente seja acompanhado de um estudo detalhado dos possíveis impactos a ele associado, em todas as fases desde o projeto até a implantação. Outras ferramentas de gestão ambiental foram incorporadas, tais como auditoria ambiental, principalmente em indústrias química e petroquímica, e a análise de ciclo de vida do

produto, que busca identificar e minimizar as fases ambientalmente críticas, desde a sua fabricação até a disposição final da matéria prima e energia associadas ao produto. Nesta mesma década, em 1987 surgiu um dos mais importantes documentos sobre as mudanças necessárias a sustentabilidade social, econômica e ambiental do planeta, o Relatório de Brundtland, num pedido urgente da Assembleia Geral das Nações Unidas à Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento. Este documento aponta as crises globais, a relação entre a deterioração ambiental e os países desenvolvidos e em desenvolvimento, a questão do aumento demográfico, da fome, da manutenção das espécies e ecossistema, a escassez dos recursos não renováveis, entre outros itens importantes para o desenvolvimento sustentável. Os mais recentes documentos destinados a avaliar e discutir a problemática ambiental foram institucionalizados no Rio de Janeiro em 1992, durante a segunda Conferência Mundial sobre Meio Ambiente (ECO-92), onde mais de 100 países identificaram a necessidade da criação de normas internacionais de gestão ambiental e discutiram a necessidade de uma ação multidimensional, envolvendo economia, ecologia, política e sociedade simultaneamente. Assim foram criadas a Agenda 21 e a Declaração do Rio, com objetivos de preparar a sociedade para enfrentar os problemas ambientais do próximo milênio (Maia e Stech, 1992). Nesta conferência, discutiu-se a necessidade de criação de normas internacionais de gestão ambiental, e então o Comitê Técnico da ISO (International Organization for Standardization) iniciou os trabalhos para a criação das normas ISO 14000 sobre gestão e auditoria ambiental, para vigorar a partir de 1996.

O gerenciamento de resíduos é definido como sendo o controle sistemático da geração, coleta, segregação, estocagem, transporte, processamento, tratamento, recuperação e disposição de resíduos (Maia, 1992). As principais diretrizes para o gerenciamento ambiental estão embasadas na política de proteção ambiental e propõe:

- Adoção de tecnologias limpas, com o objetivo de eliminar e/ou minimizar a geração de resíduos e demanda de recursos naturais, bem como reduzir a quantidade de resíduos lançadas ao meio ambiente;

- Implantação de processos de reciclagem dos resíduos gerados nas indústrias, integrando-os a um ciclo econômico;
- Otimização das operações de coleta, segregação, manuseio, transporte e estocagem dos resíduos;
- Adoção do armazenamento dos resíduos, levando em conta as normas técnicas existentes, como solução temporária, ou então em casos onde não há tecnologias de tratamento adequadas;
- Otimização da disposição final, através do tratamento dos resíduos, para redução de volume e de sua periculosidade;
- Busca de soluções para recuperação das áreas, depósitos e locais onde ocorreu contaminação por manuseio inadequado de resíduos e acidentes;
- Implantação de programas de auto-monitoramento das áreas e depósito de resíduos e aterros industriais.

A política ambiental brasileira é dividida por quatro fases principais: (i) a administração de recursos naturais, que data do período inicial da industrialização no Brasil (meados de 1934) e conta com a criação de órgãos setoriais vinculados ao governo, para o desenvolvimento da pesca, das atividades florestais, da água e da eletricidade e da exploração de recursos minerais, com base nas quais foi estruturada a atual gerência de recursos naturais no Brasil. (ii) o controle da poluição industrial, inspirada na Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente em Estocolmo (1972), foi marcada pela criação da Secretaria Especial de Meio Ambiente (SEMA) em 1973, com a função de preservar o meio ambiente através do uso racional dos recursos naturais. No entanto, este órgão apresentou uma grande defasagem entre suas atribuições e seus feitos, por problemas de ordem técnica e orçamentária, num período marcado por uma política de crescimento econômico acelerado, tornando limitada a atuação eficaz das políticas ambientais, que se restringiram na busca de soluções a curto prazo para o controle da poluição industrial e não

na discussão sobre o modelo de industrialização e tecnologias utilizadas; (iii) de planejamento territorial, que caracterizou a estratégia adotada durante os anos 70, e introduziu o conceito de área crítica de poluição; (iv) política nacional de meio ambiente, fase esta que se iniciou com a criação em 1983 da lei da Política Nacional de Meio Ambiente e contou com a criação de órgãos federais como o CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente, encarregado de formular as políticas ambientais e o SISNAMA (Sistema Nacional de Meio Ambiente), que atua a nível federal, estadual e municipal em programas de gestão da qualidade ambiental.

Define-se como tratamento de resíduos sólidos qualquer processo que altere as características, a composição ou as propriedades do resíduo, tornando-o menos impactante a sua disposição final no solo ou simplesmente levando-o a destruição. Os processos de tratamento, na maioria da vezes, são constituídos por uma sequência de operações unitárias químicas, físicas ou biológicas e podem ser classificados como tecnologias destrutivas ou tecnologias de remoção. Podem, portanto, envolver uma ou mais das seguintes formas de processamento:

- converter os constituintes agressivos em formas menos perigosas ou insolúveis;
- destruir quimicamente os produtos nocivos;
- separar do resíduo de processo os elementos indesejáveis, com a consequente redução do volume de resíduos a ser disposto.

Processos industriais geram uma grande variedade de poluentes que frequentemente são difíceis e caros de tratar e possuem características que variam de uma indústria a outra.

Atualmente, existem cerca de 30 processos de tratamento de resíduos sólidos industriais, que podem ser agrupados em três classes principais:

- Processos de tratamento físicos;

- Processos de tratamento químicos;
- Processos de tratamento biológicos.

Dentre os processos existentes, pode-se destacar alguns dos mais utilizados, exemplificando as classes de tratamento de resíduos sólidos existentes: incineração, como processo de destruição (tratamento químico); encapsulamento, útil para a disposição de resíduos em aterros (tratamento físico) e os “landfarming”, viável principalmente para degradação de borras oleosas de fundos de tanques de armazenamento de derivados de petróleo (tratamento biológico).

A deposição de metais pesados no solo e em ambientes aquáticos é um fenômeno crescente relacionado aos processos industriais, cuja produção tem aumentado de forma significativa para atender a grande demanda atualmente exigida. Esses compostos metálicos são facilmente incorporados a determinados ecossistemas, seja por meio de microorganismos, seja por frações orgânicas e inorgânicas do solo ou sedimentos, e essa incorporação varia de acordo com a concentração do metal no ecossistema. Os metais contaminantes tem a característica de ser remobilizada, recuperando o potencial tóxico e tendem a permanecer indefinidamente no ecossistema, circulando e acumulando-se através de cadeias alimentares representando assim uma séria ameaça ao meio ambiente e à saúde aos seres vivos. Esta ameaça torna necessário minimizar os efeitos destrutivos da dispersão destes compostos no meio ambiente através do tratamento de efluentes industriais ricos em metais pesados, procurando ou imobilizar o potencial nocivo dos elementos constituintes, ou removê-los para uma possível reutilização como matéria-prima em setores industriais apropriados, ou ainda destruí-los. (Volesky e Holan, 1995).

Dentre os processos utilizados para remoção de metais pesados de efluentes industriais, incluem a neutralização, precipitação química, troca iônica com solvente orgânicos, carvão ativado e tecnologias sofisticadas por meio de membranas. A principal desvantagem destes processos está no alto custo de instalação e operação, não justificando

os resultados parcialmente eficientes que vem apresentando. Face a isso, muitos estudos acerca de alternativas que viabilizem o processo de remoção de metais pesados de efluentes industriais tem sido enfatizados. Uma das tecnologias mais recentemente estudadas, e que apresenta-se muito atrativa pelos bons resultados experimentais que vem obtendo, trata da remoção através da biossorção dos compostos metálicos em biomateriais, com a vantagem ainda de combinar um custo menor (US\$ 0,07/ kg de biomassa seca) com uma boa eficiência de remoção e também por mostrar-se menos agressivo ao meio ambiente (Costa et. al., 1995).

Este processo biotecnológico baseia-se no potencial de captação de metais apresentado por organismos biológicos, através de sua complexa estrutura polissacarídea. O esquema básico do processo de remoção consiste num processo contínuo de adsorção em colunas de extração, utilizando como adsorvente a biomassa. O número de colunas é específico de cada resíduo a ser tratado, ou seja, do grau de afinidade dos compostos metálicos com a estrutura da biomassa e da concentração destes compostos no afluente.

A implementação de uma nova tecnologia requer sempre uma avaliação de competitividade técnica e econômica do processo, para determinar sua viabilidade de instalação. No caso da utilização de biomassa como adsorvente de metais pesados, deve-se prestar atenção ao seguintes itens, que podem definir se o processo apresenta viabilidade econômica e técnica para ser implantada:

- biomassa com capacidade de acumulação elevada na ordem de 70 a 100 mg metal/biomassa seca;
- biossorção e dessorção devem ser rápidas e eficientes;
- a biomassa deve ter um custo baixo;
- a biomassa deve ser reutilizável;
- agente deve ser adaptável a diferentes configurações de reatores;

- separação do metal captado deve ser fácil e barata;

Há uma grande variedade de material biológico de composições estruturais distintas (fungos, bactérias, organismos aquáticos, etc.) sendo utilizadas na biosorção de metais pesados. O potencial de remoção de metais destes materiais era conhecido a tempos, sendo muito comum o seu uso como indicador de poluição de águas. Pelo baixo custo e abundância, a biomassa algácea marinha tem sido muito estudada, além de permitir uma boa operacionalização dos sistemas contínuos e apresentar uma boa performance em tratamento de grandes volumes de resíduos. As algas marinhas mais estudadas são as clorofíceas (algas verdes), rodofíceas (algas vermelhas) e feofícias (algas marrons), sendo que entre elas, as algas marrons apresentam maior eficiência de remoção, principalmente para metais como o cádmio e chumbo.

Em países desenvolvidos, esta tecnologia já está sendo incorporada a processos industriais, como é o caso da Companhia Americana Advanced Minerals Technologies Inc., com tecnologia de recuperação de metais pesados e tratamento de efluentes denominada AMT-BIOCLAIM™. Esta tecnologia baseia-se na utilização de grânulos de biomassa seca como recheio de uma coluna de extração contínua de metais. Apresenta remoção de chumbo de até 601 mg/g. A EPA, por sua vez, desenvolveu o AlgaSORB®, um produto natural com alta afinidade para metais pesados. Com o mesmo propósito, A US Bureau of Mines desenvolveu o BIO-FIX (Costa et. al., 1995).

## **1.2 – OBJETIVO DO TRABALHO**

Com base no exposto, o objetivo principal deste trabalho experimental é apresentar dados experimentais que comprovem o potencial de uso das algas marinhas como bioissorvente alternativo para tratamentos de cromo hexavalente através de um processo relativamente novo, denominado bioissorção. O estudo em questão salienta essencialmente o comportamento de algas marinhas coletadas no litoral de São Paulo, dada a sua proximidade das principais indústrias de galvanoplastia da região de Campinas, cujo efluentes são ricos em cromo hexavalente. Foram avaliados três (3) gêneros principais de algas marinhas, as algas marinhas pardas, verdes e vermelhas, analisando a eficiência de cada uma delas na remoção de cromo hexavalente em solução. Alguns parâmetros operacionais tais como pH, temperatura e concentração inicial; foram analisados através de curvas de equilíbrio de bioissorção e de cinética de bioissorção.

## *CAPÍTULO 2*

# **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Este capítulo tem por finalidade apresentar uma revisão bibliográfica sobre os principais tópicos a serem abordados no estudo do processo de bioabsorção de cromo hexavalente em algas marinhas. Inicialmente apresenta-se uma definição de resíduos sólidos e as formas de classificação destes resíduos sólidos, segundo a ABNT e a EPA. Em seguida, introduz as características básicas sobre os metais pesados, expondo seus efeitos nocivos e suas principais ocorrências, explicitando ainda as razões pela escolha do metal pesado cromo como objeto de estudo. O tópico subsequente apresenta os aspectos mais relevantes do cromo, em especial o cromo hexavalente, bem como sua ocorrência, sua toxicidade, sua utilização, dentre outros itens. Alguns tratamentos convencionais, utilizados no tratamento deste elemento presente em efluentes industriais, são citados. E finalmente, é apresentado o processo de bioabsorção como método alternativo de tratamento de metais pesados, em especial, a bioabsorção utilizando algas marinhas como bioabsorvente. Um item foi reservado nesta parte da revisão, para expor aspectos relevantes sobre a alga marinha. O capítulo encerra referenciando alguns trabalhos já realizados na área de bioabsorção e os resultados obtidos por estes autores, para diversos metais pesados, principalmente para o cromo hexavalente.

## 2.1 - RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS

**Resíduos Sólidos Industriais:** “são todos os resíduos no estado sólido ou semi-sólido, resultantes das atividades industriais, ficando incluídos nesta definição os lodos provenientes dos sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos, cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível (*Norma ABNT NBR 10.004 - Resíduos sólidos e sua revisão - PN 1:603.06-008 “Resíduos Sólidos - Classificação”*)”

A principal fonte geradora destes resíduos são os processos industriais, atividade crescente frente ao grande avanço tecnológico e alto crescimento demográfico, e cujo impacto sobre o meio ambiente é sentido através da visível deterioração da natureza e dos recursos não renováveis. Este aumento de produção industrial, somado a um trato inadequado dos produtos e subprodutos gerados, tendem a produzir inúmeros inconvenientes à população e à natureza envolvidas direta e indiretamente nos ciclos de produção e consumo. O destino mais provável destes resíduos são o *ar*, através de vapores e gases tóxicos liberados durante os processos naturais de decomposição e também pelos processos industriais, principalmente os processos geradores de energia via queima de combustíveis fósseis; o *solo*, onde são assimilados compostos nele aterrados ou mesmo dispostos sem um acondicionamento adequado; e finalmente a *água*, através da contaminação de lençóis freáticos com elementos tóxicos e não biodegradáveis presentes principalmente em resíduos sólidos industriais dispostos inadequadamente no solo e absorvidos pela ação de chuvas, ou mesmo pelo acúmulo destes elementos no solo durante longos períodos.

Em muitos processos industriais, a água pode ser utilizada tanto como a matéria-prima que adicionada junto a outras substâncias criam um produto acabado, ou pode ser

utilizada ainda como meio de transporte, agente de limpeza em sistemas de refrigeração (Braile e Cavalcanti, 1993).

Na indústria química, que na maioria das vezes gera poluentes extremamente perigosos, a água é a matéria-prima mais usada na manufatura de mais de 150 produtos importantes, sendo que o ar vem em segundo lugar (Braile e Cavalcanti, 1993).

Em 1970, segundo a EPA (*Environmental Protection Agency - EUA*), cerca de 32,6% ou 1/3 de todos os cursos de água americanos estavam poluídos, apontando como principais poluidores as minas, representando cerca de 60% da poluição total. Os despejos agrícolas representavam 2% e as águas residuárias industriais, 9%. Os esgotos municipais vinham logo em seguida com aproximadamente 8% , sendo este valor difícil de se avaliar uma vez que muitas indústrias despejam seus efluentes industriais na rede municipal de esgotos. As características do efluente industrial e as concentrações de seus constituintes variam de acordo com o tipo de indústria, tendo que se levar em conta o modo de processo e os métodos empregados para controle dos despejos (Braile e Cavalcanti, 1993).

A problemática em torno das questões relacionadas aos resíduos sólidos é mais intensa em regiões com maiores concentrações de indústrias e portanto, maior concentração populacional. Pode-se citar, neste caso, o exemplo da cidade de São Paulo, que somente no ano de 1989 gerou cerca de 4,4 milhões de toneladas de resíduos sólidos industriais, dos quais 380 mil toneladas seriam de resíduos denominados perigosos (Rocca, 1993). Na maioria dos casos, estes resíduos são manuseados, transportados, tratados e dispostos de forma inadequada.

Segundo a EPA, há uma estimativa de que em 1983, foram gerados nos EUA, cerca de 7,9 bilhões de galões de efluentes contendo metais pesados, 4,7 bilhões de galões de cianetos e 0,8 bilhões de galões de efluentes reativos contendo cianetos (Grosse, 1986).

Face aos efeitos negativos da geração de resíduos sólidos e sua disposição sem tratamento prévio adequado, tornou-se necessário criar políticas e leis competentes através das quais serão definidas estratégias que previnam, minimizem ou mesmo eliminem o seu

potencial nocivo. Em alguns países adota-se o “princípio de responsabilidade do gerador” associado a todas as etapas de manuseio do resíduo, desde sua origem até sua disposição final e segura. Há ainda leis que regulamentam a estocagem de resíduos, a adoção de tecnologias de remoção e minimização dos resíduos e a instalação de aterros para disposição do resíduo. A política ambiental, na maioria dos países, tem sua esfera de ação vinculada ao governo federal, e é manuseada através de instituições e conselhos por ele criados, com funções específicas quanto às estratégias adotadas.

## **2.2 - CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS**

A classificação dos resíduos sólidos industriais em diferentes categorias é consequência direta da necessidade de caracterização destes resíduos quanto ao seu potencial de periculosidade, investigando sua origem, sua composição qualitativa e quantitativa e os principais efeitos e danos que podem causar ao bem estar humano e ao meio ambiente em geral. Uma vez caracterizado e classificado o resíduo sólido, é possível então definir estratégias que permitem eliminar seu potencial nocivo durante todo o processo de manuseio, acondicionamento, armazenagem, coleta, transporte, tratamento até uma disposição final e segura. Estas estratégias envolvem decisões técnicas e econômicas fundamentadas na classificação dos resíduos sólidos.

### **2.2.1 - Classificação segundo as Normas da ABNT**

No Brasil, a classificação destes resíduos é padronizada através de um conjunto de normas proposto pela ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, e cujos critérios de classificação baseiam-se em características físicas e químicas, propriedades infecto-contagiosas e na identificação de contaminantes presentes na composição dos resíduos

sólidos. Em 1987, foram publicadas as normas da série NBR 10.000, definindo um padrão de classificação e os procedimentos para verificação das características do material sólido:

- NBR 10.004 - “Resíduos Sólidos: classificação”
- NBR 10.005 - “Lixiviação de Resíduos - Procedimentos”
- NBR 10.006 - “Solubilização de Resíduos - Procedimentos”
- NBR 10.007 - “Amostragem de Resíduos - Procedimentos”

De acordo com esta série de normas, o resíduo sólido pode ser classificado de acordo com seu potencial de periculosidade em: Classe I, perigosos; Classe III, inertes e Classe II, não inertes. Essa classificação é obtida após a análise de periculosidade realizada pelos ensaios de lixiviação e pelas características inertes ou não do resíduo, conhecida através da técnica de Solubilização. A amostragem correta do material a ser lixiviado e solubilizado também é padronizada, pois uma amostragem incorreta, ou seja, mal planejada ou ainda com um número reduzido de amostras pode incorrer em resultados duvidosos, independente da sofisticação da técnica de análise utilizada.

A periculosidade do resíduo é atestada quando uma das seguintes características, definidas pela ABNT, são encontradas: inflamabilidade, corrosividade, toxicidade e patogenicidade e reatividade.

Os resíduos domiciliares e aqueles gerados em tratamentos de esgotos domésticos não se incluem nestas definições.

A classificação instituída pela norma NBR 10.004 classifica então os resíduos sólidos de acordo com sua periculosidade, avaliada segundo os critérios descritos acima, em três grupos principais:

**Classe I - Resíduos perigosos**

São resíduos sólidos, ou mistura de resíduos sólidos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar riscos à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou de incidência de doenças, ou apresentarem efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

**Classe II - Resíduo não-inerte**

Resíduo sólido ou mistura de resíduos sólidos que não se enquadrem na Classe I ou na Classe III.

**Classe III - Resíduo inerte**

Resíduo sólido ou mistura de resíduos sólidos que, submetidos ao teste de solubilidade, não apresentam nenhum de seus constituintes solubilizados, em concentrações superiores aos padrões definidos na listagem 8 da ABNT.

Os resíduos radioativos são de competência exclusiva da Comissão Nacional de Energia Nuclear e constituem outra classe de resíduos, que não é objeto das normas da ABNT.

### **2.2.2 - Classificação segundo a EPA (Grosse, 1986)**

A EPA - Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental), é uma agência ambiental americana, não governamental, e responsável pela proteção e preservação ambiental através da definição de padrões americanos de qualidade do ar e limite de geração de resíduos perigosos, padrões estes seguidos por agências ambientais de diversos outros países. As principais características a serem consideradas e que classificam um resíduo sólido como perigoso são:

- **Potencial de Ignição:** ou seja, líquidos com ponto de fulgor menor que 60°C; não-líquidos que provocam incêndios por atrito, reação química espontânea, etc. Gases comprimidos inflamáveis.
- **Potencial de Corrosão:** resíduos aquosos com pH menor que 3,0 ou então maior que 12,5. Resíduos líquidos capazes de corroer aço a uma taxa maior que 0,25 in/ano.
- **Reatividade:** substâncias que apresentam reação violenta quando misturadas com água, ou então que formam misturas potencialmente explosivas quando misturadas a água. Substâncias que gerem gases tóxicos em condições ácidas. Fácil detonação ou reação explosiva quando expostos ao calor ou pressão.
- **Características de Toxicidade:** a toxicidade pode ser atestada segundo os procedimentos de lixiviação e solubilização.

Os resíduos perigosos, Classe I segundo as normas da ABNT, são classificados pela EPA, segundo as seguintes categorias (Grosse, 1986):

- **D** - Resíduos cuja periculosidade resulta de características próprias que lhe conferem uma periculosidade particular, como por exemplo a toxidez;

- **F** - Resíduos de fontes desconhecidas, ou não especificadas;
- **K** - Resíduos de origem específica;
- **P** - Resíduos com constituintes intensamente perigosos;
- **U** - Resíduos com constituintes tóxicos;

Nos Estados Unidos, segundo pesquisa realizada pela EPA, a maioria dos resíduos perigosos (metais e cianetos) gerados são do tipo D , ou seja metais tóxicos, e do tipo F, que inclui resíduos de processos de tratamento de metais e resíduos de eletro galvanização (Grosse, 1986).

A EPA conta com um Escritório de Resíduos Sólidos (OSW) responsável pela publicação de regulamentações a respeito da identificação de resíduos sólidos perigosos, com procedimentos desenvolvidos para o manuseio, transporte, armazenamento e disposição destes resíduos. Possui também uma relação de métodos adequados aos tratamentos requeridos por estes resíduos.

A seguir estão listados nas tabelas 2.1, 2.2 e 2.3, alguns dos principais resíduos sólidos nocivos, os processos de onde originam e seus efeitos mais significativos (Tchobanoglous et al., 1993).

**Tabela 2.1 - Resíduos sólidos perigosos - não metais (Tchobanoglous et al., 1993)**

<b>Nome</b>	<b>Fórmula ou símbolo</b>	<b>Onde é encontrado</b>	<b>Efeito</b>
Arsênio	As	Aditivo para metais	Cancerígeno e mutagênico
Selênio	Se	Placas xerográficas, câmeras de TV, fotocélulas, cores magnéticas de computador, baterias solares, cerâmicos (corante de vidros), aço e cobre, agentes de vulcanização, catalisadores	Irritações nasais e nas mucosas

**Tabela 2.2 - Resíduos sólidos perigosos - metais pesados (Tchobanoglous et al., 1993)**

<b>Nome</b>	<b>Fórmula ou símbolo</b>	<b>Onde é encontrado</b>	<b>Efeito</b>
Bário	Ba	Lubrificante para ânodos de tubos de raio-x	Inflamável a temperatura ambiente. Aumenta a pressão sanguínea
Cádmio	Cd	Sistemas anti-incêndios, fósforo da tela de TV, pigmentos de cerâmicos, fungicidas, fotografias e litografias, células fotoelétricas.	Inflamável, tóxico por inalação de vapor ou fumaça
Cromo	Cr	Usado como elemento ligante de ligas metálicas, anticorrosivo para plásticos, pigmentos inorgânicos	Cancerígeno e corrosivo, causa irritações na pele
Chumbo	Pb	Baterias, aditivo de gasolina, pigmento de tinta, soldas	Tóxico por ingestão ou inalação de vapor ou fumaça
Mercúrio	Hg	amalgamas, catalisadores, aparatos elétricos	Altamente tóxico quando absorvido pela pele ou inalação de vapor
Prata	Ag	Nitrato de prata, brometo de prata, reagentes para fotografia, espelhos, células solares, amalgamas dentários	Metal tóxico

**Tabela 2.3 - Resíduos sólidos perigosos - compostos orgânicos (Tchobanoglous et al., 1993)**

Nome	Fórmula ou símbolo	Onde é encontrado	Efeito
Benzeno	$C_6H_6$	Matéria-prima para produção de dodecilbenzeno (detergentes), ciclohexano (nylon), fenóis e anilina	Cancerígeno, altamente tóxico e inflamável
Etilbenzeno	$C_6H_5C_2H_5$	Intermediário na produção de estireno	Tóxico por ingestão, inalação e absorção pela pele
Tolueno	$C_6H_6CH_3$	Gasolina para aviação, matéria-prima para benzeno, fenóis, solvente para tintas, colas e resinas. Resinas poliuretanas e detergentes	Cancerígeno, altamente tóxico por ingestão, inalação ou absorção pela pele. Produto inflamável
Clorobenzeno	$C_6H_5Cl$	Pesticidas	Moderadamente inflamável. Tóxico por inalação
Diclorometano	$CH_2Cl_2$	Removedores de tintas, solventes, agente de desidratação	Narcótico, tóxico e cancerígeno
Tetracloroetano	$CCl_2CCl_2$	Vermífugo, agente desidratante, matéria-prima de fluocarbonos	Irritante para olhos e pele

Atualmente, dentre as substâncias citadas, os poluentes industriais que mais preocupam são os orgânicos, especialmente os sintéticos, e os **metais pesados**, cujo nível

de poluição vem crescendo muito atualmente, principalmente a partir da Segunda Guerra Mundial, com a expansão das atividades industriais e os setores de manufatura básica (Braile e Cavalcanti, 1993).

### **2.3 - METAIS PESADOS**

A principal característica destes elementos é a tendência em acumular-se no ecossistema através de sua fácil assimilação na cadeia alimentar dos seres vivos. Geralmente são dispostos no solo e nas águas na forma solubilizada, associados com elementos orgânicos na forma de complexos organo-metálicos, e na forma de colóides e suspensões, como precipitados. Quando a concentração destes metais pesados, lançadas ao meio ambiente por inúmeros processos industriais, é maior que os níveis determinados pelos órgãos competentes, inicia-se um processo de degradação dos recursos naturais, tendo por consequência sérios prejuízos ao bem estar dos seres vivos em geral e à saúde humana.

Diferentes tipos de metais pesados em solução frequentemente estão associados a efluentes de muitas atividades industriais, principalmente o setor de manufatura primária. O efluente gerado contém basicamente poluentes insolúveis e contaminantes minerais, que na maioria dos casos são tratados mecanicamente, sendo que os metais e os contaminantes tóxicos são tratados quimicamente, ou então por métodos físico-químicos (Volesky, 1990).

A escolha e a aplicação do método e tratamento relevante e mais apropriado é função não somente do tipo de efluente e seu volume, mas também do teor de resíduos sólidos valiosos, da toxicidade dos elementos, da possibilidade de transporte ao local de tratamento, entre outros. Deve-se levar em conta ainda aspectos relacionados ao modo de operação, a reutilização, a disposição e as leis e regulamentos existentes para o caso (Volesky, 1990).

Os metais pesados de maior ocorrência em despejos industriais encontram-se listados na tabela 2.4 (Braile e Cavalcanti, 1993).

**Tabela 2.4 - Principais poluentes de despejos industriais (Braile e Cavalcanti, 1993)**

<b>METAIS PESADOS</b>	<b>ORIGEM DOS DESPEJOS</b>	<b>EFEITOS</b>
Arsênico	Atividades de Mineração Produção de herbicidas e pesticidas; Lavagem de solos	Dose fatal: 130 mg/L Carcinogênico (câncer de pele e fígado). Efeito cumulativo
Bário	Mordente em tinturaria Manufatura de tintas, operações de curtimento Tratamento de metais Mineração	Dose fatal: 550-600mg/L Aumento da pressão sanguínea; constrição dos vasos. Não tem efeito cumulativo Limite em água: 1 mg/L
Cádmio	Galvanoplastia	Irritações gastrointestinais e intoxicações agudas
Cromo (hexavalente)	Decapagem de metais, galvanização, curtumes, tintas, explosivos, papéis, águas de refrigeração, mordente, tinturaria em indústrias têxteis, fotografia, cerâmica.	Dose tóxica: 0,5 mg/L Não tem efeito cumulativo Carcinogênico, Mutagênico

METAIS PESADOS	ORIGEM DOS DESPEJOS	EFEITOS
Cobre	Galvanoplastia do alumínio, tintas indelévels Tinturas têxteis, impressões fotográficas, inseticidas Curtimento, tintura, galvanoplastia	Em excesso – Mal de Wilson (depósito de Cu no cérebro, pâncreas, pele e miocárdio)
Chumbo	Impressoras, tinturarias e fabricação de outros sais de chumbo Fósforos, explosivos. mordente Pigmentos, baterias, litografia	Altamente cumulativo Intoxicação causa Saturnismo
Mercúrio	Fabricação de monômeros Explosivos	Mutagênico Destruição de tecidos neurais
Níquel (cloreto)	Galvanoplastia e tinta invisível	Carcinogênico
Níquel (sulfato amoniacal)	Banhos de galvanoplastia Galvanização	
Níquel (nitrate)		

A seguir são descritos processos industriais geradores mais significativos de efluentes contendo metais pesados:

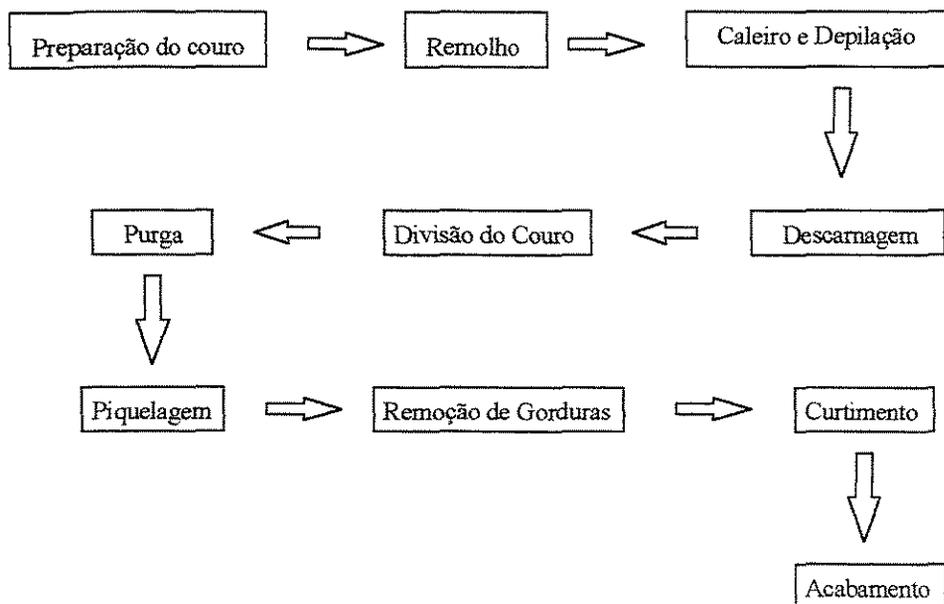
### Curtumes

O Brasil tem uma produção de couro cru de aproximadamente 200.000 toneladas por ano, das quais 10% são exportadas, principalmente para a Itália, Holanda e Alemanha, a um valor estimado de 15 milhões de dólares. O restante da produção é curtido e transforma-

se em um produto caro em termos de concorrência internacional. Ainda assim, o Brasil exportou em 1968 cerca de 3.000 toneladas, principalmente para solas de sapato.

Em 1967 haviam 545 curtumes no país: nove (9) na região Norte, 47 na região Nordeste, 155 na região Leste e 334 no Sul.

O processo de fabricação segue o esquema apresentado pela figura 2.1.



**Figura 2.1 – Processo de fabricação do couro**

O curtimento é a fase onde as fibras da pele são transformadas em produto não perecível, ou seja, o couro. Embora haja muitos reagentes utilizáveis no curtimento, apenas cinco são empregados com expressão: tanino vegetal e tanino sintético, cromo, sais de alumínio e zircônio.

O curtimento ao cromo vem sendo utilizado desde o começo do século na produção de couros leves (napa, vaqueta). A principal vantagem está na redução do tempo de curtimento, que reduz em um dia, além de produzir um couro mais resistente ao calor e ao desgaste. Aqui neste processo, o couro é produzido em um banho de sulfato básico de

chromo. O couro absorve sais de chromo na proporção de 3 a 7% de seu peso, sendo esta operação realizada no banho de piquelagem, adicionando-se sais de chromo (sulfato) com um mínimo de 1,5 % e um máximo de 5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

O processo mais usual de recuperação de chromo dos despejos de curtumes baseia-se na reação do chromo do efluente com carbonato de sódio mais vapor e reação com o cal.

A tabela 2.5 apresenta os tipos de tratamento utilizados em curtumes e a porcentagem do chromo trivalente removido através destes tratamentos.

**Tabela 2.5 - Eficiência dos tratamentos dentro da própria fábrica (Braile e Cavalcanti (1993))**

Unidade de tratamento	Porcentagem de remoção : Cromo trivalente
Gradeamento	0
Tanques de homogeneização	5 - 10
Sedimentação	5 - 30
Tratamento químico	14 - 50
Lagoas de estabilização	10 - 20
Filtros biológicos	25 - 75
Lodos ativados	75

### Acabamento de Metais

A galvanotécnica é o método de revestimento, por processos químicos e eletrolíticos, de superfícies metálicas com outras superfícies metálicas, com a finalidade de criar uma camada protetora contra a ação da corrosão, ou mesmo um aumento da espessura e da dureza de determinados materiais, ou ainda para o embelezamento da superfície. Quase

todo o serviço galvanotécnico se processa em tanques onde as peças são imersas em banhos que podem ser ácidos, alcalinos ou neutros, sendo eles específicos para a necessidade de cada material. Estes banhos, na maioria das vezes são encontrados prontos, com fórmulas patenteadas, ou então são preparados nas próprias indústrias. Existem dois tipos básicos de banhos: o simples, onde as peças são imersas no tanque durante um certo tempo; e o banho eletrolítico, cujos tanques são equipados com barras de cobre e latão e a deposição do metal se dá pela aderência do metal que se desprende do ânodo, atravessando o banho.

Entre os principais metais pesados utilizados no revestimento de outros metais pode-se citar o cádmio, níquel, cromo, zinco, prata, cobre, estanho.

Os banhos usualmente utilizados são para dar acabamento e proteção aos metais são:

- **Banhos de cromo** - há dois tipos de banhos de cromo, segundo a sua finalidade: para engrossar peças, revestir ferramentas com uma camada dura (cromo duro) e para finalidade decorativa. O banho de cromo normalmente tem dois ingredientes: anidro crômico e ácido sulfúrico;
- **Banhos de níquel** - utilizados na proteção ou embelezamento de peças de automóveis, utensílios domésticos, etc. Todos são ácidos, podendo ser foscos ou brilhantes. Os foscos contêm sulfato de níquel, cloreto de amônia e ácido básico em concentrações diversas, enquanto os brilhantes levam cloreto de zinco em vez de cloreto de amônia.
- **Banhos de zinco** - os mais comuns são os banhos de zinco a cianeto simples ou brilhantes. Os ingredientes são cianeto de zinco, óxido de zinco, cianeto de sódio, hidróxido de sódio e carbonato de sódio.

Os resíduos líquidos das seções de eletrodeposição são encontrados nos seguintes pontos do processo:

- extravasores dos tanques de preparação e lavagem das superfícies metálicas;
- extravasores dos tanques de lavagem das peças retiradas dos banhos eletrolíticos ácidos e alcalinos;
- descarga de fundo dos tanques para renovação completa dos banhos eletrolíticos, após semanas e meses de utilização;
- respingos entre os tanques, pela transferência de objetos de uma unidade para outra;
- vazamentos de tanques e outras canalizações;

Os resíduos líquidos encontrados nestes pontos são prejudiciais por conterem:

- presença de **metais tóxicos**, especialmente cromo hexavalente, cádmio entre outros;
- presença de ânions tóxicos, especialmente cianetos, sulfuretos e fluoretos;
- acidez e/ou alcalinidade pronunciadas.

Para tratamento, os resíduos de galvanoplastia podem ser classificados em quatro grupos:

- despejos ácidos contendo cromo;
- despejos ácidos isentos de cromo, contendo outros metais: cobre, zinco, cádmio, níquel;
- despejos alcalinos contendo cianetos;
- despejos alcalinos isentos de cianetos, contendo outros ânions: sulfuretos, hidróxidos, ortofosfatos, silicatos;

Sendo que:

- **Despejos ácidos**: soluções de ácido sulfúrico, nítrico, clorídrico e fluorídrico e de seus sais. Ex. - despejos de decapagem.
- **Despejos alcalinos**: sais de sódio, zinco e potássio, de hidróxidos de sódio e potássio, de emulsionantes orgânicos e de detergentes sintéticos.

O teor de cromo hexavalente está situado, frequentemente, entre 50 e 500 mg/l, podendo chegar a 1 ou 2 g/l. Outros metais podem ser encontrados nas seguintes composições:

Cromo trivalente:.....30 a 60 mg/l

Cobre.....12 a 300 mg/l

Ferro.....2 a 20 mg/l

Níquel.....0 a 25 mg/l

Zinco.....0 a 80 mg/l

### **Indústria de corantes minerais**

A coloração de materiais sintéticos e materiais de construções, bem como a produção de revestimentos coloridos e preventivos de corrosão são baseados no uso de pigmentos, cuja composição principal consiste na presença de óxidos, sulfetos e cromatos de metais e misturas de metais.

Uma grande variedade de pigmentos tais como óxidos de titânio, ferro marrom, cromo limão, vermelho molibdênio, cromo ocre, zinco cromato e existem ainda outras misturas de pigmentos com níquel, antimônio, cobalto, titânio, cromo, alumínio, etc.

O efluente destes processos contém metais pesados, em concentrações nas seguintes faixas:

Cádmio.....0,07 a 1 mg/l

Cromo hexavalente .....~ 0,5 mg/l

Cromo total.....0,5 a 1 mg/l

Chumbo.....0,5 a 1,3 mg/l

Zinco.....0,5 a 5 mg/l

Ferro..... 0,5 a 30 mg/l

Os efluentes que contêm metais pesados a partir da produção de pigmentos inorgânicos são comumente tratados por processos mecânico - químicos.

### **Indústria de metais não - ferrosos**

Na Alemanha, estes processos incluem algumas minas, plantas metalúrgicas para produção de metais leves e metais pesados como: zinco cobre, chumbo e alumínio, plantas de produtos semi-acabados, etc. Em geral, todos os componentes e compostos presentes nestas indústrias encontram-se também nos efluentes. O nível máximo de concentração de metais varia de acordo com os diferentes tipos de resíduos e de acordo com a planta de origem. Em geral, contém as seguintes características:

Cádmio.....0,01 a 1 mg/l

Mercúrio.....0,005 a 0,1 mg/l

Alumínio.....3 mg/l

Arsênico.....	0,1mg/l
Chumbo.....	0,5 a 2 mg/l
Cromo hexavalente.....	0,5 mg/l
Cromo total.....	2,0 mg/l
Cobalto.....	1,0 mg/l
Ferro.....	3 a 10 mg/l
Cobre.....	2,0 mg/l
Níquel.....	3,0 mg/l
Zinco.....	3 a 5 mg/l

### **Laboratórios Fotográficos Industriais**

Os efluentes de laboratórios industriais contêm principalmente prata, sendo rara a ocorrência de cádmio e cromo. O resíduo líquido contendo prata, a partir de soluções fotográficas, é extremamente valioso e portanto há o interesse em sua recuperação. O limite de descarga é de 0,1 a 2,0 mg/l de prata.

### **Processos de Impressão**

Seu efluente contêm principalmente zinco, cobre, ferro e cromo. São tratados através da precipitação de seus hidróxidos. O cromo (VI) é inicialmente convertido para cromo(III).

Pelo exposto, pode-se observar que o cromo é matéria prima presente em todos os processos industriais descritos, constando de forma significativa em seus respectivos efluentes. No entanto, observou-se que uma quantidade relevante deste metal pesado é encontrado também em efluentes de processos de geração de energia, cujo cromo não participa como matéria prima. Sua presença nestes efluentes está associada à lavagem de tubulações, caldeiras e equipamentos que receberam banhos de cromo como proteção contra processos corrosivos. Com base nisso, o tratamento deste metal pesado em particular tem despertado grande interesse, dada a sua grande ocorrência em despejos industriais e ao seu caráter altamente tóxico e prejudicial à saúde humana.

## 2.4 - CROMO

### Perspectivas históricas

Existem poucas evidências de que o metal cromo era conhecido pelos ancestrais. Sabe-se apenas que medievais e artistas renascentistas usaram muitos minerais amarelos e alaranjados que foram chamados de *ocres* e *giallulimum* (Thompson, 1956), sem quaisquer certeza da existência de compostos de cromo em sua formulação.

Em 1766, o professor de química de St. Petersburg Johann Gotlab Lehmann, analisou e descreveu um novo mineral de cor vermelho alaranjado, proveniente de minas de ouro da Sibéria, posteriormente descrito como sendo a crocoita.

Em 1794, o químico francês Nicolas-Louis Vanquelin e Macquart observaram que o mineral crocoita continha óxido de chumbo, ferro e alumínio e uma grande fração de oxigênio (cerca de 38%). Três anos mais tarde, em 1797, Vanquelin provou que o chumbo estava ligado ao ácido crômico. No mesmo ano, Vanquelin isolou o metal cromo aquecendo a mistura de ácido crômico e carbono e o novo metal recebeu o nome de cromo, do grego *chroma*, que significa cor, dada a variedade de cores apresentada pelos seus compostos.

Em 1798, Martin Heinrich Klaproth isolou também o novo metal, dissolvendo o minério vermelho da Sibéria em HCl, precipitando cloreto de chumbo e saturando o líquido sobrenadante com carbonato de sódio. Neste mesmo ano, Klaproth e Lowits, químico alemão, isolaram o metal a partir do minério cromita proveniente dos Urais do Norte. Desde então a cromita transformou-se na única fonte comercial de cromo (Nriagu e Nieboer, 1988).

Assim, em 1804 descobriram que o cromato de chumbo misturado a alumina produzia um pigmento verde, bastante resistente à luz e à atmosfera, tornando assim os sais de cromo altamente populares como corantes em pinturas à óleo e água, porcelanas e vidros.

Vanquelin mostrou ainda que o cromo é o material que confere cor às esmeraldas e rubis. Em meados de 1808, Berzelius, químico sueco, determinou os vários graus de oxidação do cromo, observando que o trióxido de cromo contém duas vezes mais átomos de oxigênio que o óxido verde. Em 1812 começou a ser comercializado o cromo vermelho, fervendo-se o cromato com chumbo. Em 1816, Kurtz começou a fabricar cromo amarelo e outras químicas do cromo.

A Rússia era a principal fonte de minério cromita até descobrirem reservas perto de Baltimore em 1811. Outras fontes, como na Pensilvânia e em Virgínia também foram descobertas. Em 1848 foram descobertos depósitos na Turquia, e na sequência, em Cuba, Grécia, Brasil, África do Sul, Zimbabuwe, Filipinas, Madagascar.

Mesmo após a descoberta destas fontes, a produção comercial só se tornou possível décadas depois. A primeira tentativa de sucesso ocorreu em 1821 quando Berthier produziu cromo metálico pela redução de óxidos de metais com carbono. Em 1848, Junot seguiu a sugestão de Becquerel em usar cromo para processos eletrolíticos, e obteve então a patente do recobrimento de metais com cromo, principalmente recobrimento de artefatos de ferro. Durante os 70 anos subsequentes, muitas tentativas foram feitas em relação a eletrodeposição do cromo, usando uma variedade de compostos sob diferentes condições

químico-físicas, a partir de diversos banhos, mas nenhum deles desenvolveu um processo eficiente e comercialmente viável.

Fumy, em 1857 reduziu o cloreto de cromo com vapor de sódio. Tentativas anteriores produziram metais impuros (ligas) e a obtenção de cromo puro teve que esperar o desenvolvimento de processos de reação aluminotérmicas, levadas à escala industrial em 1895 por Goldschmidt. O processo Thermit produz cromo com 97-99% do metal. O processo de redução-silicone em forno elétrico foi desenvolvido em 1906 e é usado até hoje (Di Iglia, 1997).

O cromo era muito utilizado para tingimento em indústrias têxteis, através da combinação de sais de metais com mordentes. No entanto, foi substituído por corantes à base de petróleo, que não precisam de mordentes. Atualmente o cromo é usado nestes processos somente para processos de oxidação e no tratamento final dos corantes. Ao mesmo tempo, o uso do cromo e seus compostos como mordentes para fixar corantes sintéticos aumentou sensivelmente.

O cromo desempenhou um papel importante nas primeiras sínteses de corantes coloridos e outros agentes de interesse comercial. Corantes como o vermelho Turquia foram descobertos em meados de 1820. Em 1877 a síntese de pigmentos marrons tiveram o cromo em sua composição.

Assim, desde a sua descoberta, compostos de cromo foram empregados basicamente em processos de tingimento de têxteis e curtimento de couro. O uso do cromo como material refratário em revestimentos de fornos foi adotado a partir do século XIX. A importância metalúrgica deste metal foi reconhecida por volta de 1910 a 1915 e desde então seu consumo tem crescido consideravelmente. Assim, os três principais usos industriais do cromo são em processos metalúrgicos, como material refratário e como matéria prima química em processos (Moore e Ramamoorthy, 1984).

A cromita de grau metalúrgico tem sido utilizada na produção de ligas de ferro, onde a presença do cromo aumenta a sua resistência à corrosão e oxidação, além de

aumentar a capacidade de aumentar a resistência da liga a altas temperaturas. Estas ligas de ferro-cromo são altamente utilizadas na produção de aço inoxidável e aços resistentes a altas temperaturas, presentes em ambientes corrosivos, em processos petroquímicos, como peças de turbinas e fornos, em instrumentos cortantes ou objetos de decoração, ferramentas mecânicas, entre outros. Já a cromita com propriedades refratárias tem sido utilizada na fabricação de tijolos ou blocos refratários, almofariz, entre outros. Os blocos refratários de cromita são utilizados na câmaras de aquecimento das indústrias de vidro e para recobrir fornos, tornando-os resistentes ao ataque químico. A maioria dos compostos químicos de cromo são obtidos a partir do dicromato de sódio puro, proveniente da cromita de grau químico. Estes compostos são utilizados como pigmentos, mordentes, corantes em indústrias têxteis, como agentes de curtimento em indústrias de couro e finalmente em galvanoplastia. Compostos de cromo são utilizados ainda como oxidantes e catalizadores na produção da sacarina, no branqueamento e purificação de óleos, gorduras e também como agentes para aumentar a impermeabilidade de colas, tintas e géis (Moore e Ramamoorthy, 1984).

Atualmente, compostos de cromo são usados também nas indústrias para síntese de sacarina, ácido benzóico, antraquinona, cânfora e fibras sintéticas.

O metal cromo é produzido em larga escala e muito utilizado em ligas com ferro e com metais não ferrosos, e principalmente em revestimentos obtidos por eletrodeposição (Lee, 1999). Atualmente, é muito utilizado para endurecimento de aços; manufatura de aço inoxidável e várias outras ligas metálicas; como mordente pela indústria têxtil; para fabricação de tijolos de fundição pela indústria e refratários, dado o seu alto ponto de fusão e expansão térmica moderada; em pequenas quantidades pode ser encontrado em pigmentos, tintas, borrachas, fitas magnéticas, madeiras tratadas, catalizadores automobilísticos, tonner para impressão (Agency for toxic substance and disease registry, 1993). Traços de cromo foram detectados na enzimas usadas na formulação de detergentes, contribuindo para a presença de cromo em efluentes domésticos (Forstner e Wittmann, 1983).

### Propriedades gerais do Cromo

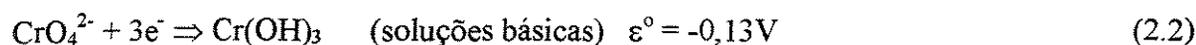
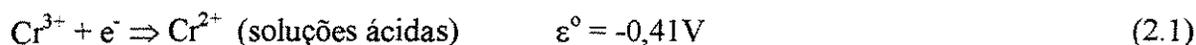
O cromo é o vigésimo primeiro elemento mais abundante na crosta terrestre, em peso, quase tão abundante quanto o cloro (Lee, 1999).

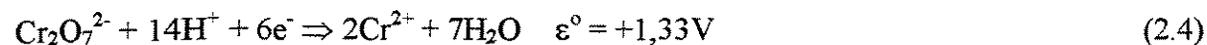
Trata-se de um metal branco, duro e brilhantado, com ponto de fusão a 1860°C. Muitos agentes corrosivos tornam o metal passivo e portanto quimicamente inerte, a baixas temperaturas, pois o metal é revestido por uma camada superficial de óxido. Por isso o cromo é muito utilizado em processos de galvanoplastia, como material a ser depositado sobre o ferro e outros metais para evitar a corrosão. O cromo dissolve-se em HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mas é passivado por HNO<sub>3</sub> ou água régia (Lee, 1999; Moore e Ramamoorthy, 1984).

Possui número atômico 24, massa atômica 51,996 g e é o primeiro metal de transição do grupo VIB na tabela periódica, com configuração eletrônica 3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup> (Agency for Toxic Substance and Disease Registry, 1993). Como estes elétrons não diferem significativamente em seus potenciais de ionização, o metal pode apresentar vários estados de oxidação (Dellien, 1976).

O cromo apresenta uma grande variação em seus números de oxidação, dos quais os mais comuns são: 0,+2,+3 e +6. O estado de oxidação mais estável é o cromo (III), um bom agente redutor. Soluções de sais de cromo (II), azuis, são rapidamente oxidadas pelo ar para cromo (III) somente estão presentes em soluções na ausência de oxigênio (Felcman,--)

As espécies de cromo (VI) são bons agentes oxidantes e existem somente como oxo-espécies. Um íon comum é o CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (cromato), amarelo, cuja soluções básicas são oxidantes fracos mas em meio ácido ele se dimeriza para formar o íon dicromato Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, laranja, que é um oxidante poderoso.





Os estados de oxidação menos formais (-2 a 0) são encontrados principalmente em carbonilas e compostos organometálicos. O hexacarbonilacromo,  $\text{Cr(CO)}_6$  é um sólido branco, que é estável no ar e insolúvel em água. Os estados de oxidação mais estáveis do cromo são +2,+3 e +6. O cromo (II) é um forte agente redutor em soluções aquosas e não é estável em sistemas aeróbicos, uma vez que é rapidamente oxidado a cromo (III) quando em contato com o ar. Assim, o cromo (III) e o cromo (VI) são os estados de oxidação mais encontrados na natureza.

### Cromo hexavalente – Cr (VI)

O cromo (VI) existe apenas como espécies oxo e em soluções aquosas, o cromo hexavalente sofre reações de hidrólise, formando espécies neutras tais como o  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , ou aniônicas como  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , através das seguintes reações de equilíbrio (Mascioli, 1990) descritas pelas equações (2.5), (2.6), (2.7) e (2.8):

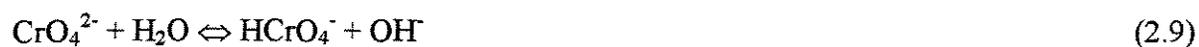


Os cromatos e dicromatos podem ser subdivididos e, três categorias arbitrárias, em função de sua solubilidade relativa. No primeiro grupo, designado como ligeiramente solúvel a insolúvel incluem-se os cromatos de zinco, chumbo, bário e estrôncio. No segundo grupo, de solubilidade intermediária, incluem-se o cromato de cálcio e o dicromato de potássio. Os cromatos de sódio e potássio, juntamente com os dicromatos de sódio e cálcio encontram-se na terceira classe, destinada aos compostos altamente solúveis (Cotton e Wilkinson, 1988; Shupack, 1991).

O comprimento das ligações Cr-O é de 1,66Å para os cromatos e 1,63 Å nos dicromatos. Na ponte Cr-O-Cr do dicromato, o comprimento de ligação é de 1,79 Å, e o ângulo é de 126°.

O comportamento termodinâmico do Cr(VI) em solução aquosa é resultado da existência de várias reações químicas, onde o equilíbrio é função da concentração total de Cr(VI) e do pH da solução.

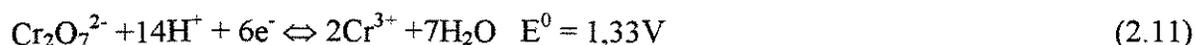
A dissolução de sais de cromo solúveis em água conferem à solução um caráter ácido ou básico, a depender da natureza do sal envolvido. Assim, têm-se que soluções aquosas de cromato são essencialmente básicas, conforme ilustra o equilíbrio da reação (2.9) (Cotton e Wilkinson, 1988):



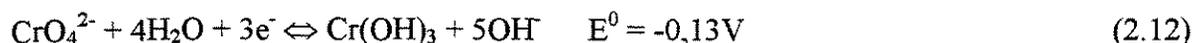
Em contrapartida, soluções aquosas de dicromato são ácidas, de acordo com a reação (2.10) (Cotton e Wilkinson, 1988):



O dicromato de potássio é um agente oxidante comum em análises químicas e o óxido de Cr(VI) é um reagente muito utilizado na oxidação de compostos, tanto orgânicos quanto inorgânicos (Cotton e Wilkinson, 1988; Nieboer e Jusys, 1988). Embora o Cr(VI) seja relativamente estável, seu alto potencial de redução indica que ele é um oxidante forte e se reduz em meio ácido, na presença de doadores de elétrons tais como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{HSO}_3^-$  e moléculas orgânicas com grupos oxidáveis tais como alcanos, alquenos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, entre outros, conforme a reação (2,11) (Lingane,, 1966; Nieboer e Jusys, 1988; Cotton e Wilkinson, 1988; Beattie e Haight, 1972):



Em meio básico, este poder oxidante é reduzido segundo a equação (2.12):



A variedade de espécies de Cr(VI) em solução ácida, as espécies instáveis de Cr(VI) e de Cr(IV), e a formação de uma grande variedade de complexos de Cr(III) contribuem para a formação de sistemas altamente complexos.

A figura 2.2 mostra o diagrama de potencial de redução para o cromo (Nriagu e Nieboer, 1988).

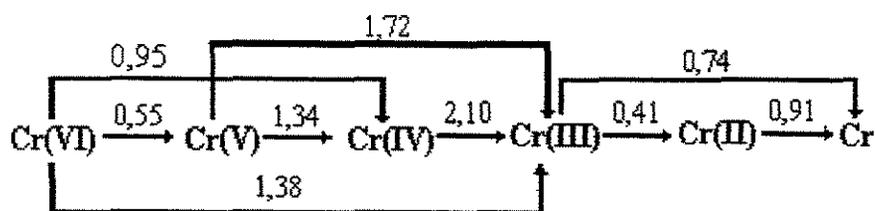


Figura 2.2 - Diagrama de potencial de redução para o cromo (Nriagu e Nieboer, 1988)

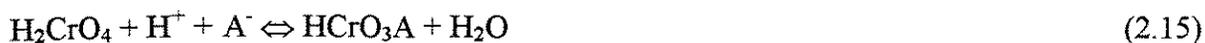
De acordo com considerações termodinâmicas, os valores positivos dos potenciais de eletrodo padrão da figura 2.2,  $E^0$ , indicam que a forma reduzida é favorecida, enquanto os valores negativos de  $E^0$  apresentam uma situação onde a espécie oxidada é relativamente mais estável. Assim, conforme apresentado no diagrama, a espécie Cr(III) é a forma mais estável do cromo em solução, uma vez que transformá-lo em estados de oxidação mais altos ou mais baixos requer um ganho de energia considerável. O valor negativo de  $E^0$  para o par Cr(III)-Cr(II) significa que Cr(II) é um agente redutor poderoso, ou seja, facilmente doa elétrons e transforma-se em Cr(III), justificando sua pequena ocorrência em soluções.

Em soluções ácidas, a redução de Cr(VI) está associada ao consumo de íons  $H^+$ , deslocando a reação (2.11) da esquerda para a direita.

Na redução de Cr(VI) para Cr(III), conforme mostra a equação (2.13), a mudança no estado de oxidação em três (3) unidades, ou seja, contrasta com a mudança de um único elétron para muitos outros elementos químicos, em particular os complexos de metais de transição, onde ocorre a reação (2.14) (Rivera, 1997):



No estudo da oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos por Cr(VI) em meio aquoso ácido, têm-se que os compostos de Cr(VI) são considerados como aceitadores de hidrogênio, atacando o substrato como um eletrófilo. A protonação destes compostos de Cr(VI) tem sido considerada como fonte de oxidação destes substratos, pois acrescenta a atividade oxidativa do metal e a formação do complexo entre o Cr(VI) e o substrato, conforme a reação (2.15) (Cotton e Wilkinson, 1988; Beattie e Haight, 1972):



Sendo que A representa o substrato.

A redução de Cr(VI) para Cr(III) segundo Beattie e Haight (1972), pode ocorrer através de inúmeros mecanismos, que dependem basicamente da natureza do agente redutor e das condições da reação. Os resultados de inúmeros estudos estão de acordo com as seguintes hipóteses a respeito dos estados de oxidação do cromo em soluções ácidas (Rivera, 1997):

- As espécies de Cr(VI) são derivadas do íon tetraédrico  $\text{CrO}_4^{2-}$ , cuja forma ácida forma facilmente ésteres em solução ácida;
- As espécies de Cr(III) são octaédricas e inertes à substituição.

A figura 2.3 apresenta um esquema de redução do Cr(VI) com os substratos que acredita-se serem responsáveis pelas interconversões entre os estados de oxidação.

Estudos realizados por Mishra e Symons (1962, 1963) sobre a interação de cromatos e dicromatos em ácido sulfúrico 100%, indicaram que o Cr(VI) é instável nestas condições, formando complexos que decompõe dando estados de oxidação inferiores do cromo. Soluções de cromato em ácido sulfúrico 100% decompõe-se lentamente, à temperatura ambiente, com liberação de oxigênio e formação de cromo trivalente. Assim, para Mishra e Symons (1962, 1963), as espécies de Cr(VI) presentes em solução contendo 100% de ácido sulfúrico encontram-se na forma dos compostos  $\text{O}_2\text{Cr}(\text{OH})(\text{OSO}_3\text{H})$  e  $\text{O}_2\text{Cr}(\text{OSO}_3\text{H})_2$ , além do ácido crômico,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Rivera (1997) realizou um extensivo estudo sobre a instabilidade de soluções ácidas de Cr(VI), concluindo que, sob determinadas condições, um sistema analítico pode ser afetado pela falta de conhecimento do comportamento redox de soluções aquosas de Cr(VI), principalmente se o sistema analítico envolver a caracterização de cromo em seus estados mais estáveis, Cr(VI) e Cr(III).

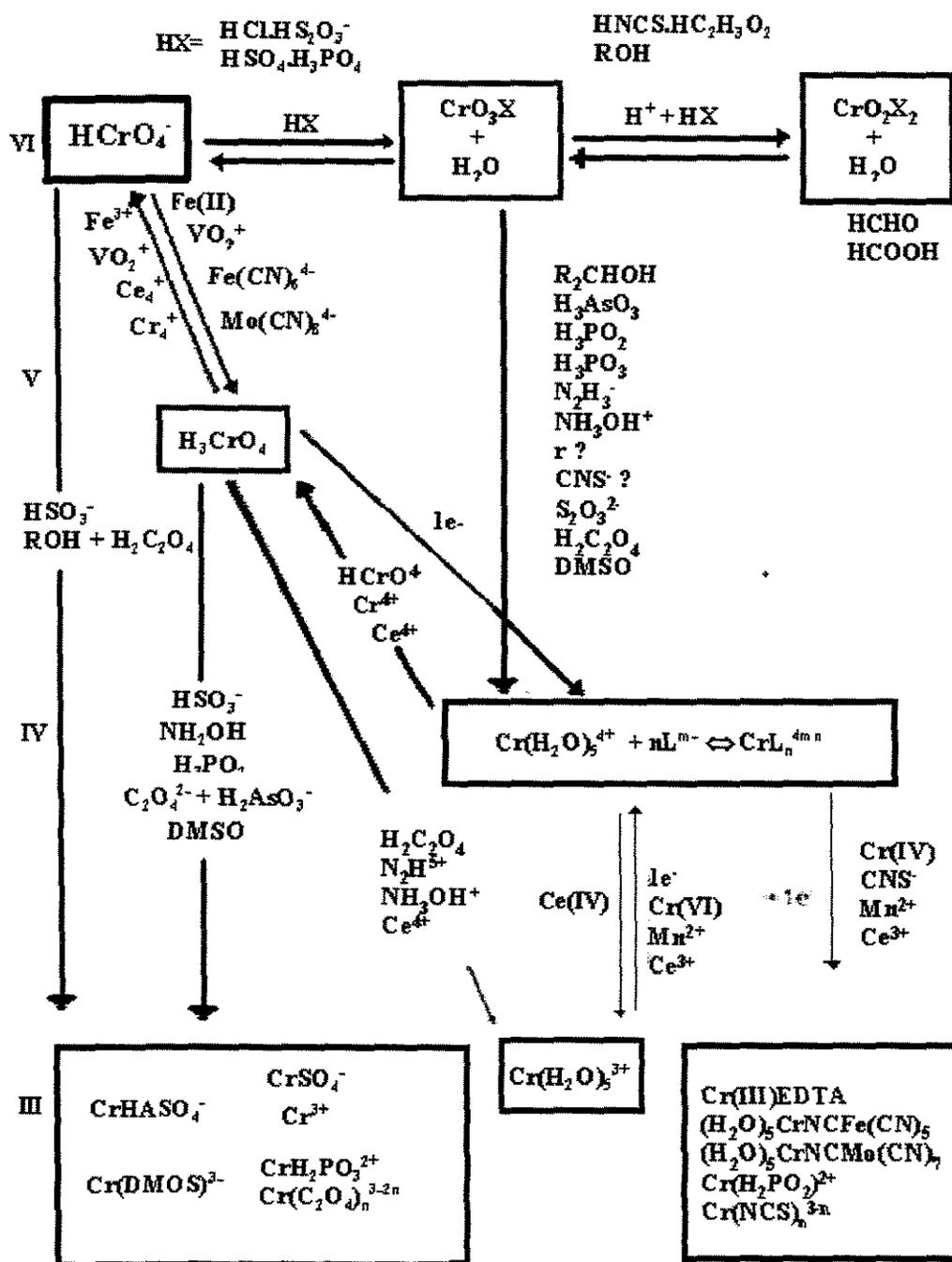
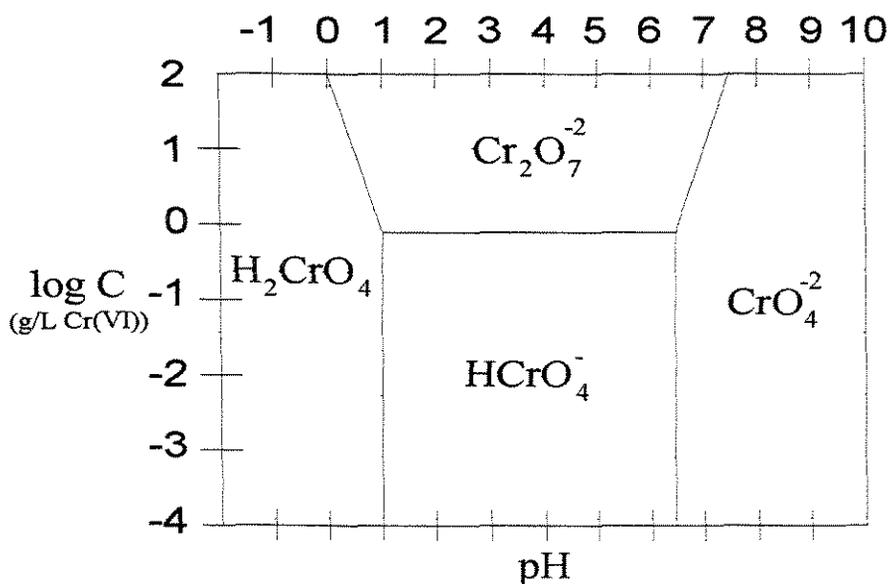


Figura 2.3 – Redução de Cr(VI) a Cr(III)- DMSO = Dimetilsulfóxido; EDTA= etilenodiaminotetraacético

Estas reações governam a distribuição das espécies de cromo hexavalente em solução, em função da concentração de Cr(VI), da força iônica, da temperatura, do pH e dos íons presentes em solução. Com base nisso, autores como Baes e Mesmer (1976), Kondratenko e Sherstyuk (1986) e Tong e Li (1986), forneceram um diagrama das espécies predominantes deste elemento em função do pH e da concentração de Cr(VI), utilizando dados de constantes de equilíbrio e de força iônica.

Para Sengupta e Clifford (1986), os íons Cr(VI) estão presentes em fase aquosa em diferentes formas iônicas, dependendo da concentração total de Cr(VI) e do pH: em soluções básicas, acima de pH 7,0 há predominância dos íons cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) tetraédricos, de coloração amarela. Abaixo deste valor de pH, íons bicromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ) e dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), este último de coloração alaranjada, encontram-se em equilíbrio. Um diagrama de predominância das espécies cromato, conforme apresentado na figura 2.4, foi então construída por Sengupta e Clifford (1986).



**Figura 2.4 – Diagrama de predominância para o Cr(VI) (Sengupta e Clifford, 1986)**

Compostos de cromo (VI) são fortemente oxidantes sob condições ácidas (pH=0), como mostra a equação (2.16).



De acordo com a equação (2.17) compostos de cromo (VI) são menos oxidantes sob condições básicas (pH=14), onde existem na forma de cromatos



Sob condições fisiológicas (pH=7.4), o potencial redox para as meia reações (2.11) e (2.12) são +0.34 e +0.52, respectivamente, sugerindo que o cromo (VI) poderia ser um bom agente oxidante. Contudo, recentes estudos indicam que reações de redox são mais controladas cineticamente que termodinamicamente a pH =7.4.

A forma hexavalente de cromo parece ser bastante estável na água, provavelmente por causa da pequena quantidade de agentes redutores. O cromo (III) está associado à matéria particulada o que sugere que as partículas orgânicas possam reduzir e se ligar ao elemento, deixando o cromo (VI) remanescente na solução.

A pele reduz cromo (VI) e fixa o elemento na forma trivalente e os redutores mais prováveis são a metionina, cisteína, cistina, ácido láctico, hemoglobina e globulinas (Mertz, W,1969).

As formas usuais deste elemento em efluentes industriais são como sais: cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) e dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Nestas duas formas, o cromo é altamente tóxico, principalmente em sistemas aquáticos ou em soluções presentes no solo. O dicromato é

ainda mais nocivo que o cromato. Além disso, o cromo hexavalente possui uma grande mobilidade no solo. Trata-se de um metal não essencial para as plantas, mas que no Homem e nos animais apresenta-se como um elemento essencial.

A ocorrência natural destes sais é muito rara, sendo que quando presentes na água, provocam a poluição das mesmas através dos despejos industriais. Os sais de cromo hexavalente são muito utilizados nas operações de piquelagem e cromagem de metais, corantes, explosivos, cerâmica, papel, etc. A dose tóxica para o Homem seria de 0,5 mg/l de bicromato de potássio (Braile e Cavalcanti, 1993). Não se conhece ainda a quantidade de íon cromato que pode ser ingerida a longo prazo sem consequências adversas. O cromo não tem propriedade cumulativa. O cromo hexavalente possui maior grau de toxicidade que o cromo trivalente.

Membranas biológicas são impermeáveis ao Cr(III) mas Cr(VI) pode penetrar através dela e ser reduzido na mitocôndria, núcleo e citoplasma a Cr(III), que forma hidróxidos insolúveis em pH=7,5. O Cr(III) liga-se à proteínas e interage com ácidos nucleicos (Rapoport e Muter, 1995).

### *Cromo (V) e Cromo (IV)*

O cromo (V) e o cromo (IV) são espécies geralmente instáveis devido a sua alta reatividade e mobilidade cinética. Estudos em ressonância eletrônica paramagnética mostraram que complexos de cromo (V) formam-se como compostos intermediários durante a redução do cromo (VI) por substratos orgânicos e inorgânicos. O cromo (IV) por sua vez é tão reativo que não é possível detectá-lo diretamente.

### *Cromo trivalente – Cr(III)*

Compostos de Cr(III) são os mais importantes e mais estáveis desse elemento, principalmente em soluções ácidas. No entanto, em soluções alcalinas, é facilmente oxidado a espécies contendo Cr(VI) (Lee, 1999). A característica mais notável deste estado de oxidação consiste na formação de um grande número de complexos, cineticamente inertes (Cotton, 1978).

Os íon  $\text{Cr}^{3+}$  formam inúmeros e variados complexos. Possuem estruturas octaédricas e são muito estáveis tanto em sua forma sólida quanto em solução aquosa, estabilidade esta devido à elevada energia de estabilização do campo cristalino decorrente da configuração  $d^3$ . O óxido de cromo (III),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , é um sólido verde utilizado como pigmento. Os haletos anidros,  $\text{CrX}_3$  são muito conhecidos e o  $\text{CrCl}_3$ , um sólido magenta-violeta é o exemplo mais comum deste composto. Em soluções aquosas, estes haletos formam íons hidratados de cor violeta  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , bem como complexos com halogênios, tais como  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$  (Lee, 1999).

As espécies de cromo (III) podem sofrer hidrólise ou reações de complexação, dependendo da concentração total de Cr(III), do pH e do tipo de ânions presentes em solução (Kratochvil, Pimentel e Volesky, 1998), conforme a reação (2.18)



### *Cromo metal*

O metal cromo é largamente utilizado na fabricação de aço inox e em eletrodeposição, devido a sua alta resistência à corrosão química ou oxidação. Embora o cromo seja solúvel em ácidos não oxidáveis tais como ácido sulfúrico, ele é passivado por

ácido nítrico e água régia . É também usado como ligas de ferro cromo ou ligas não metálicas.

### Ocorrência

O cromo é encontrado na atmosfera, biosfera, hidrosfera e também encrustado na terra. A concentração média de cromo é em torno de 100 ppm em rochas, 0,5 ppb na água do mar, 1 ppb em correntes de água, 0,23 ppm em plantas terrestres e 1 ppm em plantas marinhas (Seiler e Siegel, 1988).

Nas fontes naturais de água, tais como oceanos, rios e nascentes, o cromo está presente em concentrações bem baixas, sendo que nos oceanos, esta concentração é inferior a 1ppb (Mertz, 1969). Esta ocorrência se dá tanto na forma trivalente quanto na forma hexavalente, sendo que, devido as suas propriedades, há grande probabilidade de que o cromo (III) fique adsorvido a partículas sólidas em suspensão ou então ligado à matéria orgânica. O cromo hexavalente, por sua vez, deve estar dissolvido, a menos que seja reduzido à forma trivalente, pelo material orgânico presente. Esta redução explicaria a alta concentração de cromo (III) em águas mais profundas (Mertz, 1969). A hidrólise e a polimerização dos compostos de cromo (III) levaria, à sua lenta deposição.

A concentração de cromo nas águas fluviais varia bastante, dependendo de vários fatores, entre eles, a poluição industrial. Entretanto, estima-se que não ultrapasse a 10 ppb (Mertz, 1969). Na água potável, os valores oscilam bastante.

No ar, a concentração do cromo também varia bastante, dependendo da proximidade ou não das indústrias. No organismo, o comportamento do cromo proveniente do ar depende da forma química e provavelmente do estado físico do elemento. Os cromatos, solúveis em água, desaparecem dos pulmões para a circulação e órgãos abertos, enquanto que o cloreto de cromo não o faz, permanecendo em grande quantidade nos tecidos pulmonares. Pode-se assumir então que o cromo será retido nos pulmões na forma trivalente, insolúvel e particulado e que somente o cromato, hexavalente, dissolvido em

gotículas de água, vão para o resto do organismo quando inalado (Mertz, 1969). Portanto, o cromo encontrado nos pulmões é praticamente insolúvel e se acumula. Entretanto, não foi comprovada ainda, uma relação entre os níveis de cromo nos pulmões e a incidência de tumores pulmonares.

Os maiores contribuintes para a emissão e transporte de cromo pelo ar são, em ordem decrescente de emissão total: a indústria de ligas de ferro-cromo, produção de tijolos e blocos refratários, combustão de carvão e produção de aço. Devido ao seu alto ponto de ebulição, o vapor de cromo condensa rapidamente como óxido na superfície das partículas carregadas pelo ar. Os níveis de cromo no ar, em regiões próximas a fábricas cujos processos envolvem o uso deste metal é de cerca de  $1 \text{ mg/m}^3$ , contra  $10^{-6} \text{ mg/m}^3$  em regiões afastadas. Dependendo das condições climáticas, estas partículas podem ser levadas a longas distâncias ou depositadas no solo através das precipitações de chuva ou neve. As emissões a partir da queima de combustíveis fósseis têm uma contribuição estimada em cerca de 1450 toneladas de cromo anualmente (Bertine e Goldberg, 1971).

A principal fonte de descarga de cromo nas águas têm sido os processos de acabamento de metais, tais como galvanoplastia, abrilhantamento, decapagens ácidas, cujas emissões não controladas contaminam águas doces com a forma relativamente mais tóxica do cromo, o Cr(VI). Outras fontes de descarga de Cr(VI) têm sido os aditivos utilizados em águas de circulação de trocadores de calor, produtos químicos usados em lavanderias, produção de cola animal. Fontes de contaminação de Cr(III) incluem as águas residuárias de processos de curtimento de couro e tingimento de tecidos

A contaminação do solo se dá através da disposição inadequada de resíduos formados por subprodutos de ligas de ferro-cromo e aço, bem como através do uso deliberado de fertilizantes a base de cromo e outros minerais, como por exemplo os fertilizantes de fosfato que contêm cerca de  $10^3 \text{ mg Cr/kg}$  (Jaworski, 1980; Moore e Ramamoorthy, 1984 )

### **Toxicidade do cromo**

Os efeitos tóxicos da exposição a altos níveis de cromo têm sido reconhecidos há mais de 200 anos, os sintomas mais graves como perfuração do septo nasal, úlceras de pele, danos aos rins, são raramente detectados atualmente. Contudo, devido a sua natureza onipresente e seu uso contínuo em indústrias, trabalhadores ainda são expostos a níveis tóxicos de cromo (Seiler e Siegel, 1988).

A forma química do íon metálico é importante na determinação da sua toxicidade. Os efeitos observados vão desde problemas alérgicos por sensibilização, incluindo dermatites de contato, devido a exposições baixas de cromo (III) e cromo (VI), até efeitos irritantes e corrosivos causados por altas concentrações de compostos de cromo hexavalente (Vokal et al., 1975).

Os compostos de cromo (VI) não são naturais, eles penetram através das membranas biológicas e são reduzidas. Neste processo, causam danos à estrutura celular .

Os sais de cromo (VI) são em geral solúveis no pH biológico e portanto têm fácil penetração. Por outro lado, os compostos trivalentes são poucos solúveis e portanto, possuem maior dificuldade para penetrar nas células. Entretanto, não é somente a solubilidade e a oxidação do tecido celular que são os responsáveis pela toxicidade do cromo. A redução a cromo (III) tem, muitas vezes, como consequência, uma concentração de cromo trivalente acima do normal, causando um desequilíbrio celular, o que deixa de ser benéfico.

Os compostos de cromo hexavalente são geralmente irritantes e corrosivos. As partes mais atingidas são a pele e o sistema respiratório. No septo nasal, o cromo pode causar ulcerações e até perfuração (Vokal, 1975). A intoxicação torna-se bastante séria quando há absorção pelo trato intestinal. São raros os casos de envenenamento por cromo. Entretanto, produtos líquidos, em contato com a pele, algumas vezes combinados com efeitos térmicos, podem levar o organismo a absorver compostos de cromo (VI), com

consequentes danos sérios. Por causa da sua ação corrosiva, pode levar a uremia devido a necrose renal, muitas vezes fatal.

Normalmente, o cromo (VI), ao penetrar nas células é reduzido a cromo (III). No entanto, em intoxicações por cromato, esta concentração pode ser muito superior à capacidade de redução natural e o cromo (VI) passa a atuar lesando as células epiteliais. Foi sugerida uma terapia com ácido ascórbico (Korallus et al, 1984) que, então, reduz o cromato a cromo (III) o qual não tem ação corrosiva e assim, evitando a necrose renal.

Verificou –se que embora o cromato de zinco seja menos solúvel que o cromato de sódio, ambos foram absorvidos pela corrente sanguínea, o que resultou em maior excreção de cromo pela urina. O cromato de chumbo, que é insolúvel, foi pouco absorvido pelos pulmões. Constatou-se também que quanto mais insolúvel em água, maior foi a eliminação de cromato pela fezes. Concluiu-se que as concentrações de cromo na urina e no sangue não fornecem boas indicações em relação à exposição a cromatos insolúveis.

A tabela 2.6 descreve a forma aquosa dos compostos de cromo de acordo com sua fonte industrial geradora.

**Tabela 2.6 – Compostos de cromo importantes por sua utilização industrial**  
(Felcman, --)

FÓRMULA	NOMENCLATURA	SOLUÇÃO AQUOSA	USO INDUSTRIAL
$\text{CaCrO}_4$	Cromato de cálcio	Levemente solúvel	Inibidor de corrosão; despolarizador de baterias; camada protetora de aços e metais leves.
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Oxido crômico	Insolúvel	Oxido anidro é um pigmento verde, estável; cerâmica; vidros; tintas poliméricas; tintas látex; coloração de pigmentos, ligas Al-Cr, catalisadores de indústria química
$\text{CrO}_2$	Dióxido de cromo	Insolúvel	Fitas magnéticas de alta energia
$\text{CrO}_3$	Trióxido de cromo	Solúvel, também em álcool etílico e éter.	Cromagem na indústria automobilística; Inibidor de corrosão para ligas de ferro, oxidante e catalisador em sínteses orgânicas.

FÓRMULA	NOMENCLATURA	SOLUÇÃO AQUOSA	USO INDUSTRIAL
$PbCrO_4$	Cromato de chumbo	Insolúvel	Pigmentos
$K_2Cr_2O_7$	Dicromato de potássio	Solúvel	Processos fotoquímicos, produção de pigmentos, fórmulas para preservar madeiras
$Na_2Cr_2O_7$	Dicromato de sódio	Solúvel	Reagente primário para obtenção de todos os outros
$Na_2CrO_4$	Cromato de sódio	Solúvel	
$K_2CrO_4$	Cromato de potássio	Solúvel	
$Cr(COOCH_3)_3 \cdot H_2O$	Acetato de cromo	Solúvel	
$BaCrO_4$	Cromato de bário	Insolúvel	Pigmento anticorrosivo industrial
$ZnCrO_4(OH)_2 \cdot H_2O$	Hidroxocromato de zinco	Levemente solúvel	Pigmento anticorrosivo industrial

### Tecnologia

O cromo é utilizado principalmente na produção de aço inox e em cromatização. Também é usado em muitos processos industriais, tais como curtimento de couro, na produção de corantes, pigmentos, tintas primárias, preservação de madeiras, branqueadores, detergentes, e muitos outros produtos. O cromo ainda é encontrado naturalmente em outros materiais tais como, tijolos e cimento.

### **Exposição ocupacional**

As principais indústrias que produzem exposição ocupacional ao cromo são aço inox welding, produção de cromato, cromatização, produção de ligas de ferrocromo, curtumes e curtimento de cromo, produção de pigmentos. A concentração média de cromo (VI) em particulados nestas indústrias varia em torno de 5 a 1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Seiler e Siegel, 1988).

### **Exposição Ambiental**

A concentração de cromo no ar varia numa faixa que vai de 0,005  $\text{ng}/\text{m}^3$  em zonas remotas (Pólo Sul) a 300  $\text{ng}/\text{m}^3$  em área industriais. O solo é uma das principais fontes de cromo em particulados aéreos de regiões remotas. Alta concentrações de cromo são quase que exclusivamente resultantes de emissões industriais, efluentes, depósito de lixo, queima de combustíveis fósseis. Fonte naturais de água tem uma baixíssima concentração de cromo (0 a 5 ppb, <1 ppb em águas salgadas) e portanto não representam uma fonte de exposição considerável (Seiler e Siegel, 1988).

Virtualmente todos os alimentos e bebidas contêm uma quantidade variável de cromo, embora a concentração absoluta de cromo em alimentos tenha sido objeto de controvérsias devido as limitações técnicas e analíticas das determinações (Guthrie, 1982).

A maioria dos alimentos contêm em média de 30 a 100  $\text{ng}/\text{g}$  de alimento úmido. Água potável contêm menos que 10  $\text{ng}/\text{ml}$  de cromo, enquanto vinho e cerveja podem conter de 300 a 450  $\text{ng}/\text{ml}$ . A ingestão média diária de cromo é estimada em 5  $\mu\text{g}/\text{dia}$  (Guthrie, 1982).

### *Uso do cromo em pesquisas e na medicina*

Por ser capturado por eritrócitos onde se liga especificamente à hemoglobina, o cromo (VI) permite medir o volume total de sangue. Cromo (VI) tem sido usado como agente cauterizante especialmente para parar sangria de nariz (Seiler e Siegel, 1988).

### *Metabolismo*

O metabolismo de cromo (VI) envolve sua redução celular por pequenas moléculas e sistemas de enzimas, processo esse que gera intermediários reativos e cromo (III). *In vitro* o ácido ascórbico, tióis, glutadiona, cisteína, ácido lipoico, co-enzima A e co-enzima M reduzem cromo (VI) a uma taxa significativa, em condições fisiológicas (Seiler e Siegel, 1988).

### *Excreção*

O cromo normalmente é excretado através dos rins e da urina, principalmente nos casos de ingestão oral ou intravenosa. No caso de inalação, uma apreciável excreção de cromo ocorre nas fezes. Cromo (VI) causa necrose no canal renal, provavelmente devido à reabsorção pelas tubulações. A perda normal de cromo pela urina é de aproximadamente 0,5 a 2 µg/ dia (Guthrie, 1982).

## **2.5 - TRATAMENTOS PARA REMOÇÃO DE CROMO**

### **Troca Iônica:**

Trata-se de um processo através do qual os íons de uma dada espécie são deslocados, a partir de um material insolúvel, por íons de diferentes espécies em solução. O uso mais difundido deste processo está no abrandamento de águas domésticas, onde os íons de sódio provenientes de resinas trocadoras catiônicas substituem o cálcio e o magnésio na água tratada, reduzindo sua dureza. Para a redução dos sólidos totais dissolvidos, tanto resinas trocadoras catiônicas, quanto aniônicas podem ser utilizadas. O efluente inicialmente passa através de um trocador catiônico, onde íons positivamente carregados são substituídos por íons hidrogênio. A partir daí, o efluente passa então por um trocador aniônico, onde os ânions são substituídos por íons hidróxidos. Dessa forma, os sólidos dissolvidos são substituídos por íons hidrogênio e íons hidróxido, que reagem para formar moléculas de água. Geralmente são colunas de leito fixo compactado, de fluxo descendente. O leito é constituído por resinas trocadoras. O efluente entra pelo topo da coluna, sob pressão, passa através das resinas trocadoras em sentido descendente, e é removido pela sua parte inferior. Quando a capacidade máxima de retenção da resinas é atingida, a coluna é então lavada para remover os sólidos residuários e então regenerada. As resinas trocadoras catiônicas são regeneradas com ácidos fortes, como ácidos sulfúricos e hidrocloreiros. Hidróxido de sódio é muito utilizado para regenerar resinas trocadoras aniônicas (Rocca, 1993).

### **Ultrafiltração**

São sistemas que utilizam membranas porosas para a remoção de material coloidal e dissolvidos. Diferem dos sistemas de osmose reversa por trabalharem com pressões baixas, geralmente na faixa de 1034 Pa. A ultrafiltração é muito utilizada para remoção de materiais coloidais e moléculas grandes com peso molecular em torno de 5000. São muito

utilizados também na remoção de óleos de soluções aquosas, remoção da turbidez e de colóides coloridos (Rocca, 1993).

### *Osmose Reversa*

É um processo no qual a água é separada a partir de sais dissolvidos em solução através da filtração por uma membrana semipermeável, a pressões mais altas que a pressão osmótica causada pela dissolução dos sais no efluente líquido. Este processo tem a vantagem de remover orgânicos dissolvidos que são pouco seletivos para a remoção por outras técnicas. A principal desvantagem está no alto custo e nas limitações para o tratamento de efluentes domésticos. Os componentes básicos de uma unidade de osmose reversa são: a membrana, o suporte para a membrana, um reservatório e um compressor. Geralmente utiliza-se acetato celulósico e nylon como membranas. Dentre as configurações existentes para o suporte de membranas, o mais usual é aquele em forma de espiral. O processo pode ser operado tanto em paralelo, fornecendo uma capacidade hidráulica adequada, como em série, obtendo assim os efeitos desejáveis de desmineralização (Rocca, 1993).

### *Eletrodialise*

Em processos de eletrodialise, os componentes iônicos de uma solução são separados através do uso de uma membrana semipermeável de seletividade iônica. A aplicação de um potencial elétrico entre dois eletrodos causa uma corrente elétrica que passa através da solução, que por sua vez, causa a migração dos cátions em direção ao eletrodo negativo e a migração dos ânions para o eletrodo positivo. Por causa dos espaços alternados entre as membranas permeáveis catiônica e aniônica, células de sais diluídos e concentrados são formados. O efluente é bombeado através das membranas, que são separadas por espaçadores. A remoção de sólidos dissolvidos depende de fatores, tais como (Rocca, 1993):

1. temperatura do efluente
2. quantidade de corrente elétrica
3. tipo e quantidade de íons
4. seletividade das membranas
5. taxa de fluxo do efluente
6. número e configuração dos estágios de operação

Este processo pode ser operado tanto em batelada quanto de forma contínua, podendo também ser arranjos de forma paralela ou em série. Pode ocorrer precipitação química de sais de baixa solubilidade sobre a superfície da membrana e pode ocorrer também a obstrução dos poros da membrana devido a materiais orgânicos residuais. Para reduzir o entupimento das membranas, pode-se recorrer a um pré-tratamento das membranas com carvão ativado, precedido por uma precipitação química e filtração.

### Adsorção em carvão

É um tratamento muito usado para remover compostos orgânicos refratários, bem como compostos inorgânicos, tais como sulfitos, nitrogênio e metais pesados. Altas concentrações de sólidos suspensos na entrada podem formar depósitos nos grânulos de carbono, resultando em uma perda de pressão, formação e bloqueio de canais e perda na capacidade de adsorção. Este tipo de processo é sensível à taxa de fluxo e à temperatura (Rocca, 1993).

Os processos descritos representam os tipos de tratamento para remoção de metais pesados mais comuns no tratamento de efluentes industriais. A principal desvantagem

destes processos está no alto custo de instalação e operação, não justificando os resultados parcialmente eficientes que vem apresentando.

Face a isso, muitos estudos acerca do uso de processo de adsorção em biomateriais como fonte alternativa de tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados tem sido administrados com bons resultados, com a vantagem ainda de combinar um custo menor com uma boa eficiência de remoção e também por mostrar-se menos agressivo ao meio ambiente (Costa et. al., 1995).

## **2.6 - BIOSSORÇÃO**

Segundo Volesky (1990), trata-se de um processo de adsorção passiva ou de complexação de íons metálicos em altas quantidades através de determinados tipos de biomassa microbiana, podendo esta biomassa estar metabolicamente inativa.

Este processo baseia-se no potencial de captação de íons metálicos apresentado por microorganismos biológicos. A remoção consiste num processo de contato sólido-líquido utilizando como adsorvente material biológico.

Há uma grande variedade de material biológico de composições estruturais distintas (fungos, bactérias, organismos aquáticos, etc.) sendo utilizada na bioissorção de metais pesados. O potencial de remoção de metais destes materiais era conhecido há tempo, sendo muito comum o seu uso como indicador de poluição de águas (Gadd, 1990; Volesky, 1990; Muraleedharan et al., 1991; Kratochvil e Volesky, 1998). Dentre os mecanismos de captura pode-se citar a adsorção física, a complexação química por grupos funcionais presentes na célula microbiana ou ainda por bioacumulação (Muraleedharan et al., 1991).

Pelo baixo custo e abundância, a biomassa algácea marinha tem sido muito estudada, além de permitir uma boa operacionalização dos sistemas contínuos e apresentar uma boa performance em tratamento de grandes volumes de resíduos. As algas marinhas

mais estudadas são as clorofíceas (algas verdes), rodofíceas (algas vermelhas) e feofícias (algas marrons), sendo que entre elas, as algas marrons apresentam maior eficiência de remoção, principalmente para metais como o cádmio e chumbo.

### **2.6.1 - Bioacumulação e Biossorção**

São dois conceitos utilizados em processos de remoção de metais através de uma biomassa microbiana e cujas definições, distintas, estão descritas a seguir (Volesky,1990; Muraleedharan et al., 1991):

- **Bioacumulação**: este conceito é muito utilizado em estudos de toxicologia. Trata-se do modo ativo de acúmulo de íons metálicos por células vivas através de um processo que depende da atividade metabólica da célula, que por sua vez, pode ser afetada pela presença dos íons metálicos. Por necessitar de uma cultura especial para ativar metabolicamente a célula a ser utilizada na remoção de metais pesados, a bioacumulação é pouco utilizada. Inicialmente este tipo de processo foi utilizado para monitorar traços de metais pesados no ambiente.
- **Biossorção**: geralmente envolve um mecanismo de remoção de espécies metálicas relativamente rápido, relacionado à superfície da célula, principalmente nas células inativas. Há também a possibilidade de recuperar o metal e reutilizar o bioadsorvente a cada ciclo, característica essa muito importante no processo de biossorção.

A tolerância ao metal pode refletir a habilidade do microorganismo em sobreviver em ambientes com altas concentrações de metais, ou mesmo acumular altas concentrações de metais sem prejuízos ao seu metabolismo. Alternativamente, a tolerância ao metal pode

ocorrer devido à habilidade do microorganismo em prevenir o acúmulo intracelular de metais tóxicos, em seu processo metabólico. Alguns microorganismos têm sido estudados e verificou-se que sua capacidade em sequestrar espécies metálicas do ambiente ocorre de maneira tal que os metais não apresentam-se disponíveis ao seu processo metabólico, prejudicando-o. Isso ocorre porque as espécies metálicas são capturadas pela parede celular ou então por componentes externos que são independentes da atividade metabólica, sendo função somente da estrutura química da camada externa protetora da célula, ou seja, a parede celular.

A remoção físico química passiva pode ocorrer de diferentes formas e depende principalmente do grau de afinidade, resultando em diferentes tipos de ligações entre as espécies metálicas ou formas iônicas e o sítio ativo de uma estrutura molecular particular da parede celular. Quando a capacidade da célula em sequestrar metais chega ao limite, isso é consequência de uma série de mecanismos físico-químicos, que dependem de fatores ambientais externos, tais como (Volesky, 1990):

- tipo de metal,
- sua forma iônica em solução, e
- tipo do sítio ativo de ligação responsável pela captura do metal.

A principal característica da bioissorção está no fato de que a biomassa microbiana não precisa necessariamente estar metabolicamente ativa, podendo proceder a captura de espécies metálicas mesmo quando a célula encontra-se inativa (Volesky, 1990).

## 2.7 – BIOSSORVENTE

Vários estudos têm sido realizados para avaliar o potencial de remoção de metais pesados de vários materiais biológicos. Dentre os materiais testados pode-se citar as algas marinhas e seus derivados, turfas e musgos, quitosana, lignina, alguns tipos de bactérias e fungos, resíduos agrícolas, entre outros (Volesky, 1990; Gadd, 1990; Sharma e Forster, 1993; Rapoport e Muter, 1995; Chen e Hao, 1997; Bailey et al, 1999).

As principais características físicas a serem analisadas para descrever um bom bioissorvente, visando sua utilização em um processo de bioissorção, são (Volesky, 1990):

- Dureza;
- Área superficial específica;
- Porosidade;
- Tamanho de partículas;
- Densidade, e
- Resistência a uma ampla faixa de parâmetros variáveis da solução, como temperatura, pH, teor de solvente, entre outros.

Além das características físicas descritas, é importante também examinar a composição química da biomassa microbiana, estabelecendo os sítios ativos de adsorção, nos quais os metais são capturados. A avaliação dessas características físicas e químicas possibilita a determinação do potencial de remoção de metais no processo de bioissorção, indicando a eficiência do processo de captura. É igualmente importante também conhecer a química da solução de metais.

Os organismos aquáticos têm sido amplamente estudados como alternativa de biomassa em processos de bioissorção, juntamente com alguns tipos de bactérias e fungos,

principalmente aqueles encontrados em resíduos de processos de fermentação. Algumas populações de algas de água doce têm sido utilizadas há tempos em processo de purificação de águas residuárias, em sistemas abertos, porém em escala pequena, uma vez que o controle da eficiência destes processos depende de condições ambientais como temperatura, disponibilidade da região, entre muitos outros fatores (Volesky, 1990).

### **2.7.1 – Algas marinhas**

Algas marinhas são consideradas plantas fotossintéticas, compostas basicamente por clorofila e pigmentos acessórios, capazes de sintetizar as substâncias orgânicas, necessárias ao seu metabolismo normal (Volesky, 1990).

A classificação mais antiga e comum das algas marinhas foi baseada em sua coloração, e três (3) classes principais foram reconhecidas, como sendo a classe das *clorofíceas*, *feofíceas* e *rodofíceas* (Boney, 1966).

As *clorofíceas* são as algas marinhas verdes, cuja parede celular contém basicamente celulose. Os principais pigmentos associados à essa classe encontram-se listados na tabela 2.7 (Boney, 1966).

As *feofíceas* são as algas marinhas consideradas pardas, com sua coloração variando de marrom escuro a um marrom próximo da uma coloração verde oliva. Essa coloração se deve à presença de pigmentos tais como carotenos, fucoxantinas, conforme descrito na tabela 2.7, que mascaram os demais pigmentos existentes nas algas dessa classe. A parede celular contém basicamente alginas, fucoidanas e celulose (Boney, 1966).

As *rodofíceas* são as algas marinhas de coloração avermelhada, embora em campo, se assemelhem às algas verdes ou pardas. A cor vermelha é devido à presença dos pigmentos ficoeritrinas, ficocianina, listados na tabela 2.7. A parede celular das algas marinhas dessa classe contém basicamente esteres poligalactoses e celulose, sendo comum também a presença de carbonato de cálcio (Boney, 1966).

**Tabela 2.7 - Principais pigmentos constituintes de algumas classes de algas marinhas (Boney, 1966)**

PIGMENTOS	CLOROFÍCEA	FEOFÍCEA	RODOFÍCEA
Clorofila a	***	***	***
Clorofila b	**	-	-
β - caroteno	***	***	***
Luteína	***	*	**
Fucoxantina	-	***	-
r-fucoeritrina	-	-	***
r-ficocianina	-	-	*

\*\*\* principal pigmento do grupo

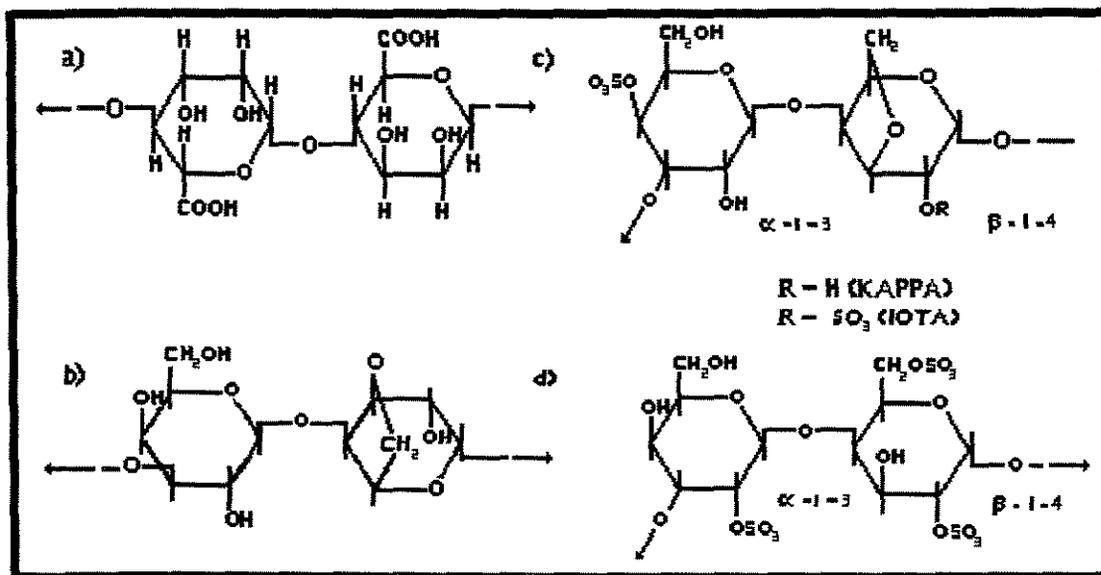
\*\* pigmento com menos de 50% do total de pigmentos existentes no grupo

\* pigmento que constitui em uma porção pequena do total de pigmentos existente no grupo

- ausência de pigmento

Os constituintes da parede celular das algas marinhas indicam as principais diferenças entre as diversas classes de algas. A celulose é o constituinte básico da maioria das algas marinhas e está associado com a pectina da parede celular, juntamente com outras substâncias, tais como a algina, a fucoídina e os ésteres poligalactose-sulfatos. Consiste numa cadeia longa de polissacarídeos, aos quais estão associados diferentes resíduos de açúcares, a depender do tipo de alga marinha analisada. Em algas marinhas verdes, a parte externa da parede celular consiste basicamente de pectina. O ácido algínico, é muito encontrado em algas marinhas pardas e sua presença é função do habitat e das variações sazonais aos quais a alga marinha está sujeita. Em alguns tipos de algas marinhas pardas é comum também a presença de ácido fucínico. Polissacarídeos de grande complexidade formam a parede celular das algas marinhas vermelhas, sendo que a galactose parece ser o

principal resíduo de açúcar e as carragenas e ágar, os principais constituintes da mucilagem que forma essa parede celular. É comum entre as algas marinhas vermelhas, a presença de substâncias calcáreas depositadas em sua parede celular, associados com a camada de pectina, formados através de processos metabólicos que incluem a fotossíntese. Em alguns casos, a presença destes compostos calcáreos estão associados à sobrevivência destas espécies em mares revoltos. (Boney, 1966). A figura 2.5 mostra alguns exemplos de moléculas presentes nas cadeias que compõem os colóides da biomassa algácea.



**Figura 2.5 – Moléculas presentes nas longas cadeias que constituem os colóides das algas marinhas (a) alginas; (b) galactana (ágar-ágar); (c) galactana (carragena iota ou kappa dependendo do racical); (d) galactana (carragena lambda) (Oliveira, 1992).**

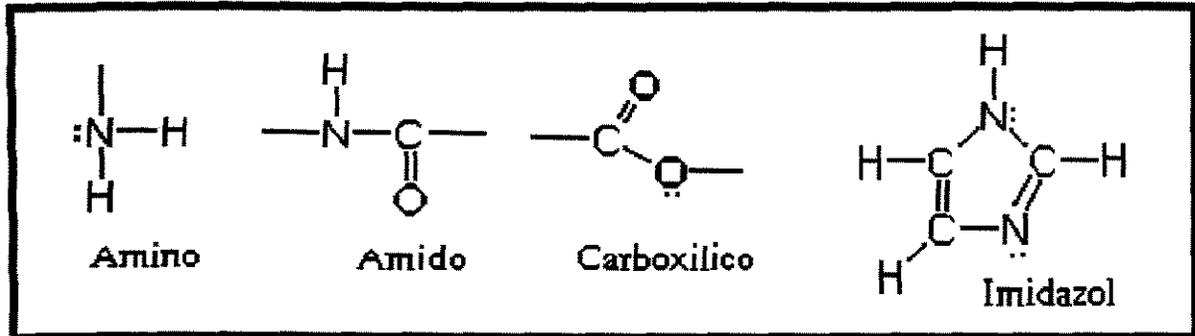
As algas marinhas podem ser usadas como biossorventes nos processos de remoção de metais pesados em solução, tanto na sua forma natural, quanto na forma tratada quimicamente através de um processo de “crosslinking” (Leusch et al., 1995). Em sua forma natural, as algas são flexíveis e podem ser utilizadas secas ou vivas, sendo que melhores resultados, segundo Holan et al. (1993), foram obtidos com algas secas, pois as

algas vivas apresentaram-se mais frágeis e suscetíveis à ruptura durante a bioissorção, necessitando assim de um tratamento de reforço em sua estrutura e sua imobilização em matrizes poliméricas sintéticas sobre suportes de materiais inorgânicos, como por exemplo, a sílica (Leusch et al., 1995), conferindo-lhe uma maior resistência mecânica durante o processo de bioissorção dos metais.

O conhecimento da estrutura química do bioissorvente é essencial para modelar e prever a performance dos processos de bioissorção. Alguns metais ligam-se à biomassa através de ligações eletrostáticas, tais como Ca, Na (Crist et al., 1981), outros ligam-se através de ligações covalentes como é o caso do Cu (Crist et al., 1981) e reações de redox, como certos metais nobres como o Au (Greene et al., 1986).

Os polissacarídeos estruturais presentes na parede celular das algas marinhas são os principais responsáveis pela captura de íons metálicos (Costa et al., 1995), pela afinidade que estas estruturas químicas apresentam com determinados íons metálicos em solução. A adsorção dos compostos metálicos na superfície dos compostos polissacarídeos é decorrente das fortes ligações covalentes entre os íons disponíveis de cada composto. Segundo trabalho realizado por Siegel e Siegel (1973), a composição da alga marinha verde *Vaucheria sp* possui de 16 a 27% de proteínas. Os aminoácidos presentes nas proteínas fornecem grupos funcionais tais como os grupos amins e amidas, os grupos carboxílicos e a imidazol, que podem funcionar como sítios ativos na remoção de metais pesados. Segundo Crist et al. (1981, 1992, 1994), os polissacarídeos da parede celular das algas marinhas dispõem de grupos aminos, grupos carboxílicos e grupos sulfatos disponíveis para realizar ligações características de coordenação com íons metálicos.

Estes grupos funcionais são representados pelas estruturas químicas descritas na figura 2.6.



**Figura 2.6 – Grupos funcionais presentes em determinadas algas marinhas que funcionam como sítios ativos na remoção de metais pesados.**

## 2.8 - FENÔMENO DA BIORSORÇÃO

As espécies metálicas presentes em solução são removidas através de diferentes mecanismos em diversas partes da célula (Volesky, 1990; Muraleedharan et al., 1991):

- Complexação;
- Coordenação;
- Quelação de metais;
- Troca iônica;
- Adsorção;
- Microprecipitação inorgânica.

Os mecanismos relacionados podem agir isoladamente ou através de uma combinação entre um ou mais mecanismos na remoção de espécies metálicas, com vários graus de imobilização das espécies metálicas no biossorvente.

Os cátions metálicos são atraídos por sítios negativamente carregados da superfície das células. Os principais ligantes aniônicos que participam da ligação com os metais são: fosforila, carboxila, sulfidril e grupos hidroxilas das membranas protéicas.

Uma das primeiras evidências deste mecanismo foi publicada por Rothstein et al. (1948), onde mostrou que o Urânio agiu na superfície células de leveduras por “complexação com grupos desconhecidos associados ao metabolismo da glucose”. Ele observou que o complexo tem uma razão de 1:1 com certos grupos ativos da superfície da célula.

Ruchhoft (1949) utilizou o conceito de biossorção para obter a remoção de  $^{239}\text{Pu}$  de águas através do uso de lodos ativados. Obteve cerca de 60% de remoção usando um tratamento em estágio simples. O processo de descontaminação se deu através da propagação de um cultura microbiana contendo matrizes gelatinosas com grande área superficial, capazes de adsorver materiais radioativos.

Polikarpov (1966), estudou a radioecologia de organismos aquáticos e observou que os radionuclídeos presentes em ambientes aquáticos são acumulados por organismos marinhos através da adsorção direta a partir da água, sendo esta propriedade independente das funções vitais da célula.

Existem boas evidências de que a troca iônica desempenha um papel importante na eficiência de remoção de metais através de uma biomassa microbiana, mesmo estando inativa (Volesky, 1990).

A ligação de metais parece ser, frequentemente, um processo de dois passos onde inicialmente há uma interação estequiométrica entre o metal e o grupo quimicamente ativo, seguido por uma deposição inorgânica de grandes quantidades de metais.

## 2.9 - ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO

A captura de espécies metálicas pode ser quantitativamente calculada a partir das isotermas em experimentos de bioissorção, similares aos utilizados em processos com carvão ativado.

O equilíbrio é estabelecido através do contato entre a solução carregada de espécies metálicas e o bioissorvente, a uma dada temperatura. Uma certa quantidade da espécie adsorvida pelo material bioissorvente encontra-se em equilíbrio com seu resíduo livre na solução. As informações relativas à isoterma são apresentadas em um gráfico de remoção do metal pelo bioissorvente (em peso/peso ou moles / peso) contra a concentração residual (peso/volume), conforme mostra a figura 2.7.

A capacidade de remoção  $Q$  (mg/g) é dada pela equação (2.1):

$$Q = \frac{V(C_o - C_f)}{M} \quad (2.1)$$

Sendo:

$Q$  = quantidade de metal removido (mg metal/g de bioadsorvente)

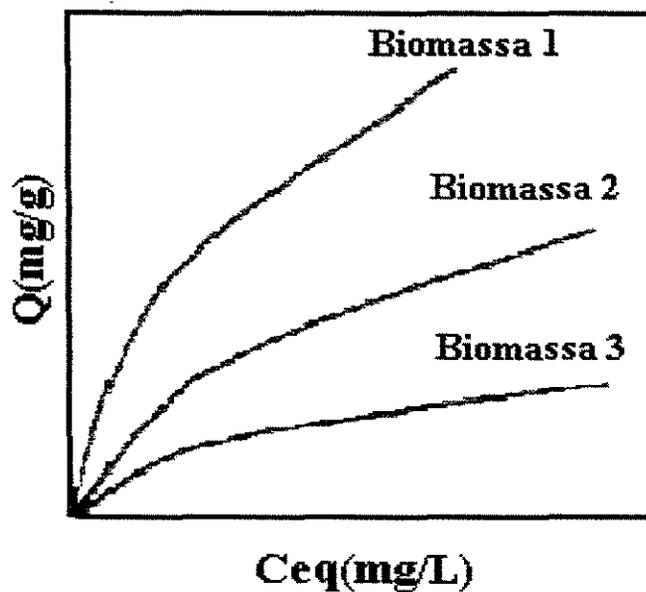
$V$  = volume da solução carregada com o metal de interesse

$C_o$  = concentração inicial de metal

$C_f$  = concentração residual de metal na solução final

$M$  = massa do bioissorvente

A concentração final ( $C_f$ ) é função da quantidade de bioadsorvente utilizada. Os dados de  $Q$  são plotados contra  $C_f$  num diagrama representativo das isotermas de adsorção. A capacidade máxima de captura de metais é uma das características mais importantes do bioadsorvente, pois dela depende a eficiência de remoção do processo de bioadsorção.



**Figura 2.7 – Isotermas de equilíbrio**

A forma da isoterma é igualmente importante. Por exemplo: isotermas que se apresentam íngremes a partir da origem, com baixas concentrações residuais do material a ser adsorvido é altamente desejável por indicar uma alta afinidade do adsorvente com o soluto (Volesky, 1990).

Existem dois modelos matemáticos que são representativos das isotermas de bioadsorção:

–Isotermas de Langmuir

–Isotermas de Freundlich

Além dos estudos sobre o equilíbrio do processo, é importante também determinar a cinética de bioadsorção de metais, para então estabelecer o tempo de remoção do soluto, a partir de uma solução previamente carregada. É interessante e desejável que o tempo de remoção do metal seja rápido. Este tempo determinará o tamanho do equipamento de contato, que por sua vez envolve um estudo de custos e de viabilidade de processo.

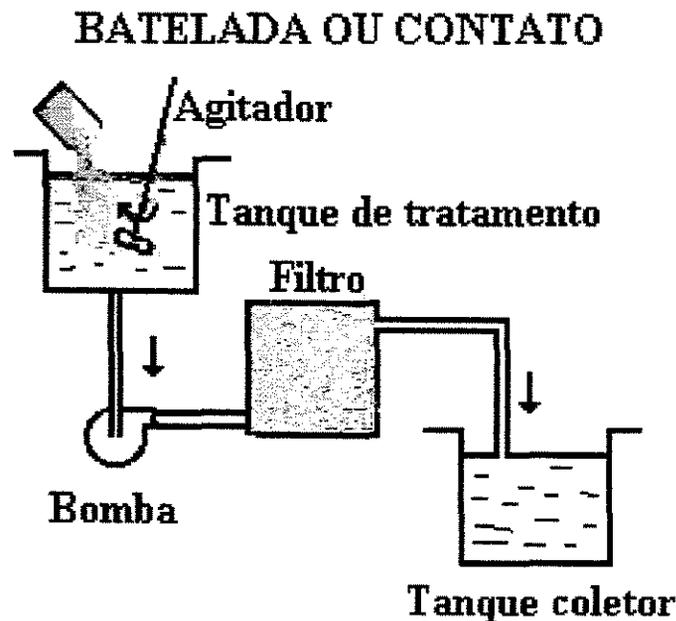
A caracterização do equilíbrio e da cinética do processo de bioadsorção são muito importantes, pois possibilitam a avaliação quantitativa e qualitativa da capacidade de adsorção do bioadsorvente e do processo de remoção de metais dissolvidos em uma solução.

## **2.10 - PROCESSOS DE BIOSSORÇÃO**

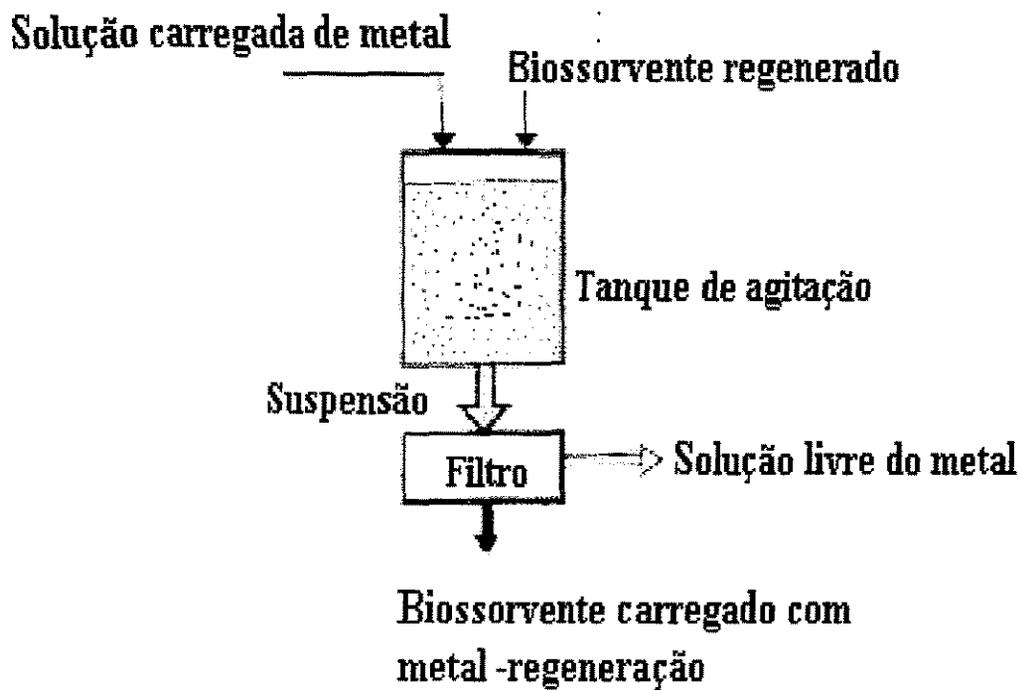
O processo de remoção e recuperação de metais através do uso de materiais bioadsorventes é basicamente um processo de contato sólido-líquido, com ciclos de captura de espécies metálicas e ciclos de dessorção destas espécies. O princípio de operação é similar aos encontrados em processos de troca iônica e de carvão ativado, onde a solução carregada de metais entra em contato com a fase sólida de bioadsorvente através de arranjos em tanques agitados ou colunas, podendo operar em regime de batelada, semicontínuo ou contínuo.

Os processo de contato sólido-líquido em tanques agitados, seja em regime contínuo, conforme pode-se observar na figura 2.8, ou em batelada de acordo com o esquema apresentado na figura 2.9, requerem uma agitação adequada, que possibilite obter

uma boa homogeneização do contato entre ambas as fases, bem como a obtenção de bons coeficientes de transferência de massa. A operação em batelada termina após um tempo necessário para que o metal seja removido, sendo este tempo determinado através de estudos cinéticos do processo de bioadsorção. Neste tipo de regime, a biomassa contendo os metais adsorvidos é removida da suspensão e em seguida passa por um processo de separação sólido-líquido, o que se constitui em uma desvantagem a este tipo de processo. Em tanques de regime contínuo, a alimentação da biomassa pode ser contínua, sendo descarregada na forma de suspensões, ou então pode ser adicionada em batelada, através de um arranjo especial do sistema de agitação (Volesky, 1990).

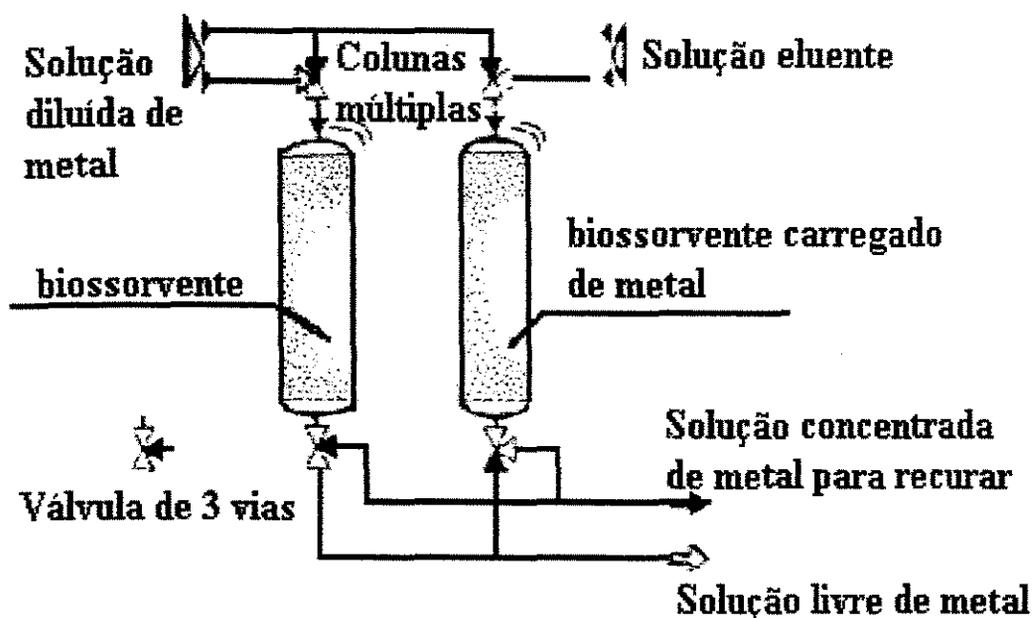


**Figura 2.8 - Diagrama de um processo de bioadsorção em um tanque agitado em batelada (Volesky, 1990)**



**Figura 2.9 - Diagrama de um processo de bioabsorção em um tanque contínuo (Volesky, 1990)**

As colunas de bioabsorção podem apresentar diferentes arranjos operacionais: colunas em leito fixo, em leito fluidizado, ou ainda leito pulsante. No entanto, o equipamento mais usual e eficiente é a coluna de leito fixo (Volesky, 199), onde o leito consiste no empacotamento de um determinado tipo de biomassa microbiana, em operações que geralmente são realizadas em uma série de colunas, conforme pode-se observar na figura 2.10.



**Figura 2.10 - Diagrama de um processo de biossorção em colunas de leito fixo (Volesky, 1990)**

A alimentação com o efluente contaminado por metais pesados entra na coluna no sentido ascendente, com o auxílio de uma bomba peristáltica. O número de colunas é específico de cada resíduo a ser tratado, ou seja, do grau de afinidade dos compostos metálicos com a estrutura da biomassa e da concentração destes compostos no afluente. A biomassa, previamente seca, é compactada no interior da coluna, e em seguida é carregada pelo fluxo ascendente de afluente contendo os metais pesados. Após o uso, a coluna de biomassa passa por um processo de dessorção dos metais, através de sucessivas lavagens com soluções ácidas, podendo então ser reutilizada, retornando à coluna, para novo carregamento de metais. Assim, igualmente importante ao processo de captura da espécie metálica presente em solução, está o processo de dessorção, visando a recuperação destas espécies, principalmente no caso de metais estratégicos como é o caso do ouro, prata e outros metais utilizados como matérias-primas em diversos setores industriais, e visando

ainda a reutilização do material bioadsorvente para novos ciclos de remoção de metais. A dessorção pode ocorrer principalmente pela passagem de um eluente (agente competidor), tomando-se o cuidado em não danificar a capacidade de adsorção do bioadsorvente.

Volesky e Prasetyo (1994) estudaram a remoção do cádmio em colunas contendo três diferentes espécies de algas marinhas marrons, e obtiveram uma remoção de cerca de 99,9% do metal. Eles realizaram ensaios em uma coluna de leito fixo, analisando parâmetros operacionais, tais como a altura do leito de biomassa, o fluxo de solução carregada com metais e o pH. A estimativa dos parâmetros-chaves de projeto que caracterizam a performance do bioadsorvente na coluna foi realizada com base no modelo clássico de Bohart e Adams, cuja hipótese básica é assumir que a cinética de reação é de primeira ordem.

Costa et al. (1995) trabalharam com algas marinhas marrons do tipo *Sargassum* sp. na remoção de cádmio de um efluente de indústria brasileira minero-metalúrgica e obtiveram um alto teor de remoção da espécie metálica. No entanto, observaram que a presença de cálcio, em alta concentração no percolado, provocou uma redução na capacidade de remoção de metais da biomassa.

Foi observado em estudos recentes por Crist et al. (1994) e Fourest e Volesky, (1996), que o principal mecanismo do processo de bioadsorção através de algas marinhas é a troca iônica. Isso possibilita o desenvolvimento de novos modelos capazes de prever com sucesso não apenas os ciclos de adsorção e dessorção, mas também a influência das cadeias iônicas na ligação dos metais na estrutura do bioadsorvente.

Em trabalhos mais recentes como o de Kratochvil et. al. (1997), sobre a remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  através da bioadsorção em colunas de leito fixo de *Sargassum fluitans*, foram feitos estudos de equilíbrio do processo através de isotermas de troca iônica e a predição da dinâmica da coluna foi proposta pelo modelo de troca iônica.

Experimentos de dessorção de metais, visando a recuperação destes elementos e a reutilização do adsorvente mostraram que as algas podem ser utilizadas em até cinco (5) ciclos de adsorção/ dessorção (Holan et al., 1993).

Sharma e Forster (1993) estudaram a influência do pH e da temperatura na remoção de Cr(VI) através do processo de bioadsorção em batelada utilizando como bioadsorvente turfa, para uma faixa de concentração de 4 a 40g/L. Observaram que o processo de remoção é altamente dependente do pH, sendo que os melhores resultados foram obtidos numa faixa de pH entre 1,5 a 3,0. Para valores mais baixos de pH uma fração considerável do cromo hexavalente reduz-se a cromo trivalente, provocando uma queda na capacidade de remoção devido à pouca afinidade do Cr(III) com a turfa em soluções muito ácidas. Observaram ainda que soluções contendo baixas concentrações de cromo hexavalente possuem uma capacidade de remoção mais rápida e mais eficiente quando comparada a soluções altamente concentradas. Um aumento na temperatura de 25°C para 40°C dobrou a capacidade máxima de remoção do cromo. Com base em seus resultados, Sharma e Forster (1993) observaram que a adsorção de cromo em turfa é uma reação de quimissorção, com fortes ligações entre os íons de cromo e os sítios ativos da turfa.

Rapoport e Muter (1995) realizaram experimentos de bioadsorção de Cr(VI) em diferentes espécies de leveduras, desidratadas e não desidratadas e observaram que:

1. cinética de adsorção depende da concentração inicial de Cr(VI)
2. células desidratadas apresentam melhor capacidade de remoção, pois removem a mesma quantidade de Cr(VI) num tempo consideravelmente menor
3. a cinética de adsorção depende da temperatura de incubação, sendo que a melhor remoção ocorreu a 45°C
4. diferentes espécies de leveduras apresentam capacidades diferentes de remoção.

5. A superfície da *Saccharomyces cerevisiae* é influenciada pelo processo de desidratação - hidratação, através das variações observadas na organização estrutural de componentes proteicos e do aumento de eletronegatividade da parede celular.

Sag e Kutsal (1996) observaram que microrganismos removem íons de metais pesados através de diferentes processos tais como bioissorção pela parede celular, remoção através do transporte dos íons metálicos até o citoplasma, reações de oxi-redução, entre outros. Alguns destes processos podem envolver microrganismos vivos. A cinética de remoção de metais pesados por organismos vivos envolve dois estágios principais, sendo o primeiro referente à remoção passiva, rápida e reversível, e o segundo referente à remoção ativa, mais lenta e relacionada à atividade metabólica (Ting et al., 1989; Brady e Duncan, 1994).

Sag e Kutsal (1996) realizaram experimentos de bioissorção de Cr(VI) utilizando *Rhizopus arrhizus*, um fungo filamentosos, tratado previamente com formaldeído e seco a 70°C por cerca de 24 horas. Observaram em seus experimentos que altas taxas de remoção foram obtidas, a temperatura ambiente de 25°C, numa faixa de pH entre 1,0 e 2,0. Essa taxa de remoção é maior quando a temperatura do banho aumenta de 25°C para 45°C e para soluções contendo concentração inicial de Cr(VI) superior a 150 mg.L<sup>-1</sup>.

Dönmez et al. (1999) realizaram um estudo comparativo das características de bioissorção de Cr(VI), Cu(II) e Ni(II) utilizando as espécies de algas *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus* e *Synechocystis* sp. Analisaram parâmetros como pH, concentração inicial do íon metálicos, e concentração de biomassa. Observaram que ótimos valores de remoção foram obtidos para Cu(II), Ni(II) e Cr(VI) em pH 5,0, 4,5 e 2,0, respectivamente, para as três espécies de algas avaliadas. O pH ótimo de bioissorção para o Cr(VI) altera a carga total da superfície das algas, tornando-as positivas, indicando que as interações dos íons Cr<sup>+6</sup> aniônicos são de natureza eletrostática.

## *CAPÍTULO 3*

# **MATERIAIS E MÉTODOS**

Este capítulo apresenta os materiais, reagentes, vidrarias e equipamentos utilizados no estudo do processo de bioissorção de cromo hexavalente por algas marinhas, bem como a metodologia experimental desenvolvida para o estudo em questão. Inicialmente foram descritos os procedimentos para preparação da biomassa, tanto na sua forma natural, ou seja, apenas seca, quanto na forma protonada, ou seja, com tratamento ácido. Em seguida foi descrita a metodologia e as condições operacionais do estudo da influência de três variáveis na capacidade de remoção de Cr(VI), segundo um planejamento fatorial  $2^3$ . Ao final são apresentados os roteiros experimentais que descrevem os ensaios cinéticos e de equilíbrio de bioissorção para as três espécies de algas marinhas. Os procedimentos preliminares de preparo das soluções de cromo hexavalente e os procedimentos analíticos quanto à sua determinação são descritos no apêndice A.

### 3.1 - MATERIAIS

Os materiais, reagentes e vidrarias utilizados nos experimentos foram:

- Lote de algas marinhas da espécie *Sargassum sp*, *Ulva lactuca* e *Galaxaura sp* extraídas do litoral norte do estado de São Paulo;
- Lote de algas marinhas arribadas extraídas do litoral do estado de Pernambuco;
- Dicromato de potássio ( $K_2CrO_7$ ) – Sigma (99,9%) – 100g;
- 1,5- Difenilcarbazida – Aldrich (98%) – 25g;
- Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) – Synth (P.A.);
- Ácido Clorídrico (HCl) – Merck (P.A.);
- Hidróxido de sódio (NaOH) – Merck (P.A.), (Dinâmica);
- Ácido Nítrico ( $HNO_3$ ) – Dinâmica;
- Padrão Merck Titrisol – Cr(VI);
- Balões volumétricos de 10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 ml
- Béqueres de 250 e 600 ml
- Pipetas volumétricas graduadas de 5, 10 e 20 ml
- Erlenmeyers de 125 ml

### **3.2 – EQUIPAMENTOS**

Os equipamentos utilizados na obtenção dos resultados experimentais foram:

- Banho termostático com agitação Orbit Shaker Bath
- Espectrofotômetro Uv-visível HP;
- Espectrômetro de Absorção Atômica – Perkin Elmer (Aanalyst 100), Perkin Elmer (3110);
- Centrifuga Sigma 204;
- pHmetro portátil Oakton 35614-00 (Economy pH / T<sup>0</sup>C meter);
- Agitador magnético Fisatom 752A;
- Balança semi analítica Polimate PL4000;

### **3.3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

#### **3.3.1 - Preparação do biossorvente**

Algas marinhas de diferentes espécies foram coletadas na praia de São Sebastião, litoral norte do estado de São Paulo. A equipe responsável pela coleta pertence ao CebiMar (Centro de Biologia Marinha da Universidade de São Paulo – USP), com quem foi firmado um convênio na fase inicial do projeto de Doutorado.

Amostras da feofíceia *Sargassum sp*, da clorofíceia *Ulva lactuca* e da rodofíceia *Galaxaura sp* foram coletadas conforme a necessidade de uso. Após a coleta as algas marinhas foram congeladas em sacos plásticos, até serem transportadas ao Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA), da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. No laboratório as algas receberam uma lavagem prévia com água destilada para remoção de contaminantes tais como pequenos animais marinhos, restos de conchas e detritos em geral e foram secas à temperatura máxima de 60°C, por um período de 12 horas. Parte destas algas foram então protonadas com o objetivo de remover metais leves, tais como Na, Ca e Mg, presentes na estrutura das algas marinhas e cuja influência no processo de biossorção se dá através da competição dos sítios ativos com o metal pesado a ser removido.

A protonação foi realizada por lavagem de 15 g de alga marinha seca em 400 ml de HCl 0,06M por 3 horas, sob agitação, à temperatura ambiente. Após este tempo, a amostra de alga marinha foi lavada com água destilada até o pH atingir o valor de 4,5, quando então foi seca novamente à temperatura máxima de 60°C por 12 horas. Após a secagem, as amostras foram armazenadas em recipientes herméticos, evitando o contato com o ar, pois trata-se de um material altamente higroscópico.

### 3.3.2 - Cinética de secagem das algas marinhas

Uma parte da alga marinha da espécie *Ulva lactuca*, proveniente do CebiMar ainda congelada, foi separada para realizar um ensaio da cinética da secagem e obtenção do teor de umidade. Assim, uma pequena quantidade da amostra já descongelada foi colocada em uma balança termogravimétrica, para uma temperatura de 60°C e tempo de secagem pré - fixado em 120 minutos. A massa foi registrada em intervalos de tempo de 5 minutos, até seu valor permanecer constante. Essa amostra foi comparada com as algas arribadas, cedidas pela Universidade Federal de Pernambuco, cuja secagem foi realizada nas mesmas condições da *Ulva lactuca*.

O teor de umidade é dado pela diferença entre a massa seca e úmida, dividida pela massa seca, conforme a equação (3.1).

$$X = \frac{(m_u - m_s)}{m_s} \quad (3.1)$$

Sendo:

X = teor de umidade - g H<sub>2</sub>O / g sólido sêco

m<sub>s</sub> = massa sêca - g

m<sub>u</sub> = massa úmida - g

Calcula-se também a porcentagem (%) de sólidos da alga marinha através da equação (3.2).

$$\text{Porcentagem de sólidos} = \frac{m_s}{m_u} \quad (3.2)$$

### **3.3.3 - Planejamento Fatorial 2<sup>3</sup>**

Foi proposto um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> para analisar a influência de três variáveis, pH, temperatura e concentração inicial de Cr(VI), que afetam a capacidade de remoção do metal pelo processo de biossorção em algas marinhas. Cada uma destas três variáveis foi analisada em dois níveis, conforme apresentado nas tabelas 3.1 e 3.2 e cujos valores representam os valores limites para cada um dos parâmetros estudados. Dessa forma, o pH foi analisado para uma solução básica (pH=10,0) e uma solução ácida (pH=2,0); a temperatura máxima analisada foi de 45°C, inferior à temperatura de 60°C, de modo a não provocar a desnaturação das proteínas presentes na parede celular das algas marinhas em questão; a faixa de concentração estudada encontra-se nos níveis encontrados em efluentes e despejos industriais.

As variáveis estudadas, denominadas fatores, são apresentadas na tabela 3.1, com seus respectivos níveis de análise.

O desenvolvimento experimental foi realizado com dezesseis ensaios, de acordo com a matriz de planejamento fatorial proposta na tabela 3.2, e estes representam os oito ensaios do planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, em duplicata. A resposta de análise foi a capacidade de remoção (Q), calculada de acordo com a equação (2.1) definida no Capítulo 2.

$$Q = \frac{(C_o - C_{eq}) \cdot V}{M} \quad (2.1)$$

Sendo:

$C_o$  = Concentração inicial de Cr(VI) – mg/L

$C_{eq}$  = Concentração de Cr(VI) no equilíbrio – mg/L

V = volume da solução – L

M = massa de biossorvente – g

**Tabela 3.1 - Fatores e níveis a serem analisados com o planejamento fatorial 2<sup>3</sup>**

Fatores		Níveis	
		Nível inferior (-)	Nível Superior (+)
<b>A</b>	Temperatura (°C)	25	45
<b>B</b>	Concentração inicial de Cr (VI) (mg/l)	25	400
<b>C</b>	pH	2	10

Os ensaios experimentais, referentes à matriz de planejamento descrita na tabela 3.2, foram realizados a partir do sistema experimental da figura 3.1. Inicialmente, são preparadas as soluções diluídas de Cr(VI), de acordo com a concentração inicial desejada, sendo que para este estudo, são de 25 mg/L e de 400 mg/L. O procedimento para a preparação dessas soluções encontra-se descrito no Apêndice A. Em seguida, pesa-se 1,0g da biomassa, no caso a alga marinha *Ulva lactuca*, em erlenmeyers de 125mL.

**Tabela 3.2 - Matriz de planejamento fatorial  $2^3$  para processo de bio sorção de Cr(VI) em *Ulva lactuca*.**

Ensaio	A Temperatura (°C)	B Concentração inicial (mg/L)	C pH
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	-	-	-
10	+	-	-
11	-	+	-
12	+	+	-
13	-	-	+
14	+	-	+
15	-	+	+
16	+	+	+

Uma vez que a alga marinha é altamente higroscópica, toma-se o cuidado de encharcar a biomassa, embebendo-a em 100 mL de água destilada, por um período de 60 minutos, tempo este considerado suficiente para que toda a alga marinha tenha absorvido a água, não correndo o risco de alterar a concentração inicial da solução de Cr(VI) quando

esta é colocada no erlenmeyer, junto com a biomassa. Após o tempo de encharcamento, escorre-se bem a água, e então, adiciona-se a solução de Cr(VI) de concentração inicial pré-determinada, já com o pH desejado ajustado com  $H_2SO_4$  ou  $NaOH$ , conforme descrito no item A.2 do Apêndice A. Os erlenmeyers contendo a mistura são colocados para agitar em um banho com temperatura controlada. Após um período de 6 horas, amostras são retiradas e analisadas quanto à concentração de Cr(VI) que se encontra em equilíbrio na solução residual, através de espectrofotometria de Uv-visível. A partir das concentrações finais de Cr(VI) analisadas de acordo com a metodologia apresentada no Apêndice A, calcula-se a capacidade de remoção de Cr(VI) da *Ulva lactuca*, possibilitando assim a análise da influência das variáveis temperatura, concentração inicial de Cr(VI) e pH da bioissorção de Cr(VI).

O sistema experimental é descrito a partir da figura 3.1.

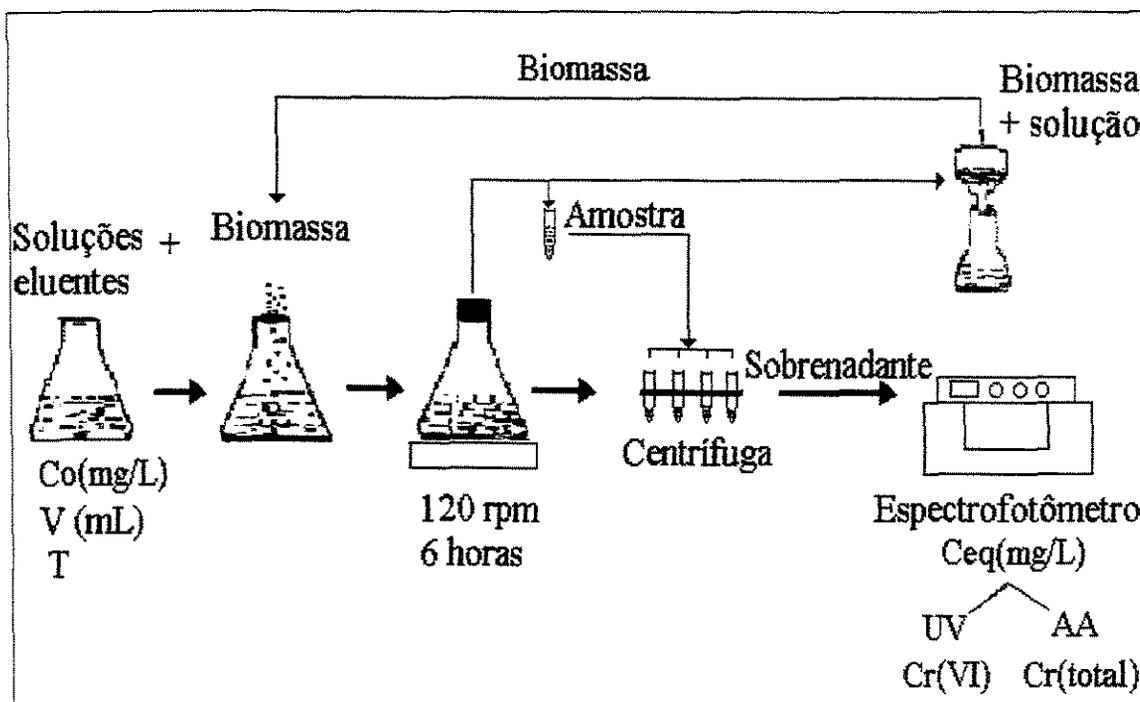


Figura 3.1 – Sistema experimental para processo de bioissorção de Cr(VI) em algas marinhas

### **3.3.4 - Cinética de bioissorção**

Os ensaios de cinética de bioissorção foram realizados para os três (3) gêneros de algas marinhas avaliadas neste estudo: *Sargassum* sp, *Ulva lactuca* e *Galaxaura* sp.

Um procedimento geral foi adotado para a realização dos ensaios de cinética de bioissorção para cada espécie de alga marinha, variando somente as condições operacionais para os respectivos ensaios. Segundo este procedimento geral, em erlenmeyers de 125 ml são combinados a biomassa com 50 ml de solução diluída de Cr(VI), na concentração inicial desejada. Estas soluções são e ajustadas quanto ao pH desejado preparadas de acordo com o procedimento descrito no Apêndice A.

Recomenda-se encharcar a alga marinha previamente pesada e contida nos erlenmeyers, antes de coloca-la em contato com a solução de Cr(VI). Este efeito é obtido mergulhando-se a alga marinha em 50 ml de água destilada por um período de 1 hora, período este estimado por ensaios de cinética de secagem das algas marinhas, para que então a alga esteja totalmente saturada de água. Em seguida, a água é escorrida totalmente dos erlenmeyers, com o cuidado de não arrastar a biomassa. Este procedimento impede que, durante o contato inicial da solução de Cr(VI) com a biomassa, esta adsorva a água da solução, alterando a concentração inicial de Cr(VI).

A mistura da biomassa com a solução de Cr(VI) foi então colocada para agitar em um shaker com temperatura controlada até atingir o equilíbrio, por um período de seis (6) horas. Durante cada ensaio, são retiradas alíquotas de 2 ml da solução, em tempos pré determinados, para análise da concentração de cromo no sobrenadante, ou seja, da concentração de equilíbrio, onde são analisadas as concentrações de cromo hexavalente através de espectrofotometria de UV-visível e concentração de cromo total, através de espectroscopia de absorção atômica. Considerando que as únicas espécies de cromo possíveis em solução, nas condições dos ensaios, são o Cr(VI) e o Cr(III), através da

obtenção dos valores de cromo total, foi calculado a concentração de cromo trivalente, com sendo a diferença entre a concentração de cromo total e a concentração de cromo hexavalente. De posse deste resultados foram realizados os cálculos visando a determinação da quantidade removida de metal em função do tempo.

### **3.3.5 – Equilíbrio de Biossorção**

#### ***3.3.5.a – Influência do pH***

Para analisar a influência do pH na capacidade de remoção de cromo em algas marinhas e determinar o pH no qual a biomassa oferece uma melhor remoção, foram realizados ensaios de equilíbrio de biossorção para valores de pH iguais a 2,0 e 4,0. Estes ensaios são realizados a partir do mesmo procedimento utilizado no item 3.3.4, com o pH ajustado ao valor desejado, através da adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O pH das soluções foi ajustado ao longo das seis (6) horas de ensaio, correspondentes ao período total de ensaio, em intervalos de trinta (30) minutos. Em seguida são analisadas a concentração de Cr(VI) e de Cromo total, possibilitando assim o cálculo da concentração de Cr(III) e da capacidade de remoção de Cr(VI), Q. As isotermas de equilíbrio de biossorção relacionando a capacidade de remoção de Cr(VI) e a concentração final de Cr(VI).

#### ***3.3.5.b – Influência da protonação da biomassa***

Assim como nos ensaios de cinética de biossorção, os ensaios de equilíbrio de biossorção foram realizados para as três (3) espécies de algas marinhas em estudo: *Sargassum sp*, *Ulva lactuca* e *Galaxaura sp*.

Todos os ensaios experimentais foram realizados utilizando, à exceção da biomassa e das concentrações iniciais, as mesmas condições operacionais, ou seja, o pH foi fixado em 2,0, a massa de bioissorvente em 0,15g e a temperatura em 25°C.

Para a *Sargassum* sp e para a *Ulva lactuca* foram realizados ensaios de equilíbrio de bioissorção comparando a capacidade de remoção da biomassa em seu estado natural e protonada. As algas marinhas naturais são aquelas que não passaram pelo tratamento ácido com HCl 0,6N, como é o caso das algas marinhas protonadas. O procedimento para o tratamento ácido relativo à protonação encontra-se descrito no item 3.3.1.

Os ensaios de equilíbrio de bioissorção foram realizados de acordo com o sistema experimental descrito pela figura 3.1 A biomassa, previamente encharcada em 50 mL de água destilada por 60 minutos, foi colocada em contato com a solução de concentração conhecida de Cr(VI) em erlenmeyers de 125 ml, e agitadas por um período de seis (6) horas. Neste caso, as amostras para análise da concentração de cromo foram retiradas após o final do período de agitação, para em seguida, serem analisadas quanto ao teor de cromo hexavalente e teor de cromo total, segundo o procedimento descrito pelo item A.3 do Apêndice A. Uma vez determinadas a concentração de cromo na solução sobrenadante, calcula-se a capacidade de remoção da alga marinha através da equação (2.1).

### **3.3.5.c) –Influência da temperatura**

Para analisar a influência da temperatura na capacidade de remoção de cromo em algas marinhas foram realizados ensaios de equilíbrio de bioissorção para as seguintes temperaturas: 25, 35 e 45 °C. Foram utilizadas neste estudo a *Sargassum* sp e a *Ulva lactuca* protonadas

## ***CAPÍTULO 4***

# **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Este capítulo apresenta e discute os resultados experimentais obtidos para o estudo da remoção de cromo hexavalente em algas marinhas através do processo de bioissorção, de acordo com a metodologia experimental apresentada no Capítulo 3.

### **4.1 – CINÉTICA DE SECAGEM DAS ALGAS MARINHAS**

As curvas cinéticas de secagem das algas marinhas estudadas foram obtidas com o objetivo de estabelecer uma condição inicial do processo de bioissorção com relação ao teor de umidade e porcentagem de sólidos das biomassas. A temperatura de secagem foi estabelecida em 60°C, evitando assim a degradação das proteínas que constituem a parede celular das algas marinhas, pois esta se constitui na principal fonte de sítios ativos responsáveis pela captura do metal. A partir de ensaios preliminares com a biomassa em estudo, observou-se que um tempo de secagem de 120 minutos foi suficiente para que a massa atingisse valores constantes. Uma vez fixados estes parâmetros utilizou-se uma balança termogravimétrica para obter os valores de massas úmida ( $m_u$ ) e seca ( $m_s$ ), com os quais foram calculados o teor de umidade e a porcentagem de sólidos para cada uma das biomassas, segundo as equações (3.1) e (3.2) do Capítulo 3.

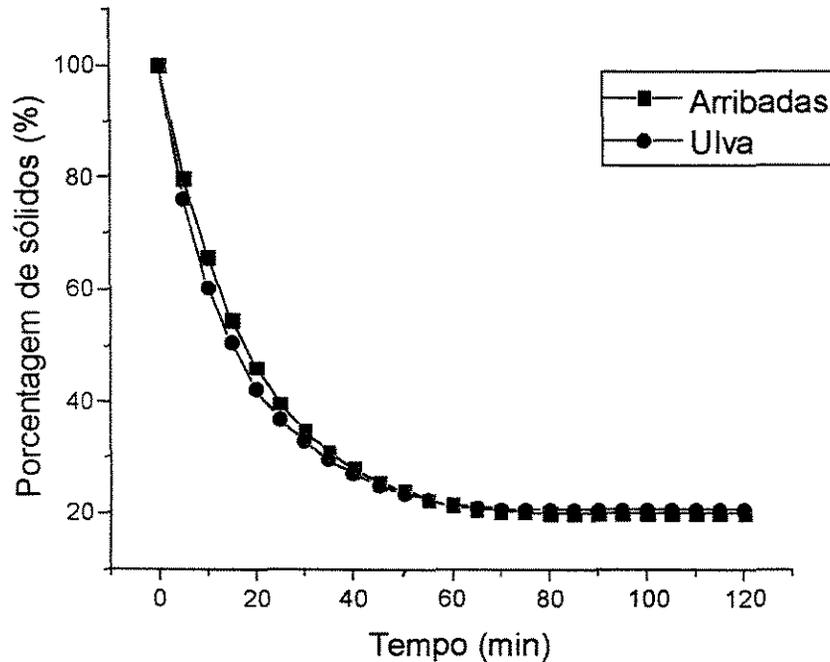
Os valores obtidos de umidade final, porcentagem de sólidos e teor de umidade obtidos para as algas arribadas foi:

- $m_u = 10,72$  g
- $m_s = 2,13$  g
- Porcentagem de sólidos =  $2,13 / 10,72 = 19,9\%$
- Teor de umidade (X) =  $(10,72 - 2,13) / 2,13 = 4,03$  (g H<sub>2</sub>O)/(g sólido seco)

Esses resultados foram então comparados aos obtidos para a alga marinha da espécie *Ulva lactuca*, cujos valores foram:

- $m_u = 9,82$  g
- $m_s = 2,02$  g
- % de sólidos =  $2,02 / 9,82 = 20,06\%$
- X (teor de umidade) =  $(9,82 - 2,02) / 2,02 = 3,86$  (g H<sub>2</sub>O)/(g sólido seco)

A figura 4.1 ilustra as curvas de cinética de secagem da porcentagem de sólidos em relação ao tempo, para as biomassas em estudo.



**Figura 4.1 - Cinética de secagem para as algas arribadas e *Ulva lactuca*.**

Analisando as curvas obtidas, verifica-se que as algas marinhas estudadas apresentam um comportamento cinético quanto à secagem semelhantes bem como os valores de porcentagem de sólidos, sendo estes iguais a 19,9% para as algas arribadas e 20,06% para a *Ulva lactuca*. Uma vez que as algas arribadas são uma mistura de vários tipos de algas marinhas, incluindo gêneros utilizados neste estudo como a *Ulva lactuca*, a *Sargassum* sp e a *Galaxaura* sp, pode-se concluir que a porcentagem de sólidos e a cinética das diferentes espécies de algas marinhas não apresentam diferenças significativas.

## 4.2 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>3</sup>

A alga marinha *Ulva lactuca* foi a espécie de maior abundância e disponibilidade para a realização dos ensaios experimentais, seguido da *Sargassum* sp e da *Galaxaura* sp, cujo fornecimento pelo CebiMar variou em função das condições de clima e de marés.

Ensaio preliminares relativos à influência dos parâmetros operacionais pH, temperatura e concentração inicial foram realizados com a *Sargassum* sp e a *Galaxaura* sp e os resultados mostraram-se similares aos obtidos para a *Ulva lactuca*, cuja abundância, justifica o seu uso nos ensaios de planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

A tabela 4.1 mostra os resultados obtidos para os oito ensaios em duplicata, num total de 16 ensaios, para o planejamento fatorial 2<sup>3</sup> descrito no item 3.3.6 do Capítulo 3. Este estudo avalia a influência da temperatura, da concentração inicial de Cr(VI) e do pH na capacidade de remoção de cromo hexavalente em processo de biossorção e os resultados obtidos são analisados com o Statistica®, um programa computacional auxiliar no tratamento de dados obtidos pelo planejamentos fatoriais estatísticos. Este programa gerou as informações apresentadas nas figuras 4.2 a 4.13, onde são avaliadas a interação de duas das três variáveis analisadas que afetam a capacidade de remoção de Cr(VI), Q.

A análise da interação entre a concentração inicial e o pH da solução de Cr(VI), para temperaturas de 25°C e 45°C mostram que para uma temperatura de 25°C, a capacidade de remoção de Cr(VI) é maior quando se utiliza um sistema combinando soluções com concentração alta de metal ( $C_o=400$  mg/L) e pH igual a 10, conforme mostram as figuras 4.2 e 4.3. Pelas figuras 4.4 e 4.5 verifica-se que para um aumento de 25°C a 45°C da temperatura, a influência do pH não é um fator relevante, uma vez que, altos valores de remoção de Cr(VI) são obtidos quando se trabalha com altas concentrações de Cr(VI)( $C_o=400$  mg/L), independente do pH da solução.

**Tabela 4.1 - Resultados obtidos para estudo da bio sorção de Cr(VI) através do planejamento fatorial  $2^3$  utilizando como bio sorvente a *Ulva lactuca***  
**Massa de bio sorvente = 1g; Volume da solução = 100 mL**

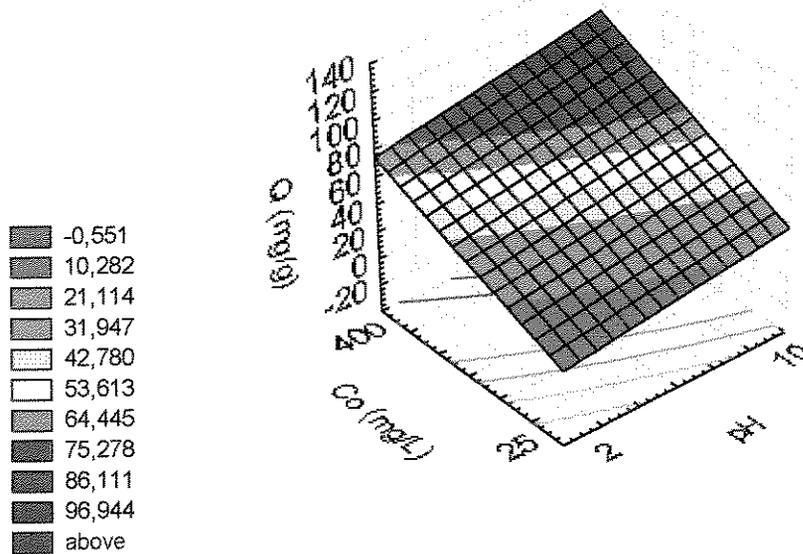
Ensaio	A	B	C	$C_o$ [Cr(VI)] (mg/L)	$C_r$ [Cr(VI)] (mg/L)	Q (mg/g)
1	-	-	-	25	11,44	6,78
2	+	-	-	25	5,94	9,53
3	-	+	-	400	302,42	48,79
4	+	+	-	400	162,89	118,55
5	-	-	+	25	0	12,5
6	+	-	+	25	0	12,5
7	-	+	+	400	185,05	107,48
8	+	+	+	400	210,60	94,7
9	-	-	-	25	12,3	6,53
10	+	-	-	25	6,45	9,3
11	-	+	-	400	301,92	49,0
12	+	+	-	400	169,71	115,15
13	-	-	+	25	1,2	11,9
14	+	-	+	25	1,7	11,65
15	-	+	+	400	191,5	104,25
16	+	+	+	400	209,82	95,1

Sendo:

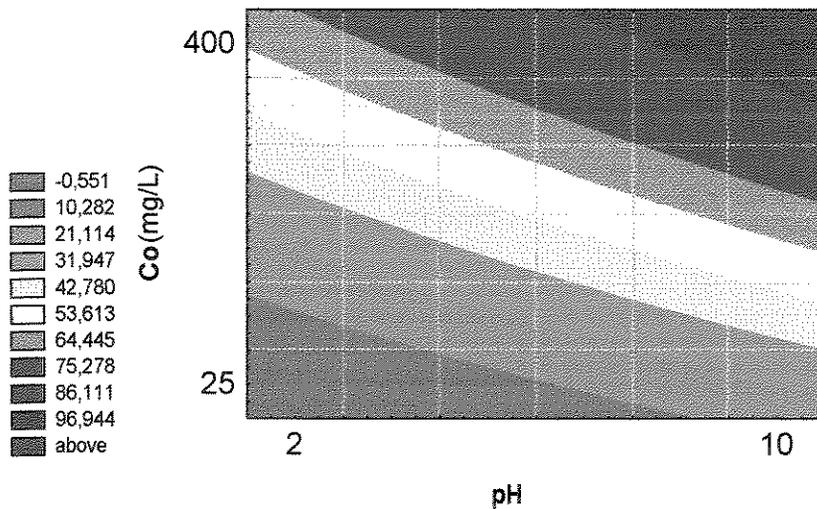
A = Temperatura [°C]

B = Concentração inicial de Cr(VI) [mg/L]

C = pH



**Figura 4.2 – Análise da interação da concentração inicial de Cr(VI) com o pH**  
**T=25°C – *Ulva lactuca***



**Figura 4.3 – Análise bidimensional da interação da concentração inicial de Cr(VI)**  
**com o pH - T=25°C - *Ulva lactuca***

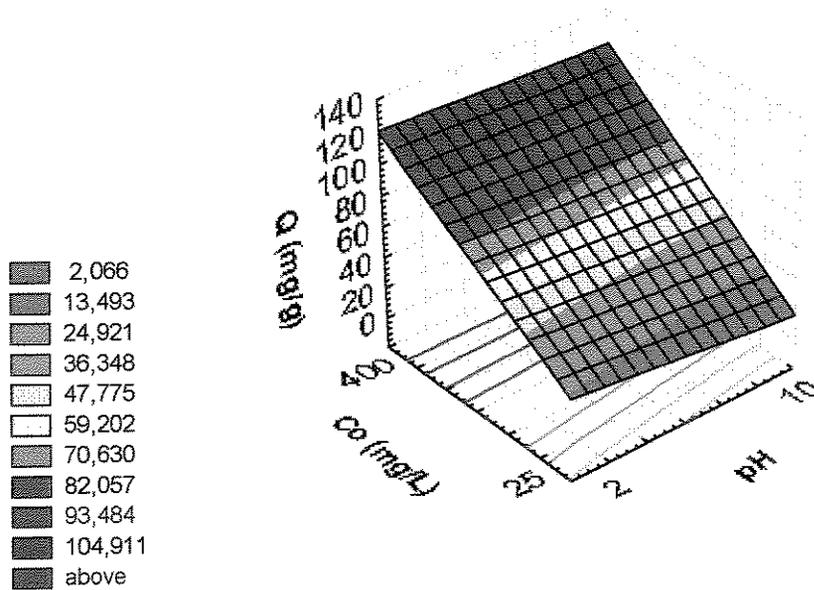


Figura 4.4 – Análise da interação da concentração inicial de Cr(VI) com o pH  
 $T=45^{\circ}\text{C}$  – *Ulva lactuca*

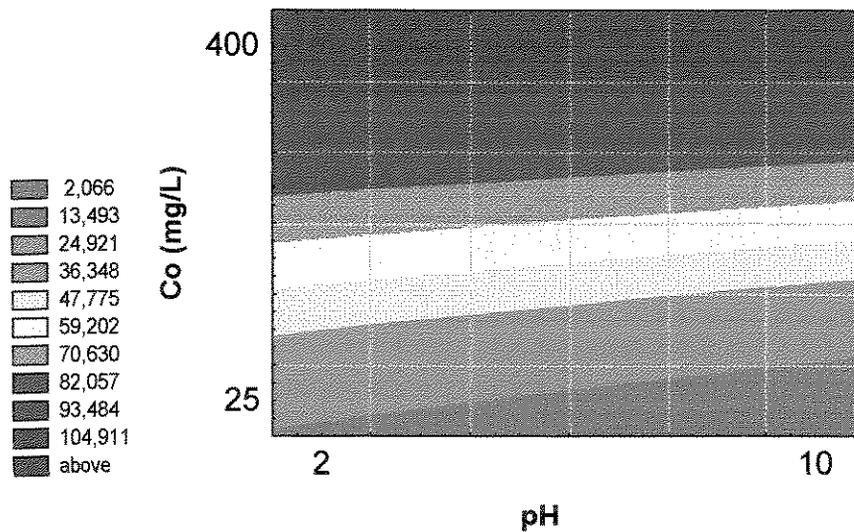


Figura 4.5 – Análise bidimensional da interação da concentração inicial de Cr(VI)  
 com o pH -  $T=45^{\circ}\text{C}$  - *Ulva lactuca*

A análise da interação entre a concentração inicial de Cr(VI) e a temperatura do banho, para valores de pH da solução iguais a 2,0 e a 10,0 mostra que soluções ácidas apresentam uma capacidade de remoção de Cr(VI) maior que as soluções básicas, embora essa diferença no valor de Q não seja significativa. As figuras 4.6 e 4.7 mostram que, em soluções ácidas (pH=2,0), a *Ulva lactuca* apresenta uma melhor capacidade de remoção de Cr(VI) quando o sistema trabalha com concentrações iniciais altas do metal, principalmente quando a temperatura do banho é de 45°C. Em soluções básicas, conforme apresentado nas figuras 4.8 e 4.9, a temperatura não apresenta nenhuma influência, e uma melhor performance da biomassa é obtida quando a solução está mais concentrada com íons  $\text{Cr}^{6+}$ , ou seja, para soluções de 400 mg/L.

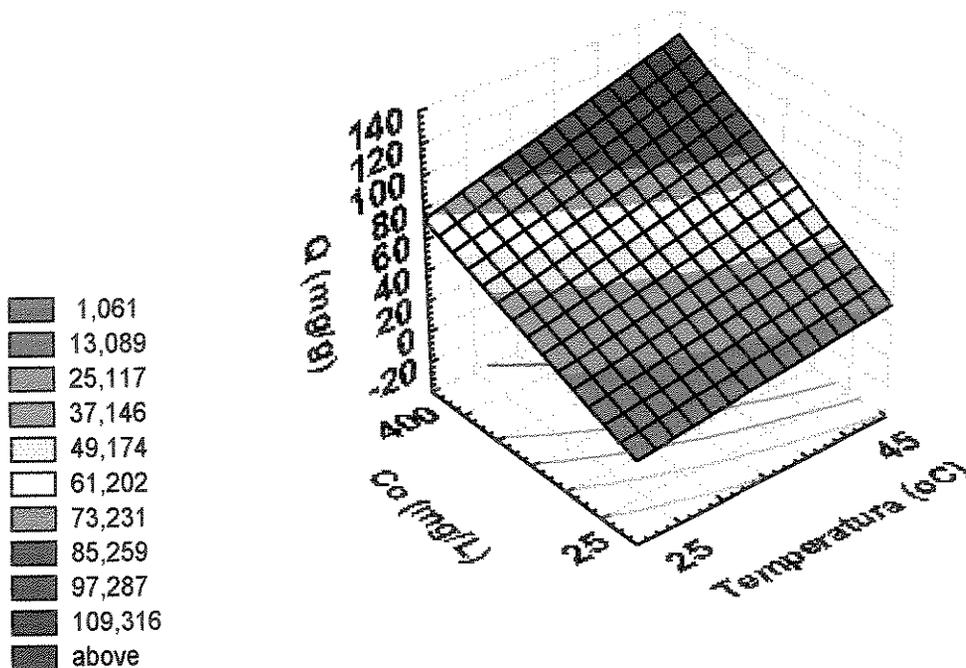


Figura 4.6 – Análise da interação da concentração inicial de Cr(VI) com a temperatura - pH =2 – *Ulva lactuca*

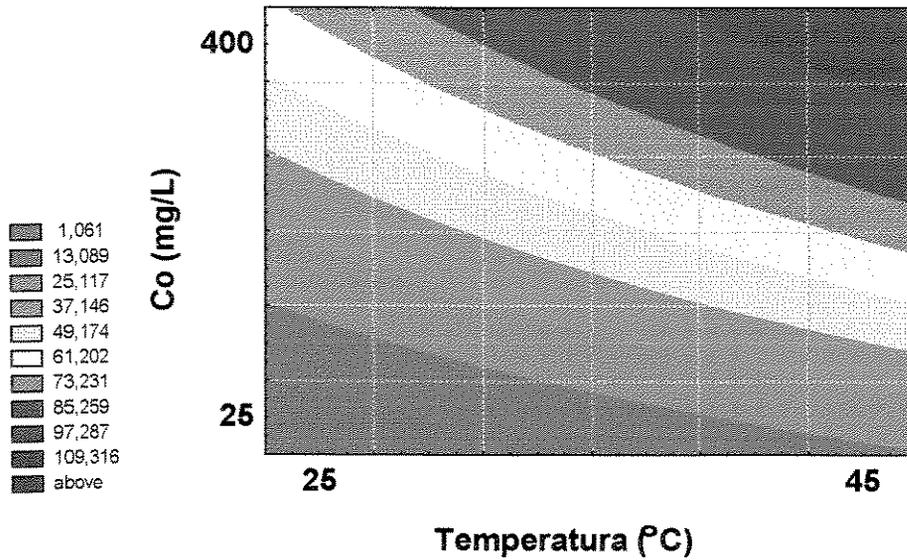


Figura 4.7 – Análise bidimensional da interação da concentração inicial de Cr(VI) com a temperatura - pH =2 – *Ulva lactuca*

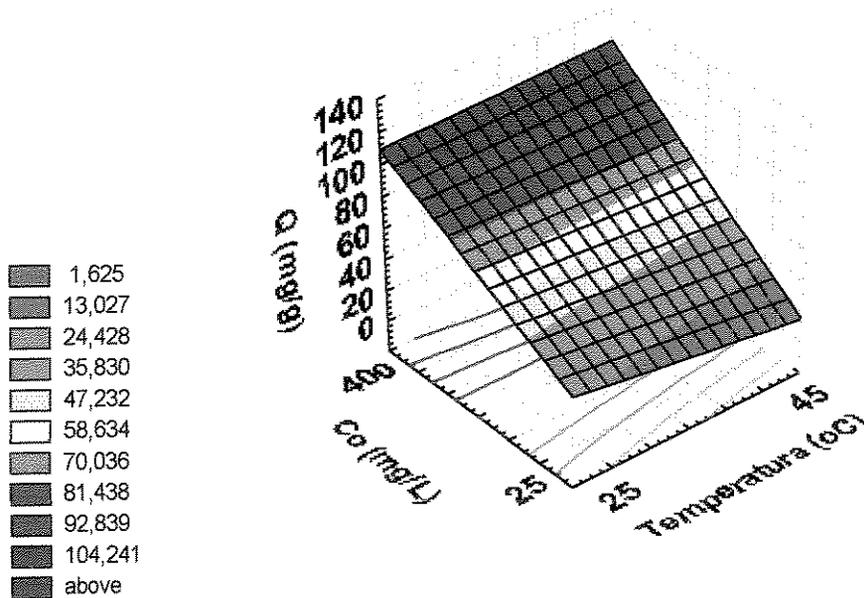
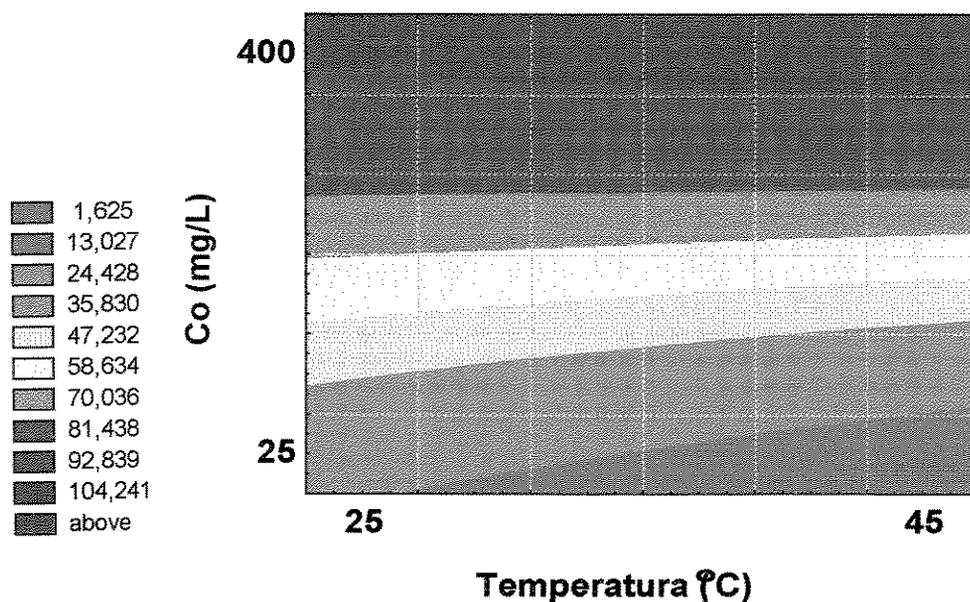


Figura 4.8 – Análise da interação da concentração inicial de Cr(VI) com a temperatura - pH =10 - *Ulva lactuca*



**Figura 4.9– Análise bidimensional da interação da concentração inicial de Cr(VI) com a temperatura - pH =10 - *Ulva lactuca***

Através das figuras 4.10 e 4.13 analisa-se a interação entre o pH da solução e a temperatura do banho, para valores de concentração inicial de Cr(VI) igual a 25 mg/L e 400 mg/L. As figuras 4.10 e 4.11 mostram que, para sistemas com concentrações baixas de Cr(VI), temperaturas altas favorecem a remoção quando o pH da solução é ácido. No caso do pH da solução ser básico, temperaturas menores apresentam resultados melhores de remoção. Para valores altos de concentração inicial de Cr(VI), como é o caso apresentado pelas figuras 4.12 e 4.13, uma variação no pH não afeta a capacidade de remoção do cromo, quando se trabalha em altas temperaturas. Porém, para pH igual a 10, a temperatura não exerce nenhuma influência na capacidade de remoção do metal.

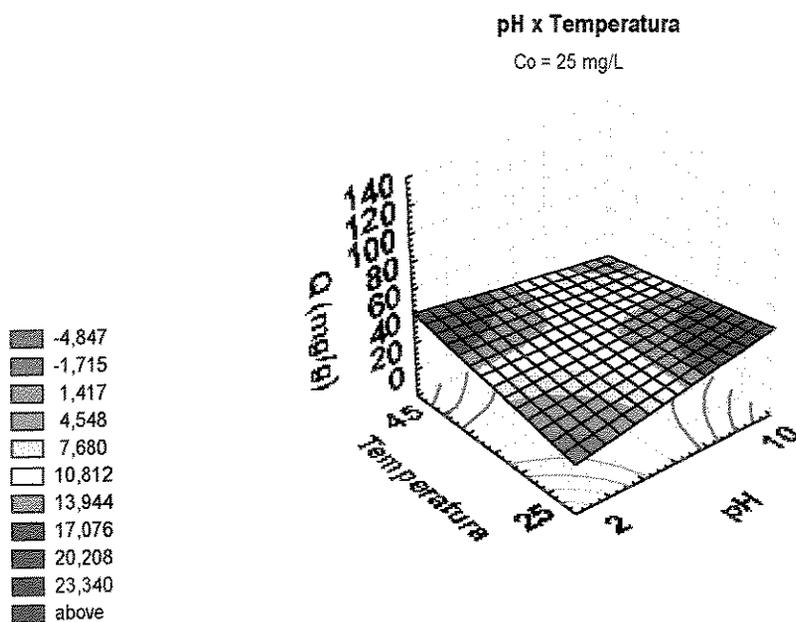


Figura 4.10 – Análise da interação do pH com a temperatura Co = 25 mg/L - *Ulva lactuca*

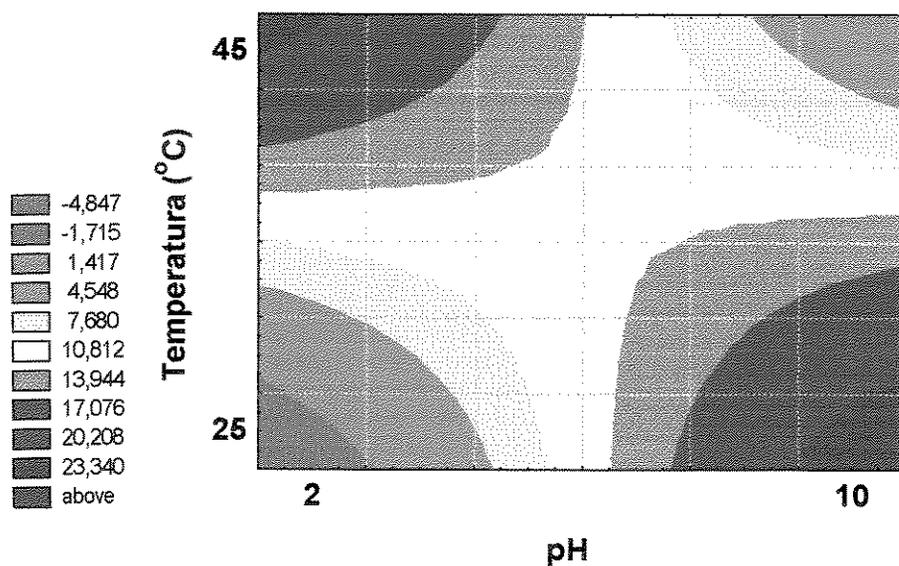


Figura 4.11 – Análise bidimensional da interação do pH com a temperatura Co = 25 mg/L - *Ulva lactuca*

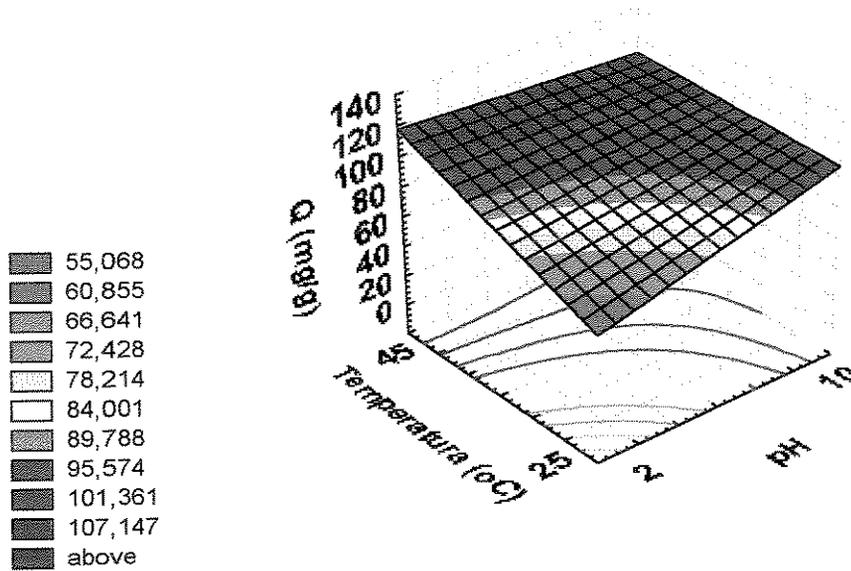


Figura 4.12 – Análise da interação do pH com a temperatura  $C_0 = 400 \text{ mg/L}$  - *Ulva lactuca*

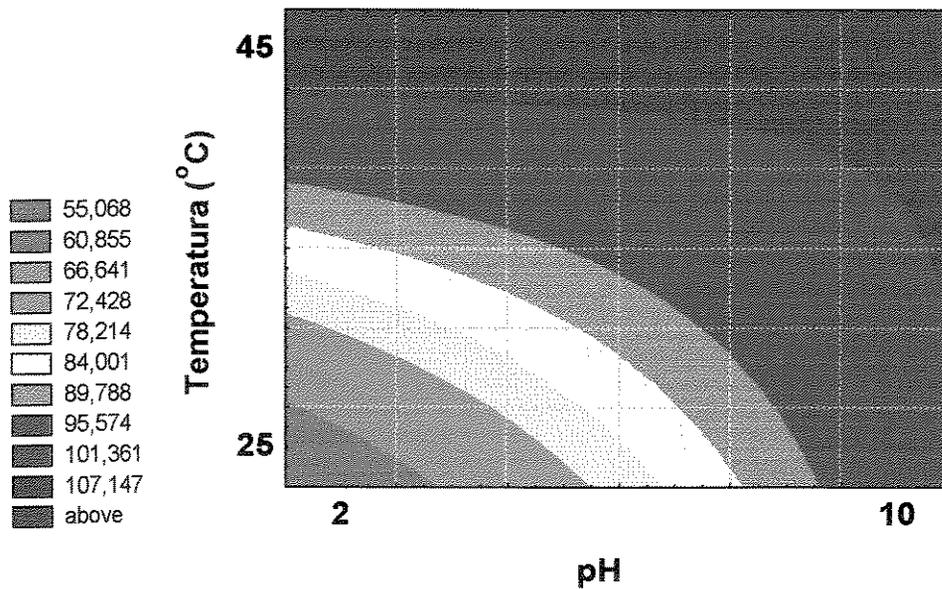


Figura 4.13 – Análise bidimensional da interação do pH com a temperatura  $C_0 = 400 \text{ mg/L}$  - *Ulva lactuca*

Observa-se pelos resultados apresentados que uma maior capacidade de remoção de Cr(VI) é obtida quando se trabalha com os níveis superiores das variáveis selecionadas.

#### **4.2.1 - Análise estatística dos resultados**

A tabela 4.3 apresenta os resultados dos efeitos principais para o processo de bioadsorção de cromo hexavalente em *Ulva lactuca*, envolvendo o estudo de três fatores, ou seja, a temperatura do processo, a concentração inicial de Cr(VI) e o pH. São apresentados também os valores correspondentes ao erro padrão de cada coeficiente, os quais correspondem ao erro médio apresentados pelos resultados das replicatas dos ensaios. Estes resultados foram obtidos também a partir do Statistica<sup>®</sup>, visando o tratamento dos dados experimentais. De posse desses resultados, é possível prever um modelo que represente o sistema em estudo.

O modelo de análise proposto pela técnica do planejamento fatorial estatístico segue uma distribuição normal, dentro de um intervalo de confiança de  $\pm 95\%$ . Quando ambos os intervalos têm sinais iguais esses limites mostram que o fator em questão é estatisticamente significativo, ou seja, há uma relação de proporcionalidade entre os resultados observados e os fatores em questão. Por outro lado, quando os limites do intervalo têm sinais opostos, há a probabilidade de que o verdadeiro valor do efeito seja zero, com isso, não há evidência suficiente para manter o fator em questão no modelo. Neste último caso, o fator é dito não significativo.

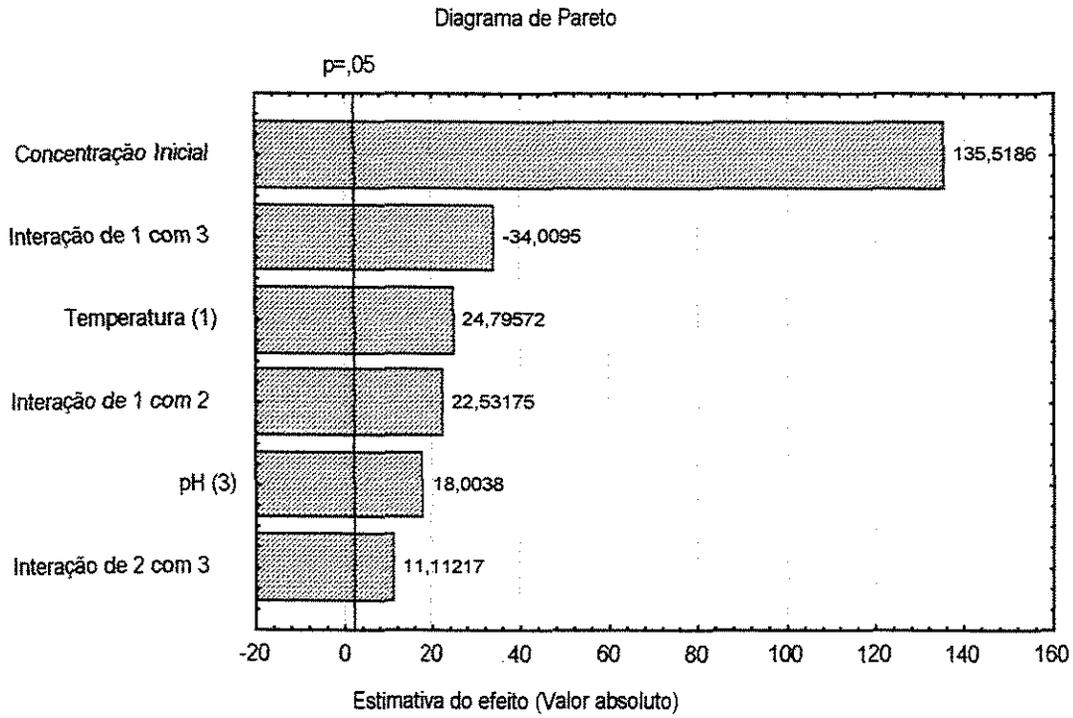
Os resultados apresentados na tabela 4.3 mostram que são estatisticamente significativos os efeitos assinalados com o sinal (\*) para os fatores (A) temperatura, (B) concentração inicial de Cr(VI) e (C) pH, bem como para as interações dois a dois entre as variáveis analisadas. Estes resultados podem ser melhor visualizados através do Diagrama de Pareto na figura 4.14, no qual somente os valores estimados dos efeitos que se

encontrem acima de 5% ( $p=0.05$ ) são significativos para o sistema em estudo. Assim, observa-se que a concentração inicial do metal é um fator altamente relevante ao processo de biossorção, seguido da temperatura e do pH da solução. A interação dessas duas últimas variáveis com a concentração inicial de metal também é de grande significância ao processo.

A tabela 4.3 mostra ainda que a temperatura, a concentração inicial de metal e o pH apresentaram um efeito positivo na capacidade de remoção do Cr(VI), indicando que um aumento no valor dessas variáveis favoreceu o processo de remoção do metal. Esse comportamento está de acordo com os resultados apresentados nos gráficos das figuras 4.2 a 4.13, com exceção das figuras 4.10 e 4.11, que analisam o efeito da interação da temperatura como pH e cujo efeito tem valor negativo. Nesse caso, um aumento na temperatura aumenta a remoção do metal apenas quando o pH é baixo. Em soluções cujo o pH aumenta, a remoção é favorecida a temperaturas mais baixas.

**Tabela 4.3 - Estimativa do efeito das variáveis em estudo no processo de biossorção de Cr(VI) em *Ulva lactuca* (\* Estatisticamente significativos)**

FATOR	EFEITO	ERRO PADRÃO DO EFEITO	INTERVALOS DE CONFIANÇA	
			-95%	+95%
Média	50,8425*	0,300909*	50,1486*	51,5364*
Temperatura (A)	14,9225*	0,601818*	13,5347*	16,3103*
Concentração Inicial de Cr(VI) (B)	81,5575*	0,601818*	80,1697*	82,9453*
pH(C)	10,8350*	0,601818*	9,4472*	12,2228*
Interação (A) com (B)	13,5600*	0,601818*	12,1722*	14,9478*
Interação (A) com (C)	-20,4675*	0,601818*	-21,8553*	-19,0797*
Interação (B) com (C)	6,6875*	0,601818*	5,2997*	8,0753*



**Figura 4.14: Carta de efeitos padronizados para o processo de biossorção de Cr(VI) em *Ulva lactuca*.**

Com base nos efeitos significativos apresentados, é proposto um modelo linear, segundo a equação (4.1), que relaciona a capacidade de remoção de Cr(VI) com os fatores estudados, ou seja, com a temperatura do banho, a concentração inicial de Cr(VI) e o pH da solução.

$$Q = 50,8425 + 7,4613T + 40,7788C + 5,4175P + 6,78(T)(C) - 10,2338(T)(P) + 3,3438(C)(P) \quad (4.1)$$

Sendo:

Q = capacidade de remoção de cromo hexavalente [mg/g]

T = temperatura [°C]

C = concentração inicial de Cr(VI) [mg/L]

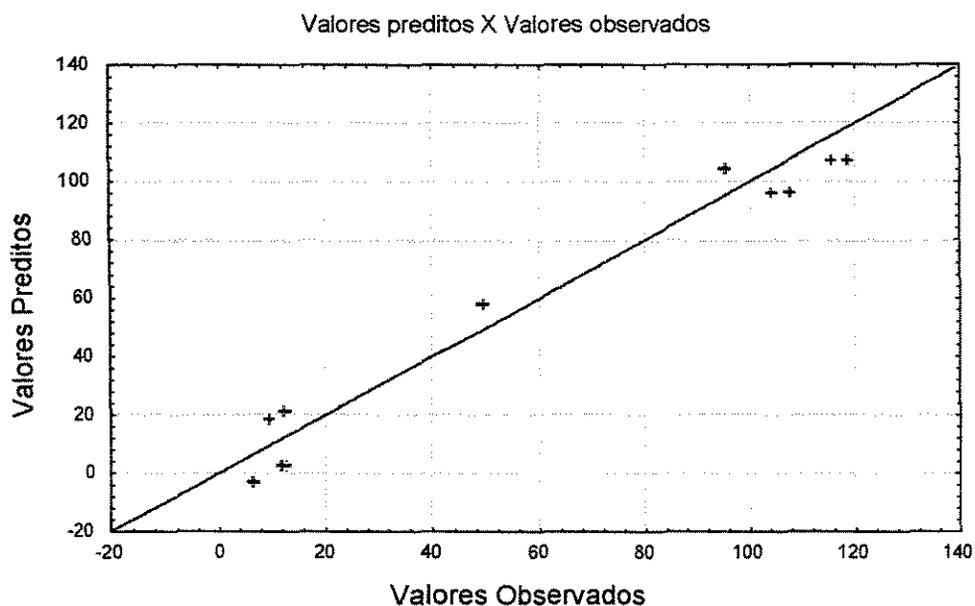
P = pH

É importante notar que estes são modelos que usam valores codificados para as variáveis, ou seja, os valores  $-1$  e  $1$ .

Para avaliar a confiabilidade do modelo proposto, pode-se observar a relação entre o valor predito pelo modelo e o valor observado experimentalmente para Q no gráfico da figura 4.15.

O exame dos resíduos deixados pelo modelo é fundamental na avaliação da sua qualidade do ajuste. Se deixar resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim, pois o modelo ideal não deixa resíduo algum e todas as suas previsões (ou predições, como se diz na estatística) coincidem com os resultados observados (NETO et al., 1995).

A reta de coeficiente angular unitário representa a igualdade entre os valores, enquanto os pontos assinalados correspondem aos valores observados. A pouca dispersão em torno da reta nos fornece um indicativo da confiabilidade do modelo. Porém, conclusões sobre a validade do modelo só podem ser tomadas fazendo-se a análise da variância dos resultados. A tabela 4.4 apresenta a análise da variância (ANOVA) para os ensaios de bioissorção de Cr(VI).



**Figura 4.15 - Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados para o processo de bioacumulação de Cr(VI) em *Ulva lactuca***

Na distribuição estatística F, considerando 6 graus de liberdade para  $MQ_R$  e 9 para  $MQ_r$ , num intervalo de confiança de 95%, encontramos o  $F_{3,10} = 3,37$  (valor tabelado para distribuição F, 95%,  $v_1 = 6$  e  $v_2 = 9$ ). Como  $MQ_R/MQ_r > F$ , a regressão representada pelo modelo para processo de bioacumulação é significativa (Barros Neto et al., 1995).

**Tabela 4.4 - Análise de Variância (ANOVA) dos ensaios de bioabsorção de Cr(VI) em *Ulva lactuca***

FONTE DE VARIAÇÃO	SOMA QUADRÁTICA (SQ)	GRAUS DE LIBERDADE (GL)	MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)
Regressão (R)	30556,88	6	5092,81
Resíduos (r)	1452,55	9	128,06
Falta de ajuste (F <sub>AJ</sub> )	1440,96	1	1440,96
Erro Puro (EP)	11,59	8	1,45
TOTAL	32009,43	15	

$$MQ_R/MQ_r = 5092,81 / 128,06 = 39,77 \quad (4.2)$$

Outro parâmetro observado através da ANOVA é a evidência ou não de falta de ajuste entre os valores previstos e os observados. Isto é feito verificando a relação entre a média quadrática devido à falta de ajuste e a média quadrática devido ao erro puro ( $MQ_{FAJ}/MQ_{EP}$ ). Quanto maior for esta razão, em relação à distribuição F num intervalo de confiança especificado, maior a tendência do modelo proposto não ajustar bem os valores observados. Assim, tem-se a correlação proposta na equação (4.3).

$$MQ_{FAJ}/MQ_{EP} = 1440,96 / 1,45 = 993,76 \quad (4.3)$$

Na distribuição estatística F, considerando o 1 grau de liberdade para  $MQ_{FAJ}$  e os 8 para  $MQ_{EP}$ , num intervalo de confiança de 95%, encontramos:  $F_{1,9} = 5,32$  (valor tabelado na distribuição F, 95%,  $v_1 = 1$  e  $v_2 = 8$ ). Como  $MQ_{FAJ}/MQ_{EP} > F$ , há evidência de falta de ajuste no modelo proposto.

Esses resultam mostram que os efeitos estimados representam bem o sistema, ou seja, a bioissorção de cromo hexavalente nos níveis analisados, mostrando que o modelo é altamente significativo. No entanto, o modelo linear proposto pela equação (4.1) não é o que melhor descreve o sistema em estudo uma vez que apresenta falta de ajuste dos dados experimentais. Isso sugere que o processo segue um modelo quadrático de ajuste dos dados experimentais, ao invés do modelo linear inicialmente proposto.

### **4.3 - CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO DE Cr(VI)**

#### **4.3.1 – Análise do comportamento do pH**

Foram realizados ensaios de cinética de bioissorção de cromo hexavalente em banho finito para concentrações iniciais de Cr(VI) pré-fixadas. Os ensaios foram realizados de acordo com o procedimento experimental descrito no item 3.3.6 do Capítulo 3. As condições operacionais utilizadas para cada ensaio são apresentadas nas tabelas 4.6 a 4.16, para cada uma das algas marinhas estudadas: *Sargassum* sp, *Ulva lactuca* e *Galaxaura* sp.

Esse estudo cinético abrange também uma avaliação sobre o comportamento do pH e a capacidade de remoção de Cr(VI) pelas algas marinhas ao longo do tempo de contato da biomassa e a solução de metal. Além disso analisa-se também a redução do Cr(VI) em solução ácida através da razão Cr(VI)/Cr(III) à temperatura constante. A capacidade de remoção de cromo (Q) foi calculada a partir das concentrações de equilíbrio determinadas de acordo com o procedimento descrito no item 3.3.5 e apresentada no Capítulo 3. A concentração de cromo trivalente, Cr(III), obtida pelo cálculo da diferença entre a concentração de cromo total e de Cr(VI) na solução sobrenadante, possibilitou o cálculo da razão entre Cr(VI)/Cr(III).

O pH da solução de Cr(VI) foi ajustado para 2,0 antes do contato com a biomassa e a mistura foi colocada sob agitação num banho com temperatura controlada para 25°C, durante um período de 6 horas, sem nenhum ajuste posterior do pH. No entanto, para acompanhar a variação do pH ao longo do tempo, este foi medido em intervalos pré-definidos, conforme mostra a tabela 4.5. Este procedimento foi realizado para as três (3) algas marinhas, para uma concentração inicial de 100 mg/L.

A tabela 4.5 mostra que o pH da solução aumenta com o tempo. Das três algas marinhas analisadas, a *Sargassum* sp é a que apresenta a menor variação de pH, quando comparada a *Ulva lactuca* e a *Galaxaura* sp. Esta última alga tem uma variação muito significativa do pH, que inicia em 2,0 e termina em 7, 83. Esse aumento de pH pode ser explicado pelo fato de que algumas espécies de algas vermelhas possuem material calcáreo incorporado em sua superfície (Boney, 1966). Já para a *Ulva lactuca* houve também um aumento do pH, no entanto esse aumento é menos acentuado que para a *Galaxaura* sp e mais acentuado quando comparado à *Sargassum* sp. Este comportamento do pH, que se encontra na forma gráfica, na figura 4.16, é análogo aos demais ensaios realizados, com outras concentração iniciais de metal.

Nos demais ensaios de cinética de biossorção realizados, houve um acompanhamento do pH, porém, o seu comportamento mostrou-se análogo ao apresentado no gráfico da figura 4.16.

A análise da variação da concentração inicial de Cr(VI) e cromo total, da capacidade de remoção de Cr(VI) e da razão Cr(VI)/Cr(III) é apresentada a seguir, para cada uma das algas marinhas estudadas.

Para melhor acompanhamento do estudo da cinética de biossorção do Cr(VI), os resultados foram apresentados de forma sequenciada para a concentração final de cromo, razão Cr(VI)/Cr(III) e capacidade de remoção, em soluções de concentrações iniciais do metal diferentes. essa forma de apresentação foi adotada para as espécies de algas marinhas *Sargassum* sp protonada, *Ulva lactuca* e *Galaxaura* sp.

Tabela 4.5 – Variação de pH com o tempo em processo de bio sorção de Cr(VI)  
 $C_0=100 \text{ mg/L}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$

Tempo (min)	pH <i>Sargassum sp protonada</i>	pH <i>Ulva lactuca</i>	pH <i>Galaxaura sp</i>
0	2,00	2,00	2,00
5	2,45	2,44	5,22
10	2,59	2,64	5,98
20	2,69	2,62	6,38
30	2,67	2,65	6,83
60	2,77	2,66	7,41
120	2,85	2,87	7,58
180	-	3,31	7,58
240	2,90	3,19	7,60
300	2,95	3,50	7,75
360	2,88	4,0	7,83

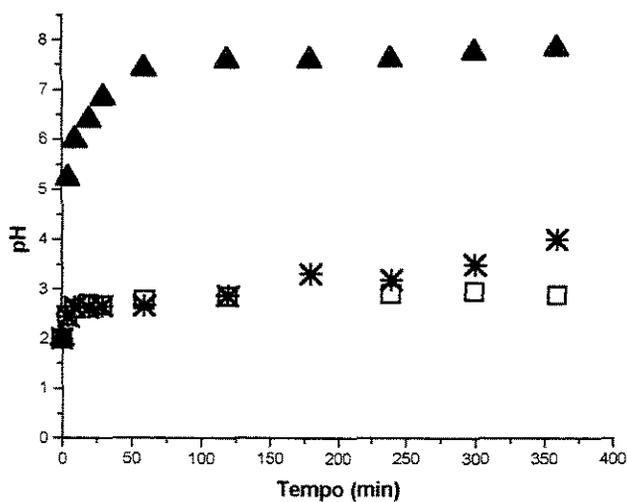


Figura 4.16 – Variação de pH x tempo: (□) *Sargassum sp protonada*; (\*) *Ulva lactuca*; (▲) *Galaxaura sp*;  $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$

### 4.3.2 - Cinética de biossorção de cromo hexavalente em *Sargassum sp*

#### a) - *Influência da concentração inicial de Cr(VI)*

Os ensaios de cinética de biossorção utilizando como biossorvente a alga marinha feofíceea (parda) do gênero *Sargassum sp*, foram realizados de acordo com os parâmetros operacionais apresentados nas tabelas 4.7 a 4.11, para diferentes concentrações iniciais de Cr(VI). As condições experimentais utilizadas nesses ensaios foram baseados na literatura de Kratochvil et al.(1998), inclusive com relação ao uso da biomassa protonada, cujo tratamento é descrito no item 3.3.1 do Capítulo 3. Os resultados da cinética de biossorção são apresentados nas figuras 4.17 a 4.31.

Os resultados obtidos mostram que, com relação à variação da concentração de equilíbrio ao longo do tempo, o comportamento é similar para todos os ensaios independente da concentração inicial de Cr(VI) em questão. Os gráficos das figuras 4.17, 4.20, 4.23, 4.26 e 4.29 mostram que a concentração de cromo diminui consideravelmente com relação ao tempo de contato, sendo que a apresenta valores maiores que a concentração de Cr(VI). A diferença entre a concentração de cromo total e Cr(VI) indica que houve formação de Cr(III) pelas reações de oxi-redução que são favorecidas em pH baixo e no contato com o material orgânico existente na biomassa (Felcman, --). Observa-se ainda que, em pH igual a 2,0, a *Sargassum sp* protonada é saturada de metal após um determinado tempo de contato entre a biomassa e a solução de metal, que é função da concentração inicial de Cr(VI).

Analisando a razão Cr(VI)/ Cr(III) durante o processo de biossorção, observa-se pelas figuras 4.18, 4.24, 4.27 e 4.30 que, à exceção do ensaio de concentração inicial de 300 mg/L de Cr(VI) relativo a figura 4.21, todos os demais ensaios apresentaram o mesmo comportamento, ou seja, que esta razão diminui com o tempo de processo, sendo que a

redução do cromo (VI) é rápida na primeira hora de contato entre a biomassa e a solução carregada de metal.

A capacidade de remoção de cromo determinada através dos ensaios de cinética de biossorção apresentam valores entre 10 a 65 mg de metal / g de biossorvente, sendo que esta capacidade aumenta com o aumento da concentração inicial de Cr(VI).

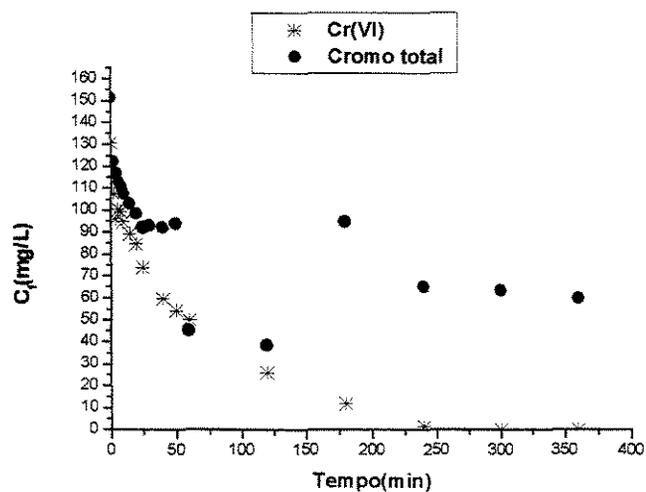
A tabela 4.7 indica as condições experimentais utilizadas neste ensaio e mostra os resultados de concentração de cromo total e de Cr(VI) no equilíbrio, a capacidade de remoção do metal calculada a partir dos valores da concentração e a razão Cr(VI)/Cr(III) para uma concentração inicial de 107 mg/L.

A capacidade de remoção de Cr(VI) pela *Sargassum* sp protonada, nas condições estabelecidas para este ensaio foi alta e atingiu seu valor máximo em 43,51 mg/g, quando não apresentou mais nenhuma variação com relação ao tempo de contato, conforme mostra a figura 4.19.

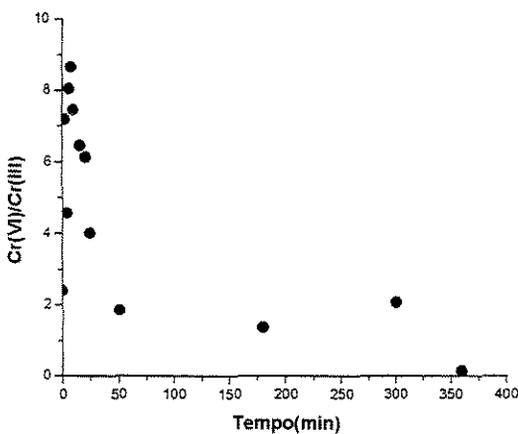
A tabela 4.8 mostra os resultados da cinética de biossorção de Cr(VI) para uma solução com concentração inicial 249,83 mg/L de metal, bem como as condições experimentais de temperatura, pH e massa de biossorvente especificadas para este ensaio.

Tabela 4.7 – Cinética de Biossorção para *Sargassum* sp protonada $C_0=107,00$  mg Cr(VI)/L

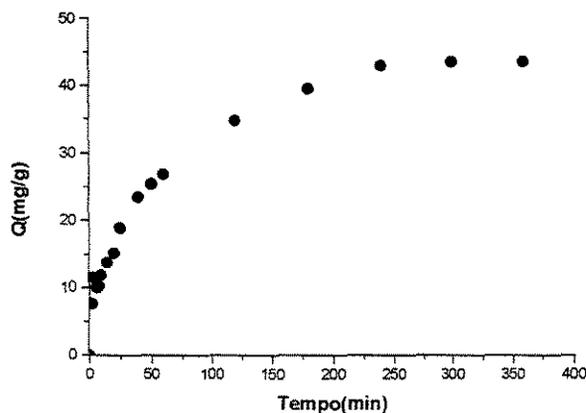
Alga marinha			<i>Sargassum</i> sp protonada			
Temperatura (°C)			25			
pH			2,0			
Massa de biossorvente (g)			0,15			
$C_0$ (mg/L) [Cr(VI)]			107,00			
Tempo (min)	$C_t$ (mg/L) Cr(VI)	Q(mg/g) Cr(VI)	$C_t$ (mg/L) Cromo total	Q(mg/g) Cromo total	$C_t$ (mg/L) Cr(III)	Cr(VI)/Cr(III)
0	107,00	0	151,45	0	44,45	2,41
2	107,50	7,68	122,45	9,52	14,95	7,19
4	96,00	11,51	116,95	11,35	20,95	4,58
6	100,42	10,04	112,90	12,70	12,48	8,05
8	99,33	10,40	110,80	13,40	11,47	8,66
10	94,83	11,90	107,55	14,48	12,72	7,46
15	89,25	13,76	103,05	15,98	13,80	6,47
20	84,75	15,26	98,55	17,48	13,80	6,14
25	73,75	18,93	92,10	19,63	18,35	4,02
30	-	-	93,15	19,28	-	-
40	59,87	23,56	92,30	19,57	32,43	1,85
50	54,30	25,41	94,05	18,98	39,75	2,86
60	49,97	26,86	45,13	35,29	-	-
120	26,10	34,81	38,70	37,43	12,60	2,07
180	11,88	39,55	94,88	18,71	83,00	0,14
240	1,62	42,97	65,38	28,54	63,76	0,025
300	-	43,51	-	29,15	-	-
360	-	43,51	-	30,32	-	-



**Figura 4.17 – Cinética de bioadsorção: Concentração final ( $C_f$ ) X tempo - *Sargassum* sp protonada : pH=2,0; T=25°C; massa =0,15g;  $C_o$ = 107 mg/L**



**Figura 4.18 – Cinética de bioadsorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo - *Sargassum* sp protonada: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g;  $C_o$ = 107 mg/L**



**Figura 4.19 – Capacidade de remoção(Q) x tempo - *Sargassum* sp protonada: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C<sub>0</sub>= 107 mg/L**

Pelos dados apresentado na tabela 4.8 observa-se que logo no início do ensaio, antes mesmo do contato com a biomassa algácea, ocorreu uma grande redução do Cr(VI) para Cr(III), conforme mostra a razão de Cr(VI)/Cr(III) com valor igual a 4,07. Em seguida, durante os primeiros 60 minutos de contato da solução com a biomassa, a redução de Cr(VI) é menor pois a razão Cr(VI)/Cr(III) apresenta valores altos, entre 21,07 a 228, sendo que os valores das concentrações de cromo total e cromo hexavalente são muito próximos um do outro. Entretanto, após esse tempo, verificou-se que a razão Cr(VI)/Cr(III) diminuiu novamente, indicando ou uma nova redução do Cr(VI) para Cr(III), ou então uma possível remoção de cromo trivalente durante este período da reação. Este comportamento encontra-se ilustrado na figura 4.20, que mostra a variação da concentração de cromo total e de Cr(VI) ao longo do tempo. Nessa figura percebe-se a redução do Cr(VI) logo no início do ensaio, e após 60 minutos de contato da solução com a biomassa. Durante o intervalo de tempo de 60 minutos, observa-se que os valores da concentração de cromo total e cromo hexavalente são muito próximos.

Tabela 4.8 – Cinética de Biossorção para *Sargassum* sp protonada $C_0=249,83$  mg Cr(VI) / L

Alga marinha			<i>Sargassum</i> sp protonada			
Temperatura (°C)			25			
pH			2,0			
Massa de biossorvente (g)			0,15			
$C_0$ (mg/L) [Cr(VI)]			249,83			
Tempo (min)	$C_t$ (mg/L) Cr(VI)	Q(mg/g) Cr(VI)	$C_t$ (mg/L) Cromo total	Q(mg/g) Cromo total	$C_t$ (mg/L) Cr(III)	Cr(VI)/Cr(III)
0	249,83	0	311,25	0	0	4,07
2	230,33	6,50	241,00	23,42	10,67	21,59
4	214,50	11,31	230,50	25,84	16,00	13,41
6	228,00	6,69	229,00	25,22	1,00	228,00
8	223,67	7,67	225,25	25,23	1,58	141,56
10	230,00	5,55	232,00	22,19	2,00	115,00
15	221,00	7,69	220,00	24,33	-	-
20	216,00	8,53	217,50	23,75	1,50	144,00
25	210,00	9,56	212,50	23,70	2,50	84,00
30	207,33	9,63	209,25	23,12	1,92	107,98
40	197,83	11,09	198,75	24,00	0,92	215,03
50	184,67	13,03	187,50	24,75	2,83	65,25
60	178,25	13,36	181,50	24,22	3,25	54,85
120	126,50	21,38	163,50	25,61	37,00	3,42
180	100,67	23,87	126,00	29,64	25,33	3,97
240	73,50	25,86	116,75	28,53	43,25	1,7
300	48,10	26,90	-	-	-	--
360	34,60	25,83	-	-	-	--

A figura 4.21 mostra que a razão Cr(VI)/Cr(III) é pequena no início do ensaio, aumentando com o tempo, para depois cair a valores próximos ao valor inicial. Este resultado sugere, podendo estar ocorrendo ou uma oxidação da biomassa, com o cromo trivalente retornando à sua forma hexavalente, ou então a remoção de somente Cr(III).

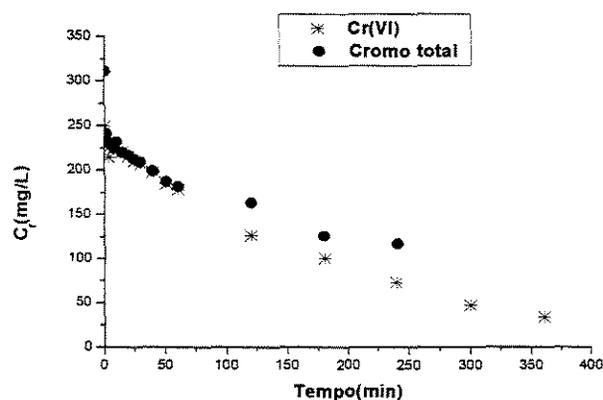


Figura 4.20 – Cinética de biossorção: Concentração final ( $C_f$ ) x tempo - *Sargassum* sp protonada : pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g;  $C_o= 249,83$  mg/L

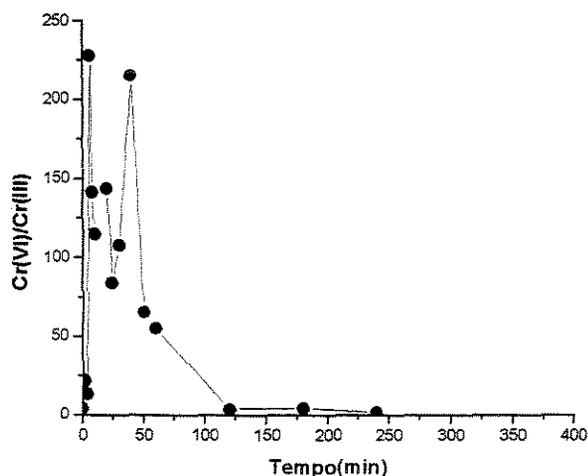
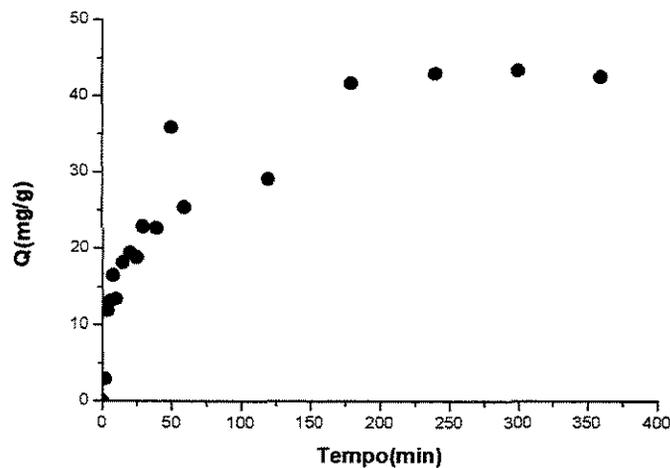


Figura 4.21 – Cinética de biossorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo - *Sargassum* sp protonada: pH=2,0; T=25°C; m=0,15g;  $C_o= 249,83$  mg/L

Embora este ensaio de cinética de biossorção de Cr(VI) apresente este comportamento irregular, onde a razão entre Cr(VI) e Cr(III) aumenta e diminui como tempo, a capacidade de remoção de Cr(VI) apresenta valores altos iguais a 28,53 mg/g aproximadamente, equivalente aos valores obtidos para o ensaio cinético realizado com concentração inicial de Cr(VI) de 107 mg/L, como pode ser observado pela figura 4.22.



**Figura 4.22 – Capacidade de remoção(Q) x tempo - *Sargassum sp* protonada: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C<sub>0</sub>= 249,83 mg/L**

O estudo da cinética de biossorção de Cr(VI) para uma concentração inicial de 497,76 mg/L de metal foi realizado nas condições experimentais apresentadas na tabela 4.9. Essa tabela mostra ainda os resultados obtidos de concentração de cromo total e Cr(VI), bem como a capacidade de remoção de Cr(VI) e a razão de Cr(VI)/Cr(III) relativos à solução de concentração inicial de 497,76 mg/L.

Tabela 4.9 – Cinética de Bioissorção para *Sargassum* sp protonada $C_0=497,76$  mg Cr(VI)/L

Alga marinha		<i>Sargassum</i> sp protonada				
Temperatura (°C)		25				
pH		2,0				
Massa de bioissorvente (g)		0,15				
$C_0$ (mg/L) [Cr(VI)]		497,76				
Tempo (min)	$C_f$ (mg/L) Cr(VI)	Q(mg/g) Cr(VI)	$C_f$ (mg/L) Cromo total	Q(mg/g) Cromo total	$C_f$ (mg/L) Cr(III)	Cr(VI)/Cr(III)
0	497,76	0	589,60	0	0	5,42
2	456,70	13,690	586,00	0,75	129,31	3,53
4	443,70	17,31	580,80	1,76	137,13	3,24
6	432,30	20,08	565,20	4,68	132,91	3,25
8	447,70	14,67	551,20	7,04	103,46	4,33
10	432,30	18,33	548,80	7,14	116,51	3,71
15	-	-	-	-	-	-
20	369,60	20,71	532,80	6,65	263,18	1,4
25	416,00	19,32	547,60	8,82	131,58	3,16
30	-	-	-	-	-	-
40	417,20	22,90	530,80	1,97	113,56	3,67
50	412,40	24,40	593,60	7,75	181,24	2,28
60	390,40	25,13	574,8	4,25	184,40	2,12
120	375,80	35,630	527,60	30,99	151,84	2,47
180	363,20	42,55	553,20	9,44	190,05	1,91
240	292,20	44,97	552,80	10,85	260,61	1,12
300	-	-	-	-	-	-
360	231,80	41,50	495,20	15,33	263,40	0,88

Pelas figuras 4.23 e 4.24, observa-se que a redução do Cr(VI) para Cr(III) ocorreu antes mesmo do contato da solução com a biomassa, ou seja, assim, que a solução foi acidulada. Pela figura 4.24, observa-se que a razão diminuiu logo nos primeiros minutos de contato com a biomassa e depois manteve-se num mesmo patamar, diminuindo em seguida, após duas (2) horas de ensaio, para depois estabilizar, ao final de seis (6) horas quando a razão entre as espécies de Cr(VI) e de Cr(III) é da ordem de 1:1. A capacidade de remoção de Cr(VI), foi rápida nos primeiros trinta (30) minutos de ensaio, tornando-se mais lenta, até ficar constante ao final de seis (6) horas de contato e estabiliza-se em aproximadamente 45 mg/g, conforme mostra a figura 4.25.

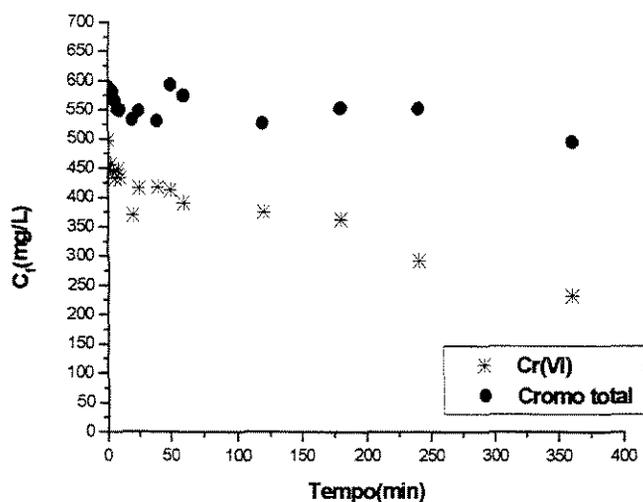


Figura 4.23 – Cinética de biossorção: Concentração final ( $C_f$ ) X tempo - *Sargassum* sp protonada : pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g;  $C_o$ = 497,76 mg/L

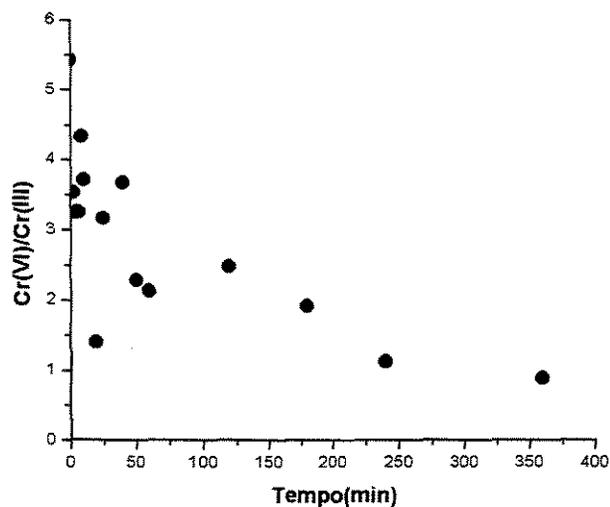


Figura 4.24 – Cinética de biossorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo - *Sargassum* sp protonada: pH=2,0; T=25°C; m=0,15g; C<sub>0</sub>= 497,76 mg/L

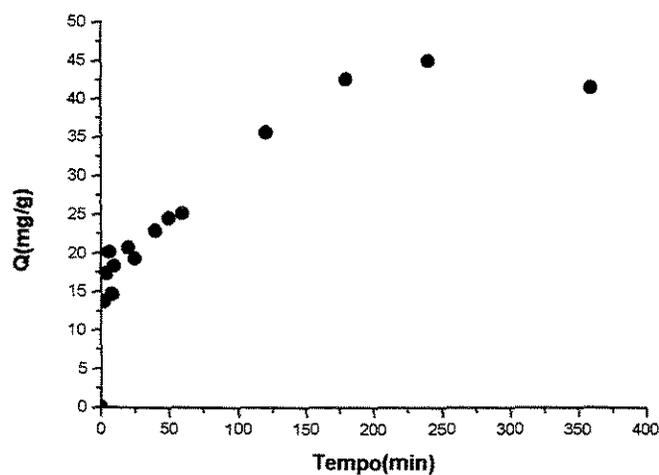


Figura 4.25 – Capacidade de remoção(Q) x tempo - *Sargassum* sp protonada: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C<sub>0</sub>= 497,76 mg/L

A tabela 4.10 apresenta as condições experimentais utilizadas para os ensaios de cinética de bioissorção de Cr(VI) com concentração inicial de 540,00 mg/L do metal. Ao final desse ensaio cinético foram analisadas as concentrações de cromo total e Cr(VI), possibilitando assim o cálculo da capacidade de remoção de Cr(VI) e da razão Cr(VI)/Cr(III). Esses dados encontram-se listados na tabela 4.10 a seguir.

As figuras 4.26 e 4.27 mostram que, assim como os demais ensaios de cinética de bioissorção realizados com concentrações iniciais de Cr(VI) inferiores, também neste caso, houve redução do Cr(VI) antes mesmo do contato com a biomassa, logo que a solução teve seu pH ajustada para 2,0, conforme indica a diferença entre as concentrações de cromo total e de Cr(VI) logo no início do ensaio. Pela figura 4.27, observa-se que a razão Cr(VI)/Cr(III) diminuiu rapidamente em uma (1) hora de contato, depois torna-se mais lenta, até estabilizar-se em aproximadamente 1,0, indicando que ao final de seis (6) horas de contato com a biomassa coexistem na solução espécie de Cr(VI) e de Cr(III) na proporção de 1:1.

A capacidade de remoção de Cr(VI), segundo a figura 4.28, é a mesma quando comparada aos ensaios cinéticos realizados com concentração inicial de Cr(VI) menores, e estabiliza-se em 43 mg/g.

Tabela 4.10 – Cinética de Bioissorção para *Sargassum* sp protonada $C_0=540,00$  mg Cr(VI)/L

Alga marinha			<i>Sargassum</i> sp protonada			
Temperatura (°C)			25			
pH			2,0			
Massa de bioissorvente (g)			0,15			
$C_0$ (mg/L) [Cr(VI)]			540,00			
Tempo (min)	$C_t$ (mg/L) Cr(VI)	Q(mg/g) Cr(VI)	$C_t$ (mg/L) Cromo total	Q(mg/g) Cromo total	$C_t$ (mg/L) Cr(III)	Cr(VI)/Cr(III)
0	540,00	0	618,00	0	0	6,92
2	531,33	2,89	600,00	8,08	68,67	7,74
4	503,00	11,84	600,80	4,48	97,8	5,14
6	497,33	13,08	600,80	9,97	103,47	4,81
8	484,00	16,43	603,60	12,61	119,60	4,05
10	492,33	13,35	601,60	19,18	109,27	4,51
15	472,00	18,13	600,80	13,87	128,8	3,66
20	463,33	19,42	603,20	14,57	139,87	3,31
25	461,67	18,80	602,40	17,52	140,73	3,28
30	439,33	22,82	605,60	21,99	166,27	2,64
40	434,00	22,61	589,20	23,36	155,20	2,8
50	360,67	35,8667	574,00	25,00	213,33	1,69
60	404,00	25,39	578,40	21,75	174,40	2,32
120	372,33	29,06	542,80	27,43	170,47	2,18
180	279,67	41,65	502,00	26,96	222,33	1,26
240	247,17	42,945	451,20	28,42	204,03	1,21
300	215,00	43,33	477,60	24,70	262,60	0,82
360	185,83	42,50	467,20	23,22	281,37	0,66

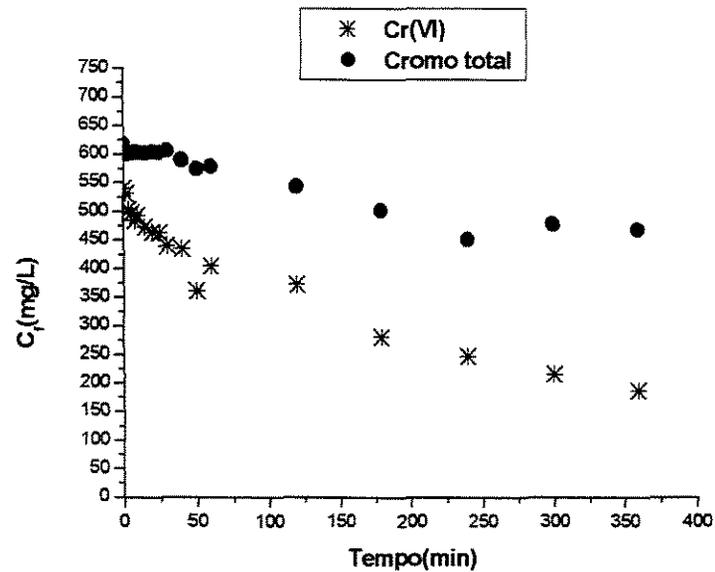


Figura 4.26 – Cinética de bioadsorção: Concentração final ( $C_f$ ) X tempo - *Sargassum sp* protonada : pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g;  $C_o= 540$  mg/L

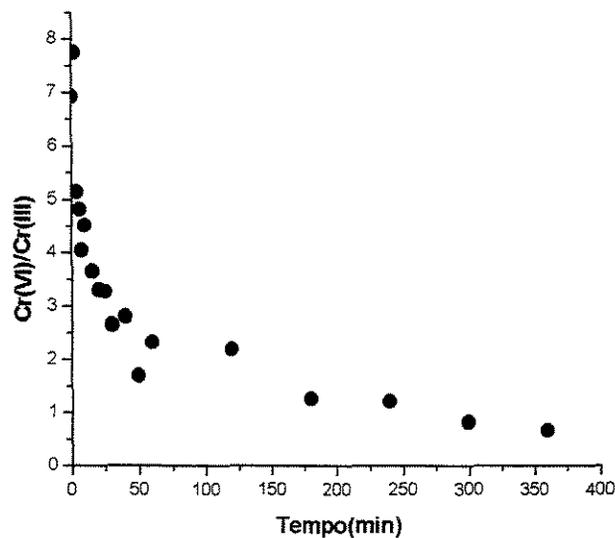
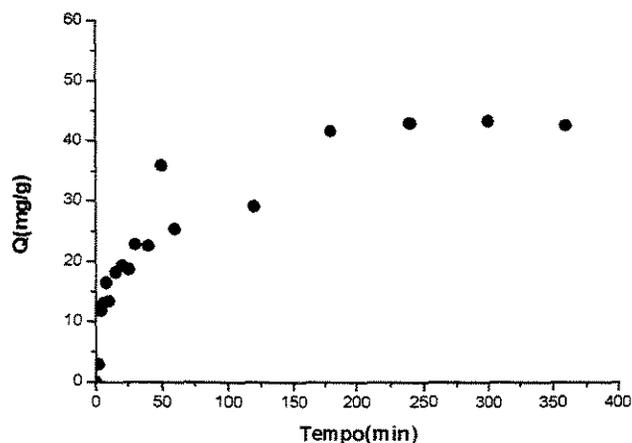


Figura 4.27 – Cinética de bioadsorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo - *Sargassum sp* protonada: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g;  $C_o= 540$  mg/L



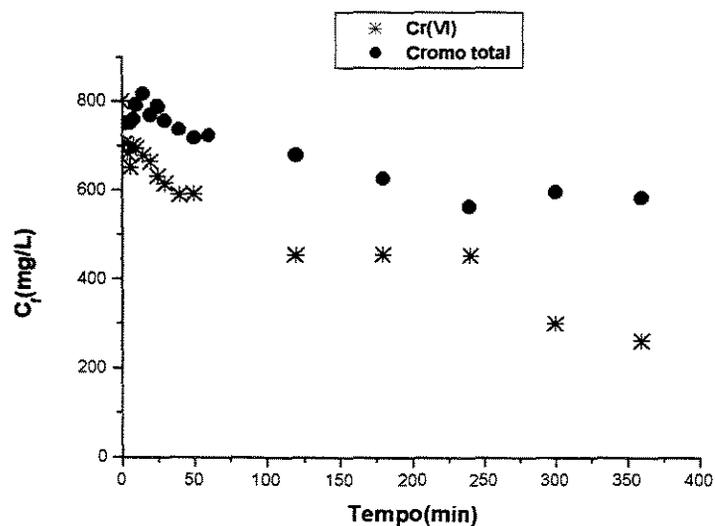
**Figura 4.28 – Capacidade de remoção(Q) x tempo - *Sargassum sp* protonada: pH=2,0; T=25°C; m=0,15g; C<sub>0</sub>= 540 mg/L**

Para finalizar os ensaios de cinética de biossorção de Cr(VI) com a *Sargassum sp* protonada, foi analisada uma solução com concentração inicial de metal igual a 799,10 mg/L. As condições experimentais são indicadas na tabela 4.11, bem como os resultados obtidos para a concentração de cromo total e Cr(VI), a partir dos quais calcula-se a capacidade de remoção de Cr(VI) e a razão entre o cromo hexavalente e trivalente.

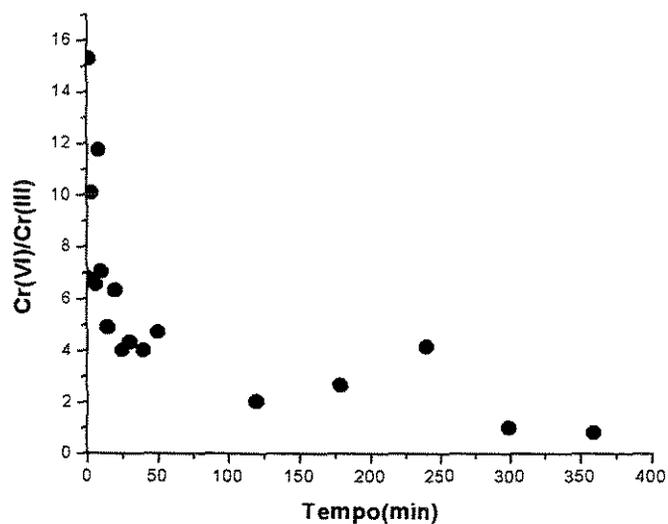
Obedecendo a tendência observada nos ensaios de cinética de biossorção de Cr(VI) anteriores, também neste ensaio houve redução do Cr(VI) antes do contato com a biomassa, após a acidificação da solução em pH igual a 2,0. No entanto, analisando os dados relativos à razão Cr(VI)/Cr(III) na tabela 4.10, e observando o gráfico da figura 4.29, verifica-se que a redução de Cr(VI) continua a ocorrer durante todo o tempo de contato da solução com a biomassa. A figura 4.30 mostra que grande quantidade de Cr(VI) foi reduzido e em duas (2) horas de ensaio, haviam na solução sobrenadante, espécies de Cr(VI) e Cr(III) na razão de 1:2, respectivamente.

Tabela 4.11 – Cinética de Biossorção para *Sargassum* sp protonada –  $C_0=799,10$  mg/L

Alga marinha			<i>Sargassum</i> sp protonada			
Temperatura (°C)			25			
pH			2,0			
Massa de biossorvente (g)			0,15			
$C_0$ (mg/L) [Cr(VI)]			799,10			
Tempo (min)	$C_f$ (mg/L) Cr(VI)	Q(mg/g) Cr(VI)	$C_f$ (mg/L) Cromo total	Q(mg/g) Cromo total	$C_f$ (mg/L) Cr(III)	Cr(VI)/Cr(III)
0	799,10	0	916,8	0	0	6,79
2	703,94	31,72	750,0	7,5	46,06	15,28
4	683,20	37,09	751,0	6,88	67,80	10,08
6	651,48	45,27	751,0	6,59	99,52	6,55
8	699,87	29,11	759,5	3,81	59,63	11,74
10	693,77	29,49	792,0	--	98,23	7,06
15	677,91	32,32	816,0	--	138,09	4,91
20	664,09	34,2	769,0	0,89	104,91	6,33
25	631,15	40,31	788,0	--	156,85	4,02
30	614,88	41,76	757,0	3,51	142,12	4,33
40	590,07	44,59	736,5	7,68	146,43	4,03
50	592,11	41,40	717,5	11,00	125,39	4,72
60	--	--	723,0	9,24	--	--
120	453,84	59,85	678,5	16,29	224,66	2,02
180	455,87	54,92	627,5	23,2	171,63	2,66
240	454,65	50,52	564,0	30,58	109,35	4,16
300	300,12	66,53	597,0	23,4	296,88	1,01
360	261,89	64,46	584,0	22,62	322,11	0,81

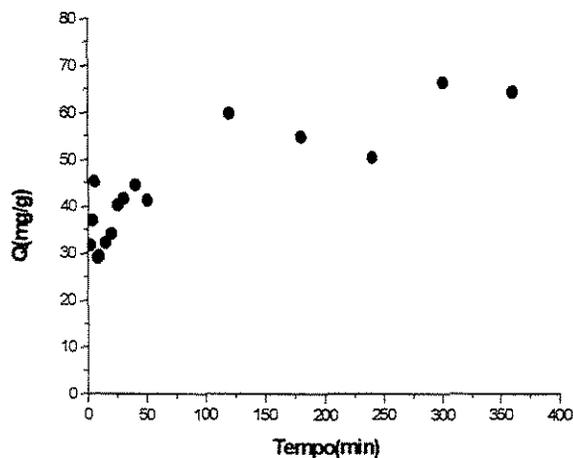


**Figura 4.29 – Cinética de bioadsorção: Concentração final ( $C_f$ ) X tempo - *Sargassum sp* protonada : pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g;  $C_o= 799,10$  mg/L**



**Figura 4.30 – Cinética de bioadsorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo - *Sargassum sp* protonada: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g;  $C_o= 799,10$  mg/L**

Ao analisar a figura 4.31 observa-se que a capacidade de remoção de Cr(VI), foi superior aos ensaios cinéticos com soluções de baixa concentração de metal, atingindo um valor máximo de aproximadamente 65 mg/g.



**Figura 4.31 – Capacidade de remoção(Q) x tempo - *Sargassum sp* protonada: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C<sub>0</sub>= 799,10 mg/L**

Com base nos resultados expostos pode-se observar que a redução do cromo hexavalente ocorre em pH ácido e é favorecida pelo contato com os grupos funcionais orgânicos existentes na superfície da biomassa. Altas concentrações de Cr(VI) favorecem a capacidade de remoção do metal pela *Sargassum sp* protonada, nas condições estabelecidas para os ensaios de cinética de bioadsorção, conforme pode-se observar pelos ensaios com concentração inicial de 799,10mg/L de metal. Donmez et al (1999), em seus experimentos de bioadsorção de Cr(VI) em três diferentes espécies de algas marinhas, observaram que a capacidade de remoção aumenta com o aumento da concentração do metal e atribuiu esse fato a maior probabilidade do metal ligar-se à biomassa.

### **4.3.3 - Cinética de bio sorção de cromo hexavalente em *Ulva lactuca***

#### ***b) - Influência da temperatura e da massa de bio sorvente***

Os ensaios de cinética de bio sorção em banho finito utilizando como bio sorvente a alga marinha cloroficea (verde) da espécie *Ulva lactuca*, foram realizados de acordo com as condições experimentais descritas nas tabelas 4.12 a 4.14., para uma concentração inicial de Cr(VI) fixa em 400 mg/L. Para estes ensaios foi avaliada a influência da temperatura de processo e da quantidade de massa de bio sorvente.

Os resultados apresentados nas tabelas 4.12 a 4.14 e nas figuras 4.32, 4.33, 4.35, 4.36, 4.38,e 4.39 mostram que houve redução do Cr(VI) para Cr(III). No entanto, ao analisar as figuras 4.34, 4.37 e 4.40, que apresentam a capacidade de remoção de Cr(VI) da *Ulva lactuca*, observou-se valores menores de Q quando comparados aos obtidos para a *Sargassum* sp protonada, indicando uma menor afinidade da *Ulva lactuca* pelo cromo hexavalente.

Entretanto, a velocidade de remoção de Cr(VI) para a *Ulva lactuca* foi maior quando comparada à *Sargassum* sp protonada, ocorrendo em 60 minutos de contato de solução de cromo com a biomassa, porém com uma performance de remoção de Cr(VI) inferior, indicando uma saturação dos sítios de ligação da biomassa em estudo. Essa rápida saturação da biomassa sugere que a *Ulva lactuca* possui menos sítios ativos disponíveis para a captura do Cr(VI) que a *Sargassum* sp protonada, sendo eles ocupados com o metal em um tempo menor.

A tabela 4.12 mostra as condições experimentais dos ensaios cinéticos de bio sorção de Cr(VI), utilizando como biomassa algas marinhas da espécie *Ulva lactuca*. Essa tabela mostra ainda os dados de concentração de cromo total e Cr(VI) obtidos nesses

ensaios, a partir dos quais foram calculadas a capacidade de remoção do metal com o tempo, bem como a razão Cr(VI)/Cr(III) do sistema em estudo.

As figuras 4.32 e 4.33 mostram que a *Ulva lactuca* apresenta um comportamento diferente quanto à redução do Cr(VI), quando comparada aos ensaios realizados com a *Sargassum* sp protonada. Embora possa se observar pela figura 4.32 que a redução do Cr(VI) ocorra antes mesmo do contato com a biomassa, assim que o pH da solução é ajustado para 2,0, a figura 4.33 mostra que a razão entre o Cr(VI)/Cr(III) não varia quando a solução de cromo é colocada em contato com a biomassa, mantendo-se constante num valor igual a 1,3. Isso indica que a *Ulva lactuca* não possui os mesmos grupos orgânicos presentes na *Sargassum* sp protonada e que favorecem a redução do cromo hexavalente, sendo devido ao pH ácido a formação do cromo trivalente na solução.

A figura 4.34 mostra que a capacidade máxima de remoção de Cr(VI) pela *Ulva lactuca* é de aproximadamente de 3,5 mg/g, sendo este valor considerado baixo quando comparado com os valores obtidos pela *Sargassum* sp protonada em ensaios cinéticos anteriores.

Tabela 4.12 – Cinética de bioissorção para *Ulva lactuca*: T = 25°C; massa = 5g

Alga marinha			<i>Ulva lactuca</i>			
Temperatura (°C)			25			
pH			2,0			
Massa de bioissorvente (g)			5,0			
C <sub>0</sub> (mg/L) [Cr(VI)]			400			
Tempo (min)	C <sub>t</sub> (mg/L) Cr(VI)	Q(mg/g) Cr(VI)	C <sub>t</sub> (mg/L) Cromo total	Q(mg/g) Cromo total	C <sub>t</sub> (mg/L) Cr(III)	Cr(VI)/Cr(III)
0	400,00	0	400,00	0	0	0
2	87,97	3,12	155,47	2,45	67,5	1,30
4	80,83	3,19	142,84	2,57	62,01	1,30
6	78,19	3,22	138,19	2,62	59,99	1,30
8	77,07	3,23	136,2	2,64	59,13	1,30
10	73,49	3,27	129,89	2,7	56,39	1,30
15	74,44	3,26	131,55	2,68	57,11	1,30
20	63,34	3,37	111,95	2,88	48,6	1,30
25	59,21	3,41	104,64	2,95	45,43	1,30
30	53,95	3,46	95,34	3,05	41,39	1,30
35	49,81	3,5	88,03	3,12	38,22	1,30
40	48,57	3,51	85,84	3,14	37,27	1,30
45	45,11	3,55	79,73	3,2	34,62	1,30
50	43,08	3,57	76,14	3,24	33,06	1,30
55	42,03	3,58	74,28	3,26	32,25	1,30
60	41,05	3,59	72,55	3,27	31,5	1,30
80	38,57	3,61	68,165	3,32	29,59	1,30
100	38,65	3,61	68,29	3,32	29,64	1,30
120	38,34	3,62	67,77	3,32	29,42	1,30

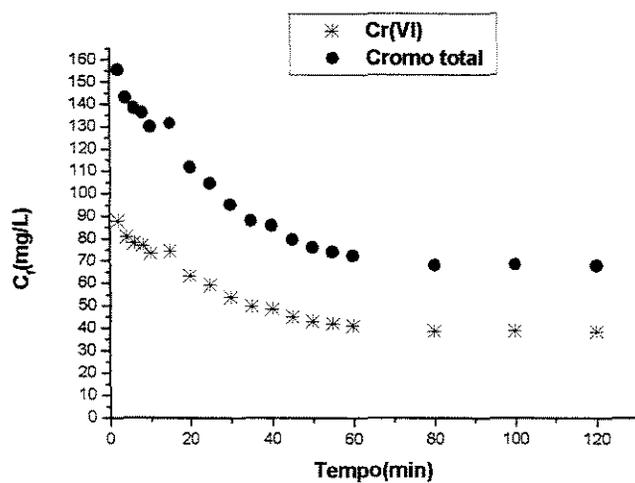


Figura 4.32 – Cinética de biossorção: Concentração final ( $C_t$ ) X tempo - *Ulva lactuca* :  
pH=2,0; T=25°C; massa=5,0g;  $C_o$ = 400 mg/L

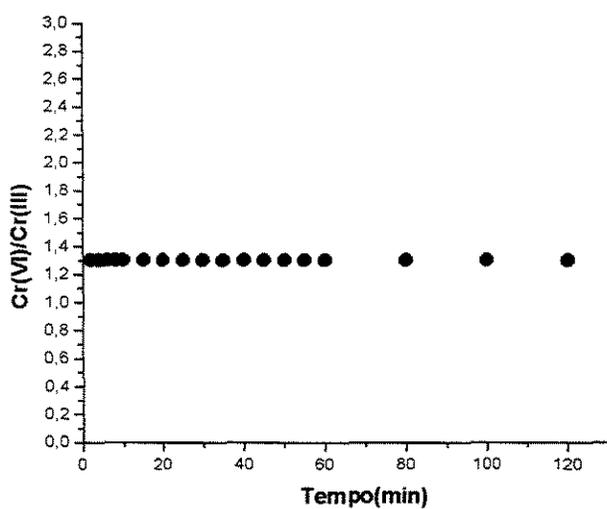
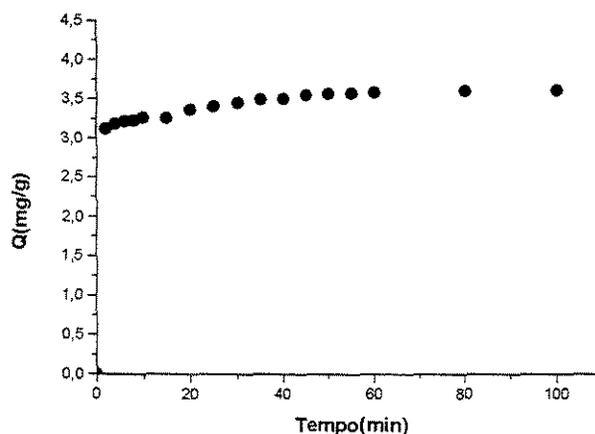


Figura 4.33 – Cinética de biossorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo - *Ulva lactuca*:  
pH=2,0; T=25°C; massa=5,0g;  $C_o$ = 400 mg/L



**Figura 4.34 – Capacidade de remoção(Q) x tempo - *Ulva lactuca*: pH=2,0; T=25°C; massa=5,0g; C<sub>o</sub>= 400 mg/L**

A tabela 4.13 mostra os dados obtidos para ensaios de cinética de biossorção realizados nas mesmas condições dos ensaios relativos a tabela 4.12, porém com uma temperatura maior de 45°C.

Observa-se através dos resultados apresentados na tabela 4.13 e pelos gráficos das figuras 4.35 e 4.36 que um aumento na temperatura não favoreceu a redução Cr(VI) com o tempo, mantendo assim o mesmo comportamento cinético dos ensaios realizados a 25°C. Dessa forma, verifica-se que o cromo trivalente foi formado no início do ensaio, durante a acidulação da solução de Cr(VI), sem qualquer influência da biomassa como mostram os valores da razão Cr(VI)/Cr(III) obtidos em função do tempo.

Tabela 4.13 – Cinética de bio sorção para *Ulva lactuca*: T = 45°C; massa 5g

Alga marinha			<i>Ulva lactuca</i>			
Temperatura (°C)			45			
pH			2,0			
Massa de bio sorvente (g)			5,0			
C <sub>0</sub> (mg/L) [Cr(VI)]			400			
Tempo (min)	C <sub>t</sub> (mg/L) Cr(VI)	Q(mg/g) Cr(VI)	C <sub>t</sub> (mg/L) Cromo total	Q(mg/g) Cromo total	C <sub>t</sub> (mg/L) Cr(III)	Cr(VI)/Cr(III)
0	400	0	400	0	0	0
2	124,25	2,76	219,78	1,80	95,53	1,30
4	113,72	2,86	201,16	1,99	87,44	1,30
6	111,09	2,89	196,51	2,03	85,42	1,30
8	108,08	2,92	191,19	2,09	83,11	1,30
10	98,31	3,02	173,89	2,26	75,58	1,30
15	92,86	3,07	164,25	2,36	71,39	1,30
20	90,23	3,1	159,6	2,4	69,37	1,30
30	85,15	3,15	150,6	2,49	65,45	1,30
35	79,14	3,21	139,98	2,60	60,84	1,30
40	81,02	3,19	143,3	2,57	62,28	1,30
45	71,24	3,29	126,02	--	--	
50	69,36	3,31	122,69	2,77	53,33	1,30
55	64,66	3,35	114,40	2,86	49,74	1,30
60	61,28	3,39	108,40	2,92	47,12	1,30
80	-	-	101,80	2,98	-	-
100	-	-	99,62	3,00	-	-
120	55,83	3,44	98,75	3,01	42,92	1,30

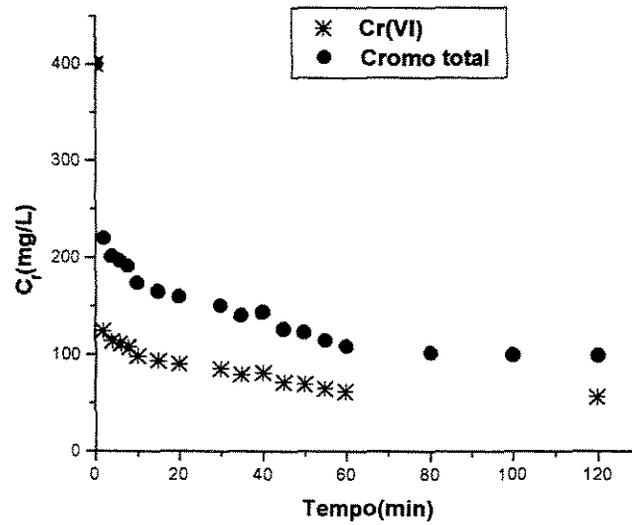


Figura 4.35 – Cinética de bioadsorção: Concentração final ( $C_f$ ) X tempo - *Ulva lactuca* :  
 pH=2,0; T=45°C; massa=5,0g;  $C_o= 400$  mg/L

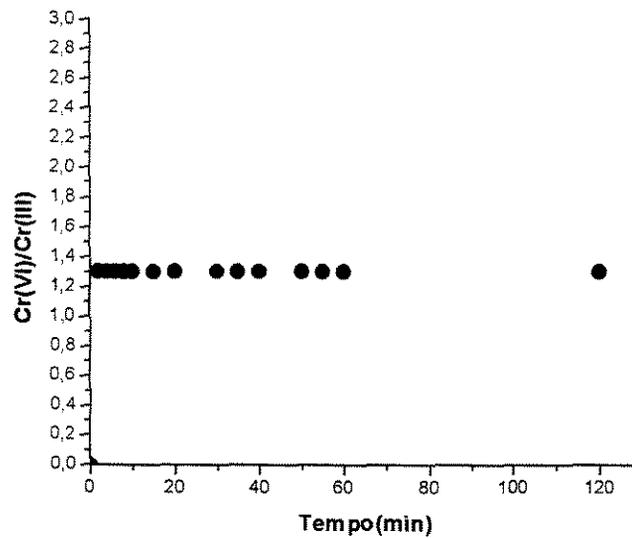
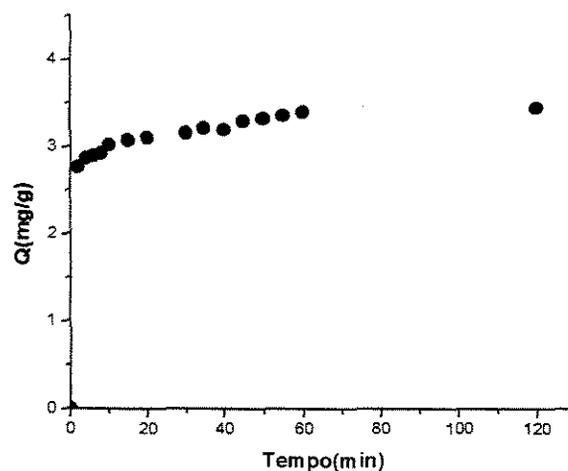


Figura 4.36 – Cinética de bioadsorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo - *Ulva lactuca*:  
 pH=2,0; T=45°C; massa=5,0g;  $C_o= 400$  mg/L

Um aumento de 25°C para 45°C na temperatura dos ensaios de cinética de bioissorção não apresentou melhorias na capacidade de remoção de Cr(VI) pela *Ulva lactuca*, conforme dados apresentados na tabela 4.13 e no gráfico da figura 3.37. O valor da máxima capacidade de remoção de Cr(VI) para este ensaio é de aproximadamente 3,4 mg/g.



**Figura 4.37 – Capacidade de remoção(Q) x tempo - *Ulva lactuca*: pH=2,0; T=45°C; massa=5,0g; C<sub>0</sub>= 400 mg/L**

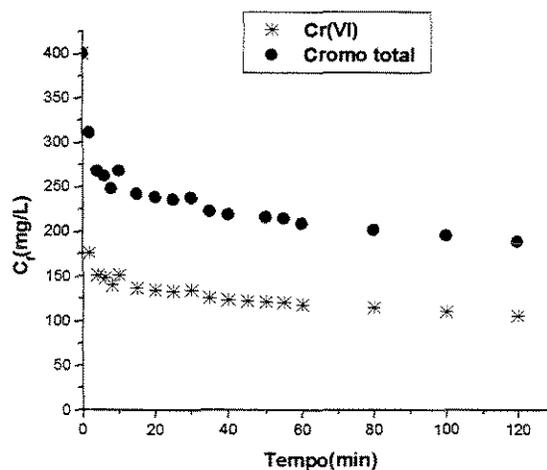
Para avaliar a influência da massa de bioissorvente na capacidade de remoção de Cr(VI) pela *Ulva lactuca*, foram realizados ensaios cinéticos nas condições experimentais estabelecidas na tabela 4.14. A partir desses ensaios, obteve-se os resultados apresentados na tabela 4.14 e nos gráficos das figuras 4.38 a 4.40.

Tabela 4.14 – Cinética de bioissorção para *Ulva lactuca*: T = 45°C; massa = 1g

Alga marinha			<i>Ulva lactuca</i>			
Temperatura (°C)			45			
pH			2,0			
Massa de bioissorvente (g)			1,0			
C <sub>0</sub> (mg/L) [Cr(VI)]			400			
Tempo (min)	C <sub>t</sub> (mg/L) Cr(VI)	Q(mg/g) Cr(VI)	C <sub>t</sub> (mg/L) Cromo total	Q(mg/g) Cromo total	C <sub>t</sub> (mg/L) Cr(III)	Cr(VI)/Cr(III)
0	400	0	400	0	0	0
2	175,94	2,24	311,2	0,89	135,26	1,30
4	151,50	2,48	267,9	1,32	116,40	1,30
6	148,12	2,52	262	1,38	113,88	1,30
8	140,23	2,60	248	1,52	107,77	1,30
10	151,50	2,48	267,9	1,32	116,40	1,30
15	136,84	2,63	242,06	1,58	105,22	1,30
20	134,96	2,65	238,70	1,61	103,74	1,30
25	133,08	2,67	235,40	1,65	102,32	1,30
30	134,59	2,65	238,07	1,62	103,48	1,30
35	125,94	2,74	222,80	1,77	96,86	1,30
40	123,68	2,76	218,80	1,81	95,12	1,30
45	122,10	2,78	-	-	-	--
50	121,80	2,78	216,10	1,84	94,30	1,29
55	121,05	2,79	214,80	1,85	93,75	1,29
60	118,42	2,82	208,80	1,91	90,38	1,31
80	115,00	2,85	201,75	1,98	86,75	1,32
100	110,00	2,90	195,30	2,05	85,30	1,29
120	105,64	2,94	188,80	2,11	83,16	1,27

Os resultados mostram que, assim como a temperatura, uma variação na massa do bioissorvente também exerce pouca influência na performance da *Ulva lactuca* durante a remoção de Cr(VI). Comparando os gráficos das figuras 4.35 e 4.38 observa-se que ambas apresentam o mesmo comportamento com relação ao tempo de saturação da biomassa, que ocorreu em cerca de 60 minutos de contato entre a solução de metal e o bioissorvente. fazendo a mesma comparação entre os gráficos da figuras 4.36 e 4.39, observa-se que não houve nenhuma mudança na razão de Cr(VI)/Cr(III), que permaneceu constante em 1,3 para os dois ensaios analisados. A capacidade de remoção de Cr(VI) também não apresentou diferença significativa com a redução da massa de bioissorvente, conforme mostram as figuras 4.37 e 4.40.

Esses resultados indicam que um aumento de 5 vezes na massa de bioissorvente não altera a performance da *Ulva lactuca* na bioissorção de Cr(VI).



**Figura 4.38 – Cinética de bioissorção: Concentração final ( $C_f$ ) X tempo - *Ulva lactuca* :  
pH=2,0; T=45°C; massa=1,0g;  $C_o$ = 400 mg/L**

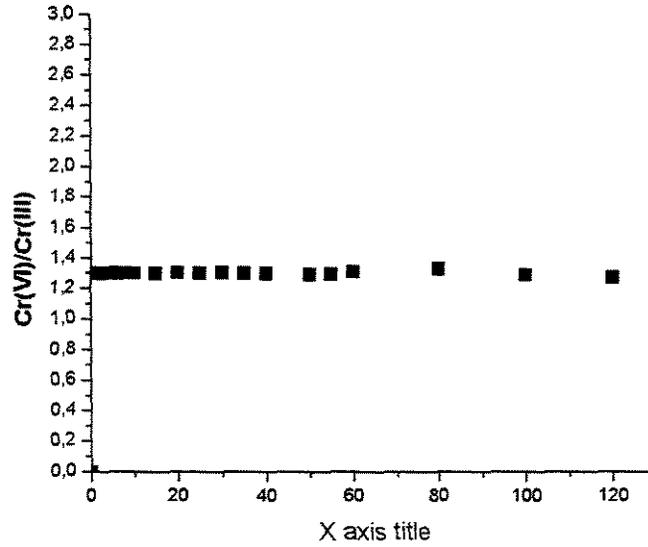


Figura 4.39 – Cinética de biossorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo - *Ulva lactuca*: pH=2,0; T=45°C; massa=1,0g; C<sub>0</sub>= 400 mg/L

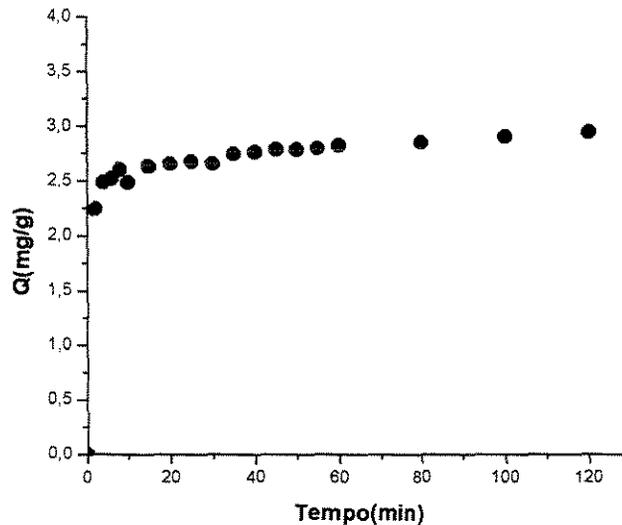


Figura 4.40 – Capacidade de remoção(Q) x tempo - *Ulva lactuca*: pH=2,0; T=45°C; massa=1,0g; C<sub>0</sub>= 400 mg/L

Os resultados de cinética de biossorção apresentados para a *Ulva lactuca* mostram que em sua presença não ocorre redução do Cr(VI) para Cr(III), uma vez que a razão entre essas duas espécies permanece constante em 1,3, igual ao valor apresentado pela solução antes do contato com a biomassa. A sua capacidade de remoção também é baixa, em torno de 3,0 mg / g, indicando pouca afinidade com metal em estudo. A *Sargassum* sp protonada por sua vez apresenta bons resultados com relação à remoção de Cr(VI). Isso ocorre porque provavelmente, esta alga captura não só o Cr(VI) como também o Cr(III), indicando a existência de sítios catiônicos e aniônicos. Quanto a *Ulva lactuca*, como não existe uma formação significativa de Cr(III), seus sítios ativos adsorvem apenas o Cr(VI), na forma de um ânion.

#### **4.3.4 - Cinética de biossorção de cromo hexavalente em *Galaxaura* sp**

Os ensaios de cinética de biossorção em banho finito utilizando como biossorvente a alga marinha rodoficea (vermelha) da espécie *Galaxaura* sp foram realizados de acordo com as condições experimentais estabelecidas nas tabelas 4.15 a 4.17.

Para este gênero de alga marinha também pode-se observar a redução do Cr(VI) para Cr(III), como ocorre com as demais algas marinhas analisadas neste estudo. Isso indica que, independente do gênero de alga marinha utilizada, quando em pH ácido, o cromo hexavalente oxida a biomassa, produzindo íons Cr<sup>3+</sup>.

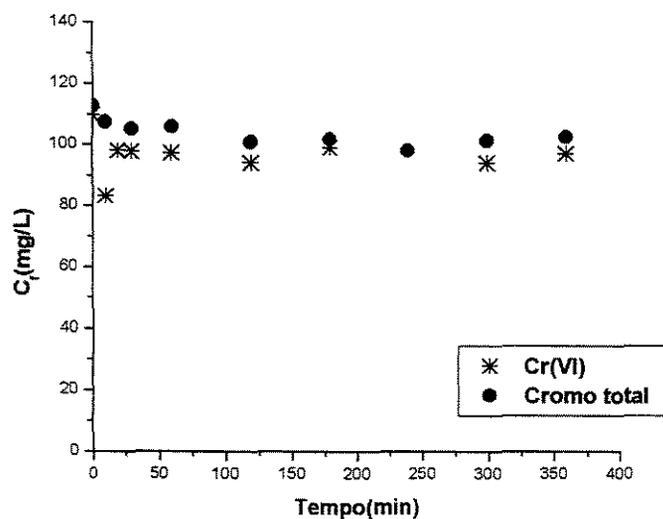
A remoção de cromo é rápida, e ocorre nos primeiros 30 minutos de contato entre a biomassa e a solução contendo Cr(VI). Após este tempo a *Galaxaura* sp apresenta um comportamento irregular, sugerindo a ocorrência de dessorção de cromo.

A capacidade de remoção de Cr(VI) foi superior a da *Ulva lactuca*, e quando comparada à *Sargassum* sp protonada, verificou-se que apenas em concentrações altas de cromo, a capacidade de remoção mostrou-se superior.

**Tabela 4.15 – Cinética de Bioissorção para *Galaxaura* sp –  $C_0 = 109,75$  mg Cr(VI)/L**

Alga marinha			<i>Galaxaura</i> sp			
Temperatura (°C)			25			
pH			2,0			
Massa de bioissorvente (g)			0,15			
$C_0$ (mg/L) [Cr(VI)]			109,75			
Tempo (min)	$C_t$ (mg/L) Cr(VI)	Q(mg/g) Cr(VI)	$C_t$ (mg/L) Cromo total	Q(mg/g) Cromo total	$C_t$ (mg/L) Cr(III)	Cr(VI)/Cr(III)
0	109,75	0	112,7	0	2,95	37,2
5	--	10,42	--	7,55	11,56	--
10	83,2	8,85	107,38	1,77	24,18	3,44
20	98,05	3,9	--	4,29	1,78	--
30	97,8	3,98	105,17	2,51	7,37	13,27
60	97,15	4,2	105,87	2,28	8,72	11,14
120	94,05	5,23	100,84	3,95	6,79	13,85
180	99	3,58	101,82	3,63	2,82	--
240	--	12,75	98	4,9	26,5	--
300	93,9	5,28	101,26	3,81	7,36	12,76
360	96,95	4,27	102,49	3,4	5,54	17,5

Analisando a figura 4.41 observa-se uma redução do cromo hexavalente menor quando comparada a obtida para a *Sargassum* sp protonada e *Ulva lactuca*. Nos primeiros dez (10) minutos de contato entre a solução de Cr(VI) e a biomassa, a concentração de Cr(III) passa de 2 mg/L para 24 mg/L, mas em seguida esta concentração diminui. A razão Cr(VI)/Cr(III), por sua vez, começa alta, nos dez primeiros minutos de contato entre a solução de metal e a biomassa, diminuindo em seguida, para depois aumentar com o tempo, conforme a figura 4.42. Ao analisar a capacidade de remoção do Cr(VI) da figura 4.43, observa-se que a *Galaxaura* sp apresenta pouca afinidade por esse íon metálico, apresentando valores de Q na ordem de 4,0 mg/L.



**Figura 4.41 – Cinética de bioadsorção: Concentração final ( $C_f$ ) X tempo - *Galaxaura sp*:  
pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g;  $C_o$ = 109,75 mg/L**

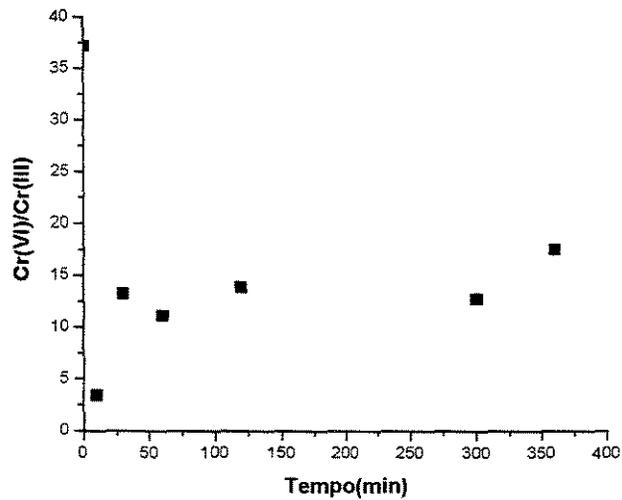


Figura 4.42 – Cinética de biossorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo - *Galaxaura sp*:  
pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C<sub>0</sub>= 109,75 mg/L

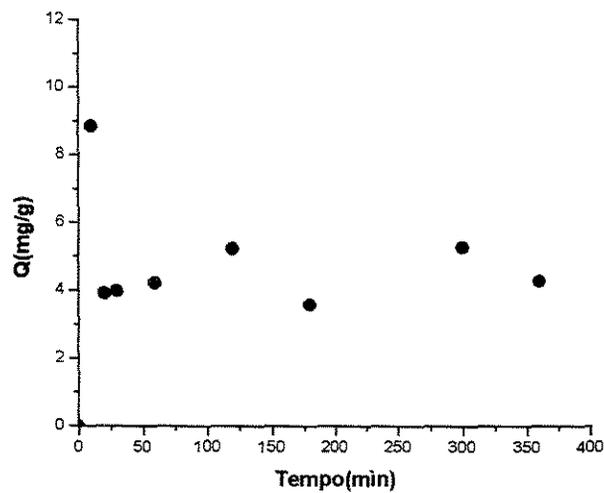


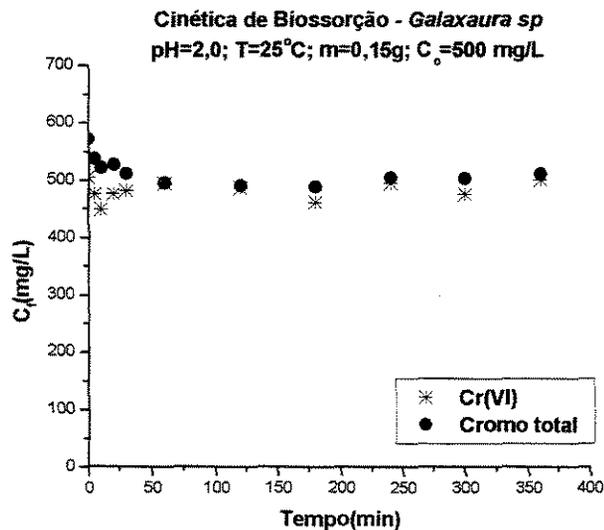
Figura 4.43 – Capacidade de remoção(Q) x tempo - *Galaxaura sp*: pH=2,0; T=25°C;  
massa=0,15g; C<sub>0</sub>= 109,75 mg/L

A tabela 4.16 apresenta os resultados obtidos para o ensaio cinético da *Galaxaura* sp quando em contato com uma solução de 504,75 mg/L de Cr(VI), de acordo com os parâmetros operacionais indicados.

**Tabela 4.16 – Cinética de Biossorção para *Galaxaura* sp –  $C_0=504,75$  mg Cr(VI)/L**

Alga marinha		<i>Galaxaura</i> sp				
Temperatura (°C)		25				
pH		2,0				
Massa de biossorvente (g)		0,15				
$C_0$ (mg/L) [Cr(VI)]		504,75				
Tempo (min)	$C_f$ (mg/L) Cr(VI)	Q(mg/g) Cr(VI)	$C_f$ (mg/L) Cromo total	Q(mg/g) Cromo total	$C_f$ (mg/L) Cr(III)	Cr(VI)/Cr(III)
0	504,75	0	571	0	67	7,53
5	475,5	9,75	537	11,25	62	7,67
10	448,5	18,75	521	16,51	73	6,14
20	476	9,58	527	14,66	51	9,33
30	481,75	7,67	511	19,9	30	16,06
60	494	3,72	496	25	2	--
120	486,25	6,17	491	26,78	4	--
180	461	14,66	489,25	27,25	28	16,46
240	495,25	3,17	504	22,23	9	55,03
300	475	10,04	503,75	22,42	29	16,38
360	501	1,25	511	20,16	10	50,1

O comportamento cinético da *Galaxaura* sp apresentado pela figura 4.44 é igual ao da figura 4.41 do ensaio anterior com relação à redução do Cr(VI). A concentração de Cr(III) nos dez (10) primeiros minutos de reação é alta e começa a diminuir, aumentando depois de três (3) horas de contato solução biomassa. Ao final de seis (6) horas de ensaio, a concentração volta a diminuir. Para a razão Cr(VI)/Cr(III) apresentada na figura 4.45, o comportamento é inverso, ou seja, a razão é pequena no início e aumenta gradativamente, porém mantendo este comportamento até o final do ensaio. A análise da capacidade de remoção, apresentado pela figura 4.46 mostra um comportamento típico de processo alternado de biossorção e dessorção do Cr(VI) ao longo das seis (6) horas de contato da biomassa com a solução de cromo sendo que, ao final do ensaio, a capacidade de remoção de Cr(VI) apresentou um valor baixo igual a 1,25 mg/L.



**Figura 4.44 – Cinética de biossorção: Concentração final ( $C_t$ ) X tempo**  
*Galaxaura* sp : pH=2,0; T=25°C; m=0,15g; C<sub>0</sub>= 500 mg/L

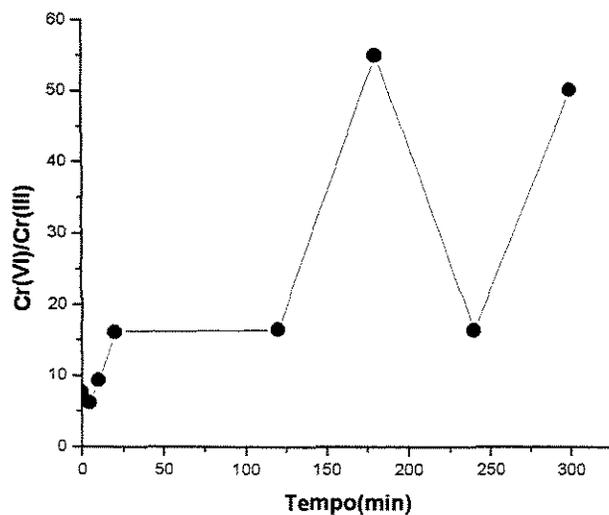


Figura 4.45 – Cinética de biossorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo - *Galaxaura sp*: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C<sub>0</sub>= 504,75 mg/L

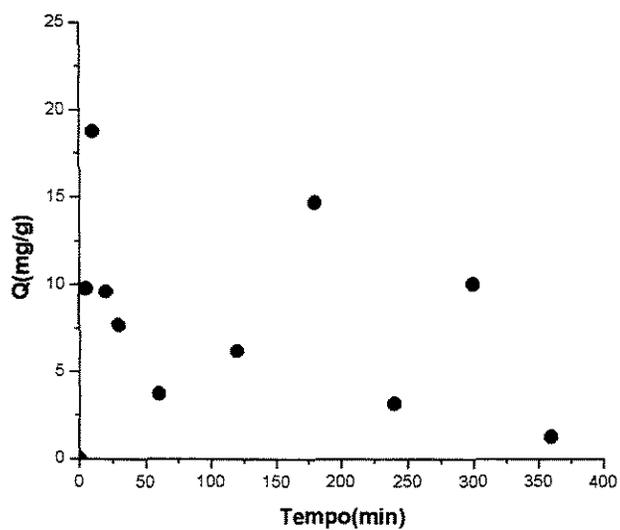


Figura 4.46 – Capacidade de remoção(Q) x tempo - *Galaxaura sp*: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C<sub>0</sub>= 504,75 mg/L

No ensaio descrito pela tabela 4.17, observa-se pela figura 4.47 que ocorreu a redução do Cr(VI) para Cr(III) logo no início do ensaio, antes do contato da solução com a biomassa. Em seguida a concentração de Cr(III) diminuiu de aproximadamente 60 mg/L para 2 mg/L e voltou a aumentar para 28 mg/L, o que pode ser facilmente visualizado através da figura 4.48. A capacidade de remoção de Cr(VI) apresentou ao final do ensaio, um valor de Q igual a 97,5 mg / g, conforme mostra a figura 4.49.

**Tabela 4.17 – Cinética de Bioissorção para *Galaxaura* sp –  $C_0=1300,80$  mg Cr(VI)/L**

Alga marinha			<i>Galaxaura</i> sp			
Temperatura (°C)			25			
pH			2,0			
Massa de bioissorvente (g)			0,15			
$C_0$ (mg/L) [Cr(VI)]			1300,80			
Tempo (min)	$C_t$ (mg/L) Cr(VI)	Q(mg/g) Cr(VI)	$C_t$ (mg/L) Cromo total	Q(mg/g) Cromo total	$C_t$ (mg/L) Cr(III)	Cr(VI)/Cr(III)
0	1300,80	0	1440,00	0	139,20	9,34
5	1047,60	84,40	1109,00	110,50	60,90	17,20
10	1000,40	100,13	1047,00	131,03	46,50	21,51
20	994,40	102,13	1121,00	106,2	127,00	7,83
30	970,80	110,00	1085,00	118,33	114,20	8,50
60	1029,20	90,53	-	136,33	-	-
120	1028,40	90,80	1081,00	119,83	52,10	19,73
180	1144,00	52,33	1290,40	49,87	146,60	7,80
240	1040,40	86,80	1090,00	116,60	49,80	20,88
300	1015,60	95,07	1113,00	109,17	96,90	10,48
360	1008,40	97,47	1107,00	111,10	98,30	10,26

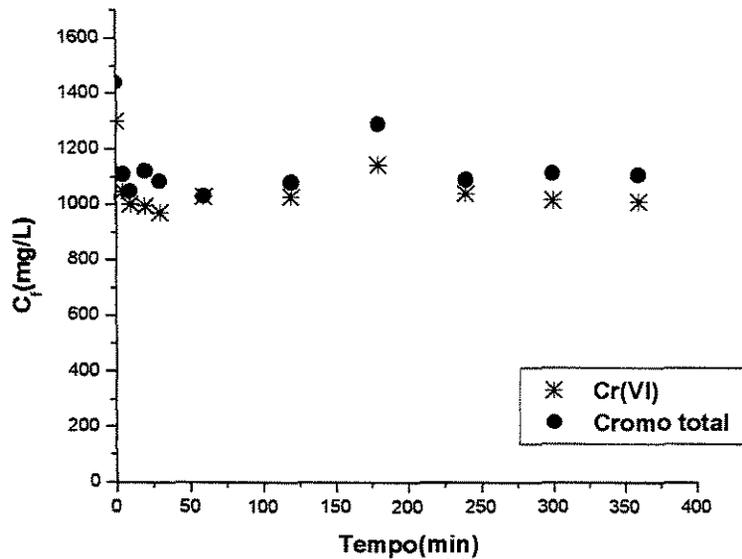


Figura 4.47 – Cinética de biossorção: Concentração final ( $C_f$ ) X tempo - *Galaxaura* sp:  
 pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g;  $C_o= 1300,80$  mg/L

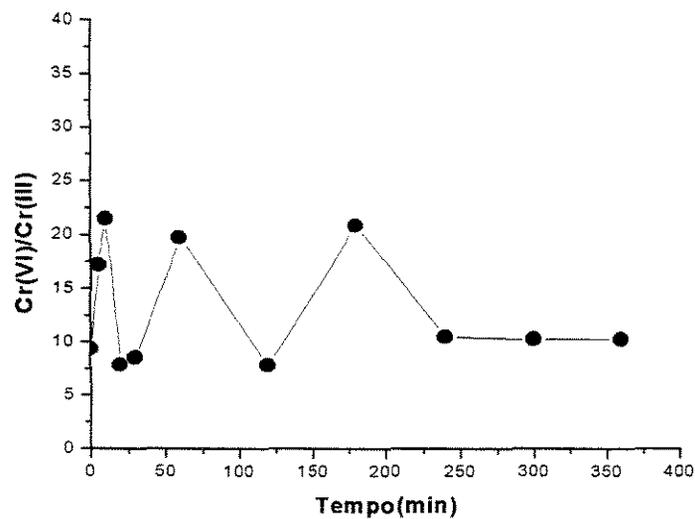
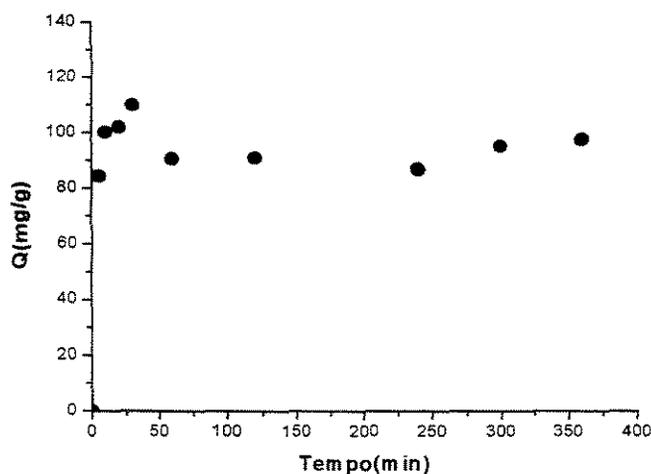


Figura 4.48 – Cinética de biossorção: razão Cr(VI)/Cr(III) x tempo - *Galaxaura* sp:  
 pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g;  $C_o= 1300,80$  mg/L



**Figura 4.49 – Capacidade de remoção(Q) x tempo - *Galaxaura* sp: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g; C<sub>0</sub>= 1300,80 mg/L**

Comparando a performance dos três gêneros de algas marinhas analisadas tem-se que, à exceção da *Sargassum* sp protonada, as demais algas marinhas estudadas mostraram uma rápida retenção de Cr(VI), logo no início do ensaio. No caso da *Sargassum* sp protonada, a remoção estabilizou em aproximadamente 200 minutos de contanto entre a solução carregada de cromo e a biomassa.

No entanto, embora a retenção de Cr(VI) pela biomassa tenha ocorrido num curto espaço de tempo, das condições operacionais de cinética de bioissorção aqui apresentados, a *Ulva lactuca* e a *Galaxaura* sp mostraram baixa capacidade de retenção de Cr(VI), à exceção da *Galaxaura* sp nas concentrações altas de Cr(VI). Comparando as três espécies de algas marinhas, observou-se que a *Sargassum* sp apresentou uma melhor performance para remoção do Cr(VI), com remoção de até 66 mg de Cr(VI)/g. de biomassa. Esse valor corresponde aos valores de Q (mg/g) encontrados por outros autores, em ensaios de banho finito, tais como Sharma e Forster (1993), obteve uma remoção de 60 mg Cr(VI) / g de turfa. Os resultados de Kratchvil et al. (1998), utilizando uma espécie de *Sargassum* da Flórida (EUA), apresentam uma capacidade máxima de 60 mg de Cr(VI)/g de alga marinha.

Nos ensaios de cinética de bioissorção, a biomassa *Sargassum* sp foi utilizada em sua forma protonada, ou seja, tratada com ácido, enquanto as demais espécies foram utilizadas em sua forma natural. Para analisar a influência da protonação na capacidade de remoção de Cr(VI), foram realizados ensaios de equilíbrio de bioissorção com a *Sargassum* sp e a *Ulva lactuca*, ambas sem e com o tratamento ácido de HCl 0,6M, conforme o procedimento experimental descrito o item 3.3.1 do Capítulo 3.

#### **4.4 – EQUILÍBRIO DE BIOSSORÇÃO DE Cr(VI)**

##### **4.4.1 - Influência do pH na bioissorção de Cr(VI)**

Com o objetivo de determinar o pH ótimo de bioissorção de cromo hexavalente para cada alga marinha utilizada neste estudo, as biomassas *Sargassum* sp, *Ulva lactuca* e *Galaxaura* sp foram analisadas em ensaios de equilíbrio de bioissorção em banho finito, de acordo com o procedimento experimental descrito no item 3.3.8 do Capítulo 3 e nas condições operacionais de cada ensaio apresentadas nas tabelas 4.18 a 4.20.

Para melhor compreensão dos resultados obtidos neste trabalho, optou-se por apresentar inicialmente uma revisão sucinta de trabalhos disponíveis na literatura relativos a este parâmetro.

Foram analisados a influência do pH igual 2,0 e pH igual a 4,0 na capacidade de remoção de cromo por cada uma das algas marinhas desse estudo, uma vez que a remoção de Cr(VI) é favorecida a pH ácido (Sharma e Forster, 1993; Sprung e Moura, 1994; Kratochvil et al., 1998, Rivera, 1997).

De acordo com o diagrama de predominância apresentado na figura 2.4 do Capítulo 2, para valores de pH igual a 2,0 e 4,0, nas concentrações de Cr(VI) utilizadas nesse estudo, a espécie de Cr(VI) predominante é o ion dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Kratochvil et al (1998) propôs os mecanismos de troca iônica e oxi-redução descritos a partir das reações (4.1) a (4.4) para explicar a existência de um pH ótimo para a biossorção de Cr(VI) em algas marinhas. Este estudo, em particular foi realizado utilizando-se a *Sargassum* sp protonada coletada no litoral da Flórida (EUA).

### Reações de oxi-redução

**Biomassa:** C(orgânico)  $\rightarrow$  CO<sub>2</sub> e / ou



### Troca catiônica



### Troca aniônica



Estas reações sugerem que os íons cromato podem ser adsorvidos simultaneamente na superfície da biomassa por troca iônica, conforme reação (4.4) ou pela oxidação da biomassa segundo a reação (4.1) (Kratochvil et al, 1998).

A reação (4.4) descreve a biomassa como um trocador aniônico que remove Cr(VI) de uma solução pelo mecanismo de adsorção ácida, estabelecido como sendo um dos mecanismos de troca iônica em resinas trocadoras de ânions (Kunin, 1958). Um tipo de grupo funcional fracamente básico que compõe a parede das algas marinhas são os compostos polifenólicos presentes, principalmente, nas algas marrons (Ragan e Craigie, 1978). De acordo com as características do mecanismo de adsorção ácida, para que ocorra a remoção de Cr(VI), é necessário que a solução contendo este íon metálico tenha prótons suficientes para que o equilíbrio da reação (4.4) se desloque para a direita. Com base nisso, é esperado que o equilíbrio de bioadsorção de Cr(VI) aumente com o decréscimo do pH e diminua com o aumento do pH (Kratochvil et al, 1998).

Em ensaios de remoção de Cr(VI) utilizando a goma de uma fruta típica de uma região da Índia, Samantaroy et al. (1997) observaram uma remoção de 99% em pH igual a 1,66, sendo que esta diminuiu para 97,5% em pH igual a 2,7, caindo consideravelmente para 39,2% quando o pH aumentou para 8,35. Segundo estes autores, o efeito do pH sobre a remoção de Cr(VI) pode ser resultado de sua combinação sobre a natureza da superfície da biomassa em questão e sobre as espécies de Cr(VI) adsorvidas. Assim, um aumento do pH pode diminuir o potencial positivo da superfície da biomassa, pela competição dos íons  $\text{OH}^-$ , levando a uma redução na capacidade de bioadsorção. Em contrapartida, uma redução no pH pode levar a um aumento do processo de redução do Cr(VI) sobre a superfície da biomassa, aumentando assim a eficiência de bioadsorção (Samantaroy et al, 1997).

Segundo Greene et al. (1987), ânions cromato são fortemente adsorvidos em biomassa algácea quando o pH está próximo de 2,0, sugerindo que a ligação destes complexos metálicos carregados negativamente ligam-se à biomassa através de ligações eletrostáticas com grupos funcionais carregados positivamente e, presentes na superfície das algas marinhas. Para Crist et al. (1981) íons metálicos podem realizar ligações eletrostáticas com o oxigênio não protonado dos grupos carboxila e sulfato das algas marinhas. Assim, grupos amino e carboxílicos a histidina e o nitrogênio e oxigênio das

ligações peptídicas podem estar disponíveis para ligações de coordenação características com íons metálicos.

#### **4.4.1.a)– Influência do pH na biossorção de Cr(VI) em *Sargassum sp* protonada**

Durante a realização dos ensaios experimentais observou-se através da tabela 4.5 que o pH da solução aumentava, assim que entrava em contato com a biomassa algácea. Isso sugere que durante a remoção de Cr(VI), prótons estariam sendo consumidos da solução, elevando assim o valor do pH. Esta hipótese está de acordo com a reação (4.4) proposta por Kratochvil et al (1998), para reações de troca aniônica, onde um aumento de prótons na solução direciona a reação (4.4) da esquerda para a direita, favorecendo a remoção de Cr(VI) pelo mecanismo de troca aniônica com a parede celular da *Sargassum sp* protonada. De acordo ainda com esta hipótese, a solução com pH igual a 4,0 não possui prótons suficientes para deslocar a reação de equilíbrio para a direita. Em seu trabalho, Kratochvil et al (1998) observou que em pH abaixo de 1,0, os íons  $\text{Cr}^{6+}$  começaram a oxidar a biomassa, produzindo íons  $\text{Cr}^{3+}$ . Estes íons por sua vez, competem com prótons pelos sítios ativos da biomassa, através de um mecanismo de troca catiônica. Este decréscimo do pH causa não somente um aumento do valor do potencial de oxidação E ( $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ ), facilitando a oxidação, mas também uma rápida dessorção de  $\text{Cr}^{3+}$  da biomassa, resultando numa baixa remoção de cromo em pH igual a 1,0.

O Cr(VI) é considerado um forte agente oxidante (Cotton e Wilkinson, 1988; Nieboer e Jusys, 1988). Quando em contato com material orgânico, sofre redução na superfície desse material, produzindo Cr(III), formando complexos com grupos funcionais existentes na superfície orgânica, tais como os ácidos carboxílicos presentes na estrutura da *Sargassum sp*, conforme a reação (4.5) (Lingane., 1966; Nieboer e Jusys, 1988; Cotton e Wilkinson, 1988; Beattie e Haight, 1972):



Os dados da tabela 4.18 indicam a ocorrência da oxidação da biomassa pela solução de Cr(VI) com conseqüente formação do Cr(III), que estão apresentados como a razão Cr(VI)/Cr(III), nas soluções com pH igual a 2,0 e 4,0. O gráfico da figura 4.50 mostra que a quantidade de Cr(III) formada é maior no pH igual a 2,0, quando comparada à quantidade formada em soluções com pH igual a 4,0. Este comportamento, no entanto, apresenta-se invertido para altas concentrações, sugerindo uma influência da concentração na capacidade redutora das espécies de Cr(VI), em função do pH.

A figura 4.51 apresenta a curva de equilíbrio de biossorção, em função da capacidade de remoção e da concentração final de Cr(VI) no equilíbrio, para os dois sistemas analisados. Observa-se que soluções com pH igual a 2,0 apresentam uma remoção maior quando comparadas com soluções de pH igual 4,0 estando esse resultado de acordo com os obtidos por Kratochvil et. al (1998); Sharma e Forster (1993, 1995) e Greene et al. (1987).

O efeito do pH na remoção de Cr(VI) pela *Sargassum* sp protonada pode ser avaliado também através da razão Cr(VI)/Cr(III). A partir de análise das tabelas 4.18 e dos gráficos das figuras 4.50 e 4.51 verificou-se que a remoção de Cr(VI) mostrou-se maior em pH igual a 2,0, bem como a concentração de Cr(III) na solução em equilíbrio. Com base nesses resultados, conclui-se que a razão Cr(VI)/Cr(III) é menor para pH igual a 2,0, o que pode ser observado através dos resultados apresentados no gráfico da figura 4.52. Para soluções com pH igual a 4,0, observa-se um comportamento inverso, onde a razão Cr(VI)/Cr(III) mostra-se maior, porém com capacidade de remoção de Cr(VI) e formação de Cr(III) reduzidas. Esses resultados podem sugerir que em pH igual a 4,0, a remoção de Cr(III) é favorecida, conforme resultados obtidos em estudos realizados por Kratochvil et al (1998).

Tabela 4.18 – Estudo de pH para *Sargassum* sp protonada

Alga marinha					<i>Sargassum</i> sp protonada				
Temperatura (°C)					25				
pH					2,0 / 4,0				
Massa de bioissorvente (g)					0,15				
pH = 2,0					pH = 4,0				
C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>f</sub> (mg/L) Cr(VI)	Q (mg/g) Cr(VI)	C <sub>f</sub> (mg/L) Cromo total	$\frac{Cr(VI)}{Cr(III)}$	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>f</sub> (mg/L) Cr(VI)	Q (mg/g) Cr(VI)	C <sub>f</sub> (mg/L) Cromo total	$\frac{Cr(VI)}{Cr(III)}$
97,48	5,35	30,71	33,87	0,19	100,01	59,36	13,55	-	-
144,89	7,25	45,88	48,03	0,18	138,46	89,62	16,28	121,55	2,81
228,53	29,08	66,48	97,45	0,43	229,93	173,08	18,95	183,75	16,22
275,58	53,50	74,03	130,95	0,69	268,64	210,20	19,48	228,15	11,71
482,68	165,64	105,68	265,40	1,66	463,78	387,13	25,55	424,20	10,44
650,25	345,00	101,75	393	7,19	680,26	535,54	48,24	583,12	11,26
769,44	434,6	111,61	458,5	18,18	781,16	610,46	56,9	703,25	6,58
948,68	557,93	130,25	574	34,72	964,68	784,53	60,05	982,25	3,97

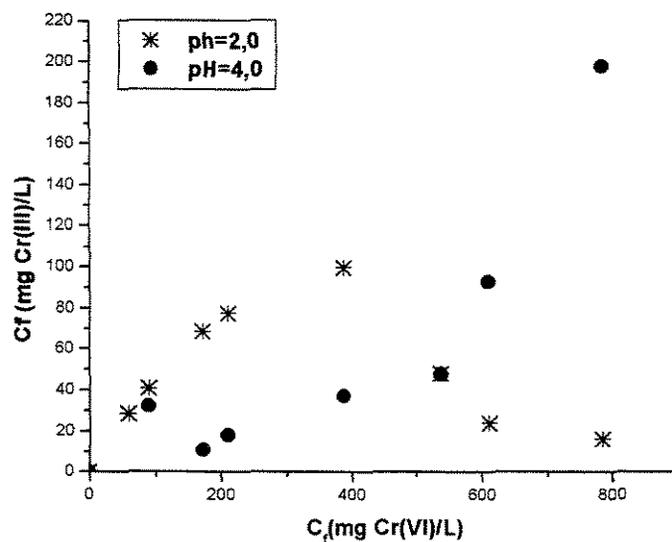


Figura 4.50 – Concentração de Cr(III) no equilíbrio - *Sargassum sp* protonada: Estudo de pH - T=25°C; massa=0,15g

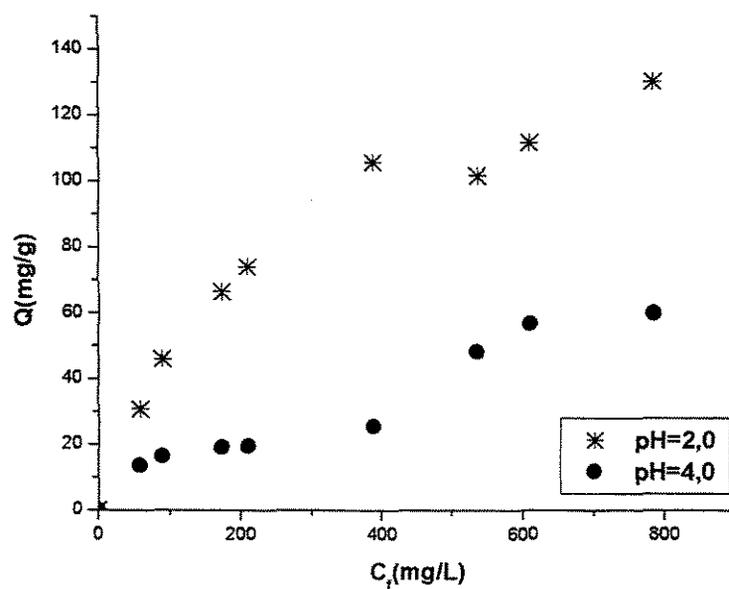


Figura 4.51 – Equilíbrio de Biossorção: Q x  $C_f$  - Cromo hexavalente: *Sargassum sp* protonada: T=25°C; massa=0,15g

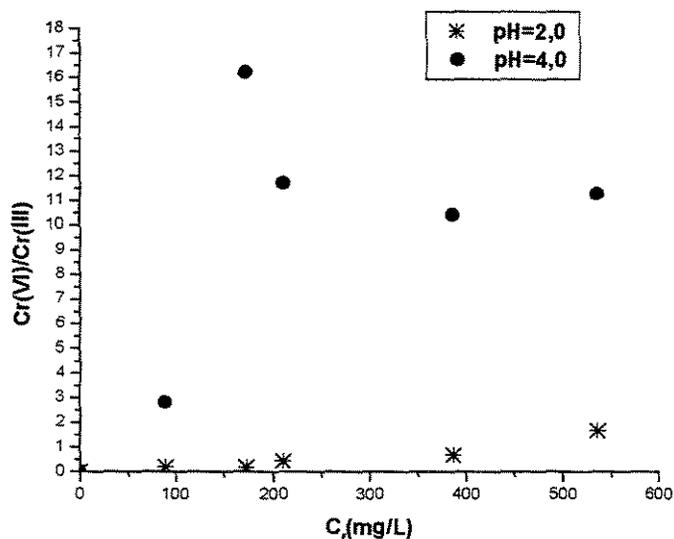


Figura 4.52 - Relação entre  $Cr(VI)/Cr(III)$  para *Sargassum sp* protonada: Estudo de pH

#### 4.4.1.b) – Influência do pH na biossorção de $Cr(VI)$ em *Ulva lactuca*

O estudo sobre a influência do pH na biossorção de  $Cr(VI)$  pela biomassa da *Ulva lactuca* mostraram que esta alga apresenta o mesmo comportamento observado para a *Sargassum sp* protonada com relação à variação do pH. Os resultados obtidos para a *Ulva lactuca* podem ser avaliados a partir da tabela 4.19, em que se encontram os valores de capacidade de remoção de  $Cr(VI)$  para soluções com pH igual a 2,0 e pH igual a 4,0, bem como a quantidade de  $Cr(III)$  formado, através da razão  $Cr(VI)/Cr(III)$ .

Tabela 4.19 – Estudo de pH para *Ulva lactuca*

Alga marinha					<i>Ulva lactuca</i>				
Temperatura (°C)					25				
pH					2,0 / 4,0				
Massa de biossorvente (g)					0,15				
pH=2,0					pH=4,0				
C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>f</sub> (mg/L) Cr(VI)	Q (mg/g) Cr(VI)	C <sub>f</sub> (mg/L) Cromo total	$\frac{Cr(VI)}{Cr(III)}$	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>f</sub> (mg/L) Cr(VI)	Q (mg/g) Cr(VI)	C <sub>f</sub> (mg/L) Cromo total	$\frac{Cr(VI)}{Cr(III)}$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
117,76	111,07	2,23	115,6	24,52	117,75	111	2,25	112,16	95,69
284,71	238,84	15,29	247,5	27,58	295,25	281	4,75	285,09	68,70
481,07	424,25	18,94	439,16	28,45	489,34	457,39	10,65	475	25,97
779,50	718	20,5	760,82	16,77	791,11	764,41	8,9	790	29,87
966,70	866,8	33,3	914,91	18,02	991,70	966,8	8,3	986	50,35

No caso da *Ulva lactuca*, ao analisar-se a quantidade de Cr(III) formado pela redução de Cr(VI) nos dois sistemas em estudo, observa-se uma diferença pouco significativa entre soluções com pH igual a 2,0 e soluções com pH igual a 4,0, com exceção das soluções contendo concentrações altas de Cr(VI), onde o pH mais ácido favoreceu a redução do Cr(VI), com conseqüente aumento na concentração de Cr(III) na solução residual, em equilíbrio. Esse resultado pode ser observado através do gráfico da figura 4.53.

Quanto à capacidade de remoção de Cr(VI), observa-se pelo gráfico da figura 4.54 que a *Ulva lactuca* apresenta o mesmo comportamento da *Sargassum* sp protonada, ou seja, apresenta uma maior capacidade de remoção para soluções com pH igual a 2,0. A razão Cr(VI)/Cr(III) pode ser observada pelo gráfico da figura 4.55.

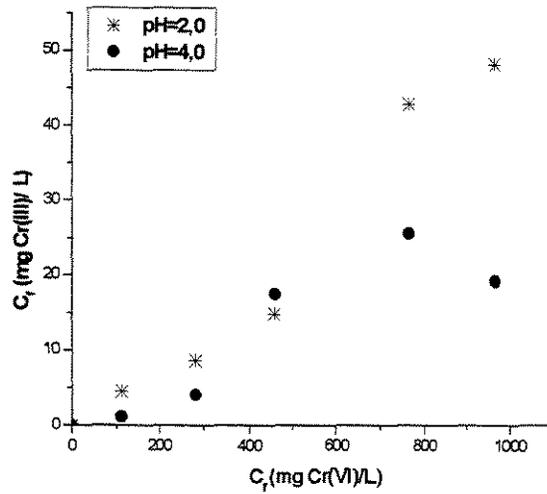


Figura 4.53– Concentração de Cr(III) no equilíbrio – *Ulva lactuca* - Estudo de pH -  $T=25^{\circ}\text{C}$ ; massa=0,15g

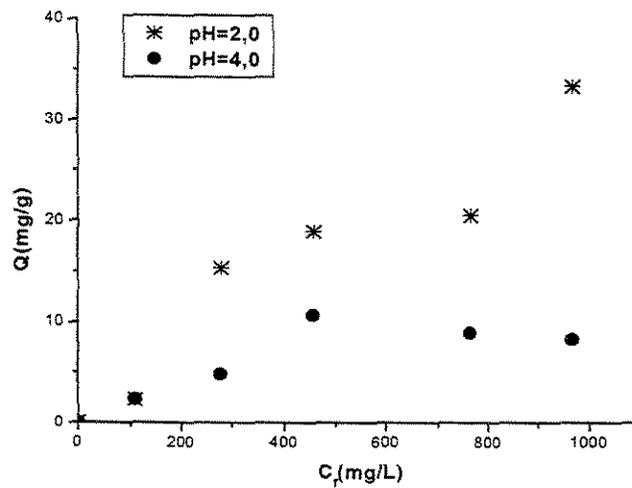
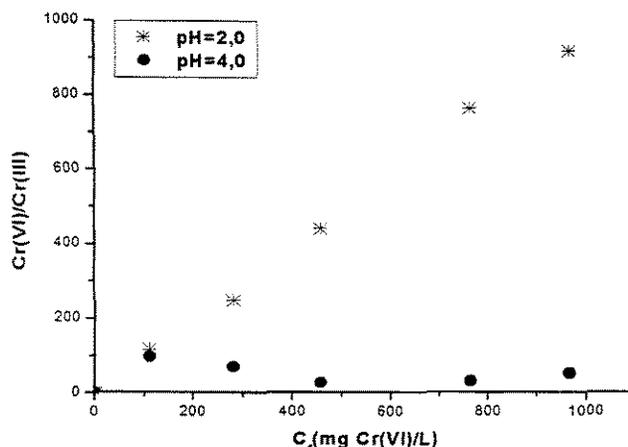


Figura 4.54 – Equilíbrio de Biossorção:  $Q \times C_i$  - Cromo hexavalente: *Ulva lactuca*:  $T=25^{\circ}\text{C}$ ; massa=0,15g



**Figura 4.55 - Relação entre Cr(VI)/Cr(III) - *Ulva lactuca*: Estudo de pH - T=25°C; massa=0,15g**

#### 4.4.1.c) – Influência do pH na biossorção de Cr(VI) em *Galaxaura* sp

No estudo sobre a influência do pH na biossorção de Cr(VI) pela biomassa de *Galaxaura* sp, foram realizados dois tipos de ensaios: um com ajuste do pH da solução de metal em intervalos de 30 minutos e o outro, sem ajustes de pH ao longo do tempo do ensaio. Os ensaios sem ajuste de pH foram realizados com o objetivo de observar o efeito da variação do pH ao longo do período de ensaio e foram testados os valores 2 e 4. Os resultados mostram, que o pH final da solução de cromo estabilizou em torno de 7,0 após seis (6) horas de contato com a biomassa. A tabela 4.20 apresenta as condições operacionais utilizadas nos ensaios de cinética de biossorção pela *Galaxaura* sp com controle de pH. Nessa tabela encontram-se também os resultados obtidos pelas análises do cromo total e do Cr(VI), a partir dos quais foram calculadas a capacidade de remoção do cromo hexavalente e a razão entre o Cr(VI) e o Cr(III).

O mesmo ensaio relativo ao estudo de pH, porém com ajuste de pH, foi realizado segundo os parâmetros experimentais da tabela 4.21, na qual são apresentados ainda os resultados obtidos de concentração de cromo total e de Cr(VI), da capacidade de remoção e da razão Cr(VI)/Cr(III).

**Tabela 4.20- Estudo de pH – Cromo hexavalente com controle de pH**

Alga marinha					<i>Galaxaura</i> sp				
Temperatura (°C)					25				
pH					2,0 / 4,0				
Massa de biossorvente (g)					0,15				
pH=2,0					pH=4,0				
$C_o$ (mg/L)	$C_f$ (mg/L) Cr(VI)	Q (mg/g) Cr(VI)	$C_f$ (mg/L) Cromo total	$\frac{C(VI)}{C(III)}$	$C_o$ (mg/L)	$C_f$ (mg/L) Cr(VI)	Q (mg/g) Cr(VI)	$C_f$ (mg/L) Cromo total	$\frac{C(VI)}{C(III)}$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
92,37	82,795	3,19	99,65	4,91	132,30	96,4	11,97	103,35	13,84
241,57	116,35	41,74	258,00	0,82	333,69	287,4	15,42	316,25	9,97
312,84	285,99	8,95	299,75	20,78	309,87	306,9	1,00	350,25	7,07
512,05	472,45	13,20	491,00	25,47	391,90	320,4	23,83	452,50	2,43
659,71	601,00	19,57	673,32	8,31	810,39	531,0	93,13	744,99	2,48
757,60	648,4	36,40	747,28	6,56	863,19	805,2	19,33	912,13	7,53
878,57	789,2	29,79	990,73	3,92	1076,8	919,6	52,4	1143,0	4,12

Tabela 4.21 - Estudo de pH – Cromo hexavalente sem controle de pH

Alga marinha					<i>Galaxaura</i> sp				
Temperatura (°C)					25				
pH					2,0 / 4,0				
Massa de biossorvente (g)					0,15				
pH=2,0					pH=4,0				
C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>f</sub> (mg/L) Cr(VI)	Q (mg/g) Cr(VI)	C <sub>f</sub> (mg/L) Cromo total	$\frac{Cr(VI)}{Cr(III)}$	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>f</sub> (mg/L) Cr(VI)	Q (mg/g) Cr(VI)	C <sub>f</sub> (mg/L) Cromo total	$\frac{Cr(VI)}{Cr(III)}$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
92,19	89,4	0,93	98,3	11,04	94,26	76,65	5,87	98,86	3,45
254,15	242	4,05	256,38	17,83	211,64	195,5	5,38	266,57	2,75
279,80	273,5	2,1	314,47	7,68	257,89	241,75	5,38	331,97	2,68
447,50	427,25	6,75	506,07	5,42	441,91	394	15,97	597,39	1,94
610,81	565,6	15,07	699,41	4,23	569,21	546,8	7,47	767,95	2,47
656,06	632	8,02	897,84	2,38	626,77	620,8	1,99	943,9	1,92
902,69	897,2	1,83	1182,2	3,15	793,99	775,6	6,13	1168,6	1,97

Os resultados para os dois tipos de ensaios podem ser vistos também nos gráficos das figuras 4.56 e 4.57. Estes gráficos mostram que os ensaios com controle de pH apresentaram um comportamento irregular devido à dessorção do Cr(VI) durante o ajuste, do pH 6,0 a 2,0. Os ensaios sem controle de pH, cujos resultados são apresentados na figura 4.57, mostram que o pH igual a 4,0 apresenta melhores resultados de retenção de Cr(VI) para concentrações mais baixas. Quando a concentração aumenta, o pH igual a 2,0 apresenta uma melhor performance para a remoção de Cr(VI) pela *Galaxaura* sp para remoção de Cr(VI).

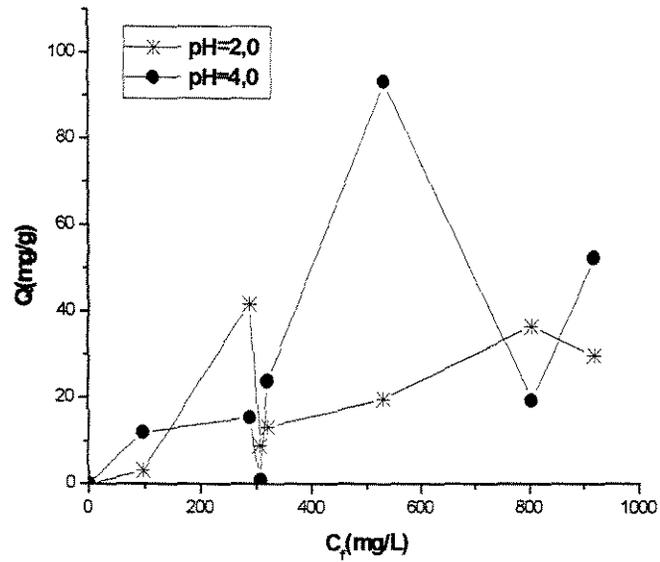


Figura 4.56 – Equilíbrio de Biossorção:  $Q \times C_f$  - Cromo hexavalente: *Galaxaura* sp – com controle de pH -  $T=25^{\circ}\text{C}$ ; massa=0,15g;

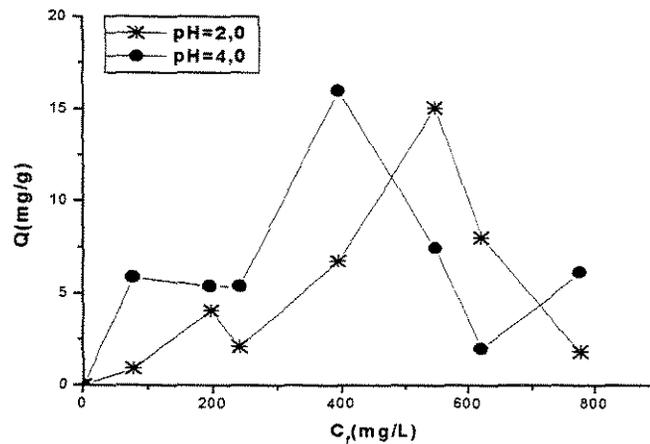


Figura 4.57 – Equilíbrio de Biossorção:  $Q \times C_f$  - Cromo hexavalente: *Galaxaura* sp – sem controle de pH -  $T=25^{\circ}\text{C}$ ; massa=0,15g;

Uma verificação visual da biomassa, ao final de seis (6) horas de contato com a solução ácida contendo Cr(VI), mostrou que as três (3) espécies de algas marinhas perderam sua coloração original, dando origem a um gradiente de cores em função da concentração inicial de Cr(VI). Para concentrações altas de Cr(VI) observou-se que a alga marinha ficou completamente descolorida e transparente, ao passo que em concentrações mais baixas manteve-se uma tonalidade próxima à original. Isso indica que a perda de cor ocorreu devido à oxidação e/ou extração de pigmentos pelo Cr(VI) durante o processo de bioissorção (Kratochvil et al, 1998).

#### **4.4.2 - Efeito da protonação da biomassa**

Kratochvil et al. (1995) realizaram ensaios de bioissorção em colunas de leito fixo, utilizando a *Sargassum fluitans* natural e protonada. Com a protonação, metais leves como Na, Ca, Mg e K foram retirados da biomassa, onde encontravam-se ligados quimicamente a grupos carboxílicos, hidroxilas e sulfatos dos polissacarídeos presentes em sua composição celular. No entanto, resultados destes experimentos mostraram que a biomassa protonada apresenta uma capacidade de retenção de metal menor quando comparada à biomassa natural.

Segundo Sampedro et al (1995), o tratamento ácido têm dois efeitos principais sobre a biomassa, sendo estes o rompimento da estrutura celular e/ou a modificação dos sítios de ligação. A desnaturação da parede e membrana celular pode expor sítios de ligação intracelular ou mesmo ativar os sítios de ligação presentes na superfície da parede celular da biomassa (Wilde e Benemann, 1993).

Certos metais de transição aniônicos, tais como cromato, parecem ligar-se as algas marinhas através de fortes atrações eletrostáticas. Contudo, estes ânions são fortemente ligados quando o pH diminui, sugerindo que estes complexos negativamente carregados

interagem com as algas marinhas através de atrações eletrostáticas com grupos funcionais positivamente carregados, presentes na parede celular destas biomassas (Greene et al., 1987).

Alguns estudos sobre a protonação de biomassa mostram que o tratamento ácido diminui sua capacidade de retenção de metais catiônicos (Kratohvil et al, 1995; Sampedro et al, 1997), provavelmente devido à competição entre os prótons ligados à biomassa e os cátions metálicos dissolvidos em solução. Essa competição, no entanto, é mais forte quando comparada a competição entre os metais leves existentes nas algas marinhas que não sofreram nenhum tratamento químico prévio. O trabalho presente, mostra resultados com uma tendência contrária, onde a protonação da biomassa aumenta a capacidade de retenção do cromo, provavelmente devido ao fato deste tratamento ativar sítios de ligação intracelulares pelo rompimento da membrana celular, expondo grupos químicos que realizem ligações eletrostáticas com o ânion cromato (Greene et al., 1987).

#### **4.4.2.a) –Influência da protonação da *Sargassum* sp**

Para o estudo da influência do tratamento ácido da biomassa na capacidade de remoção de Cr(VI) pela *Sargassum* sp, são apresentadas na tabela 4.22 as condições experimentais utilizadas nos ensaios de equilíbrio de bioissorção, bem como os resultados de concentração de cromo total, concentração de Cr(VI) e de capacidade de remoção de Cr(VI) para a bioamassa natural e protonada

Esses resultados, obtidos a partir dos ensaios de equilíbrio de bioissorção, mostram que o tratamento ácido da *Sargassum* sp promoveu uma remoção mais efetiva do cromo, conforme pode-se observar nos gráficos de equilíbrio de bioissorção da figura 4.58.

**Tabela 4.22 – Equilíbrio de bioissorção: *Sargassum* sp natural e *Sargassum* sp protonada**

Alga marinha			<i>Sargassum</i> sp		
Temperatura (°C)			25		
pH			2,0		
Massa (g)			0,15		
Natural			Protonada		
C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>f</sub> (mg/L) Cr(VI)	Q(mg/g) Cr(VI)	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>f</sub> (mg/L) Cr(VI)	Q(mg/g) Cr(VI)
0	0	0	0	0	0
109,29	88,83	6,82	97,48	5,35	30,71
276,09	237,69	12,80	228,52	29,08	66,48
330,41	208,25	40,72	275,59	53,50	74,03
544,42	460,75	27,89	482,68	165,64	105,68
783,55	615,43	56,04	650,25	345,00	101,75
979,85	824,39	51,82	769,43	434,60	111,61
1227,39	931,89	98,50	948,68	557,93	130,25

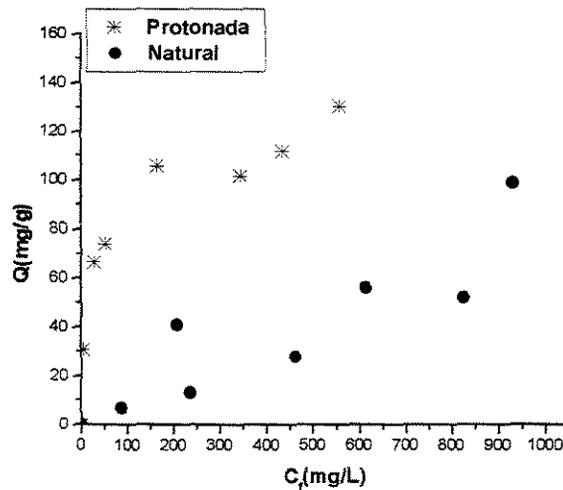


Figura 4.58 – Equilíbrio de Bioadsorção: *Sargassum* sp: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g

#### 4.4.2.b) - Influência da protonação da *Ulva lactuca*

Os resultados de cromo total e de Cr(VI) obtidos para o ensaio de equilíbrio de bioadsorção da *Ulva lactuca* natural e *Ulva lactuca* protonada são apresentados na tabela 4.23, que indica também as condições experimentais utilizadas nesse estudo. A performance da biomassa protonada e natural são comparadas através dos valores de capacidade de remoção do Cr(VI), calculadas a partir da equação (2.1).

**Tabela 4.23 – Equilíbrio de biossorção: *Ulva lactuca* natural e *Ulva lactuca* protonada**

Alga marinha			<i>Ulva lactuca</i>		
Temperatura (°C)			25		
pH			2,0		
Massa (g)			0,15		
Natural			Protonada		
C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>f</sub> (mg/L) Cr(VI)	Q(mg/g) Cr(VI)	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>f</sub> (mg/L) Cr(VI)	Q(mg/g) Cr(VI)
0	0	0	0	0	0
96,43	76,93	6,50	84,6	57,18	9,14
244,44	234,24	3,40	233,98	203,56	10,14
303,16	269,86	11,10	295,5	235,89	19,87
490,88	441,38	16,50	424,9	356,80	22,70
682,25	615,05	22,40	674	597,86	25,38
773,77	720,07	17,90	765,61	678,85	28,92
-	-	-	1003,47	967,92	11,85

A figura 4.59 analisa o comportamento da *Ulva lactuca* com relação ao tratamento ácido da biomassa e mostra que a espécie protonada apresenta melhores resultados de remoção de Cr(VI) que a espécie natural, porém não de forma tão acentuada como no caso da *Sargassum sp*, avaliada a partir dos dados da tabela 4.22 e dos gráficos da figura 4.58.

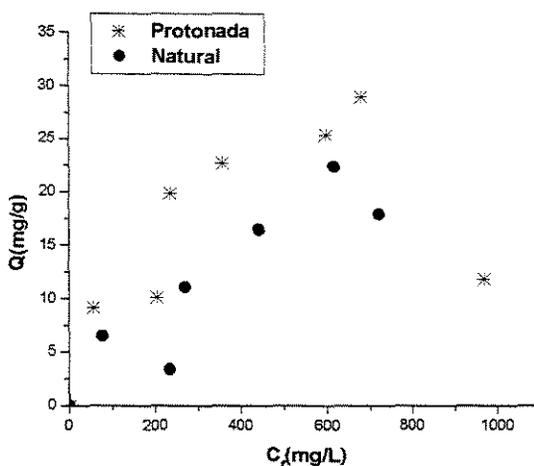


Figura 4.59 – Equilíbrio de Bioadsorção: *Ulva lactuca*: pH=2,0; T=25°C; massa=0,15g

A partir dos resultados experimentais apresentados nas tabelas 4.22 e 4.23, pode-se observar que a protonação aumenta a capacidade de retenção do cromo, sendo que este aumento mostra-se mais pronunciado para a *Sargassum* sp. Com base nisso pode-se ressaltar que o tipo de alga marinha é um fator relevante ao estudo da bioadsorção de metais, uma vez que existem variações em sua composição química, proporcionando diferentes espécies de sítios ligantes, que podem estar sendo expostos devido ao tratamento ácido que recebem.

#### 4.4.3 - Influência da Temperatura

Para analisar a influência da temperatura na capacidade de bioadsorção de cromo pelas biomassas protonadas *Sargassum* sp e *Ulva lactuca* foram realizados ensaios de equilíbrio de bioadsorção para temperaturas de 25, 35 e 45 ° C. Os resultados de concentração de equilíbrio ou concentração final de Cr(VI),  $C_e$ , e os valores da capacidade

de remoção da alga marinha (Q) são apresentados nas tabelas 4.24 a 4.26 para a *Sargassum sp* protonada e nas tabelas 4.27 a 4.29 para a *Ulva lactuca* protonada.

#### **4.4.3.a) - Influência da temperatura para *Sargassum sp* protonada**

Os ensaios experimentais para obtenção das isotermas de equilíbrio de biossorção de Cr(VI) em *Sargassum sp* protonada foram realizados de acordo com parâmetros operacionais apresentados nas tabelas 4.24, 4.25 e 4.26.

A figura 4.60 mostra na forma gráfica os resultados experimentais apresentados nas tabelas 4.24 a 4.26. Observa-se que para a *Sargassum sp* protonada temperaturas de 45°C diminuem a capacidade de remoção de Cr(VI) quando comparada aos ensaios realizados em 25°C, cujo comportamento da isoterma de equilíbrio assemelha-se à curva obtida para os ensaios com temperatura de 35°C.

**Tabela 4.24 - Isoterma de Equilíbrio de biossorção para Cr (VI) – Análises da influência da temperatura para a *Sargassum* sp protonada – T=25°C**

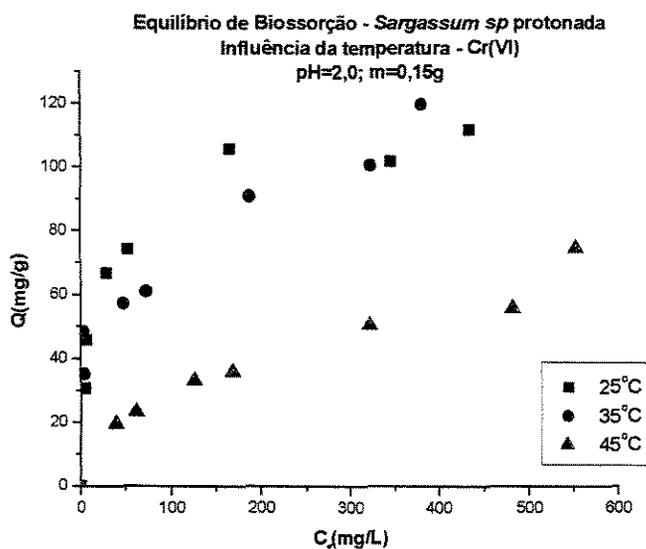
Alga marinha		<i>Sargassum</i> sp protonada		
Temperatura (°C)		25		
pH		2,0		
Massa (g)		0,15		
$C_0$ (mg/L) Cr(VI)	$C_f$ (mg/L) Cr(VI)	$Q$ (mg/g) Cr(VI)	$C_f$ (mg/L) Cromo total	Cr(VI)/Cr(III)
0	0	0	0	0
97,48	5,35	30,71	33,87	0,19
144,89	7,25	45,88	48,03	0,18
228,52	29,08	66,48	97,45	0,43
275,59	53,50	74,03	130,95	0,69
482,68	165,64	105,68	265,40	1,66
650,25	345,00	101,75	393,00	7,19
769,43	434,60	111,61	458,50	18,18

**Tabela 4.25 - Isoterma de Equilíbrio de biossorção para Cr (VI) – Análises da influência da temperatura para a *Sargassum* sp protonada – T=35°C**

Alga marinha		<i>Sargassum</i> sp protonada		
Temperatura (°C)		35		
pH		2,0		
Massa (g)		0,15		
$C_0$ (mg/L) Cr(VI)	$C_f$ (mg/L) Cr(VI)	Q(mg/g) Cr(VI)	$C_f$ (mg/L) Cromo total	Cr(VI)/Cr(III)
0	0	0	0	0
110,43	5,28	35,05	53,34	0,11
148,45	3,94	48,17	77,35	0,05
220,29	48,39	57,30	181,20	0,36
256,11	73,38	60,91	213,45	0,52
460,8	188,70	90,70	395,90	0,91
624,55	323,17	100,46	600,75	1,16
740,77	381,64	119,71	668,75	1,33

**Tabela 4.26 - Isoterma de Equilíbrio de biossorção para Cr (VI) – Análises da influência da temperatura para a *Sargassum* sp protonada – T=45°C**

Alga marinha		<i>Sargassum</i> sp protonada		
Temperatura (°C)		45		
pH		2,0		
Massa (g)		0,15		
$C_0$ (mg/L) Cr(VI)	$C_f$ (mg/L) Cr(VI)	$Q$ (mg/g) Cr(VI)	$C_f$ (mg/L) Cromo total	Cr(VI)/Cr(III)
0	0	0	0	0
99,06	40,89	19,39	52,20	3,62
131,83	62,53	23,10	75,35	4,88
226,74	127,83	32,97	168,00	3,18
277,75	170,74	35,67	212,25	4,11
473,88	322,71	50,39	413,60	3,55
649,52	482,54	55,66	588,25	4,56
777,21	553,59	74,54	673,00	4,64



**Figura 4.60 – Equilíbrio de Biossorção: Capacidade de remoção( $Q$ ) x  $C_i$**   
***Sargassum sp* protonada: pH=2,0; massa=0,15g**  
**Influência da temperatura – Cr(VI)**

#### 4.4.3.b) - Influência da temperatura para *Ulva lactuca* protonada

A influência da temperatura na capacidade de remoção de Cr(VI) pela *Ulva lactuca* protonada foi avaliada de acordo com ensaios experimentais realizados nas condições operacionais das tabelas 4.27, 4.28 e 4.29. A figura 4.61 apresenta os resultados experimentais comparando a influência das temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C na capacidade de remoção de Cr(VI).

Nos ensaios realizados com a biomassa *Ulva lactuca* protonada não ocorre o mesmo comportamento observado para a *Sargassum sp* protonada, pois a capacidade de remoção de Cr(VI) mostrou-se maior para temperatura de 45°C, quando comparada às demais temperaturas analisadas. Nota-se no entanto que para concentrações iniciais mais

baixas do metal, tais como  $C_o=100\text{mg/L}$  e  $C_o=300\text{ mg/L}$ , o comportamento da isoterma é igual para todas as temperaturas, não apresentando a diferença observada para as demais concentrações.

**Tabela 4.27 - Isoterma de Equilíbrio de biossorção para Cr (VI) – Análises da influência da temperatura para a *Ulva lactuca* protonada – T=25°C**

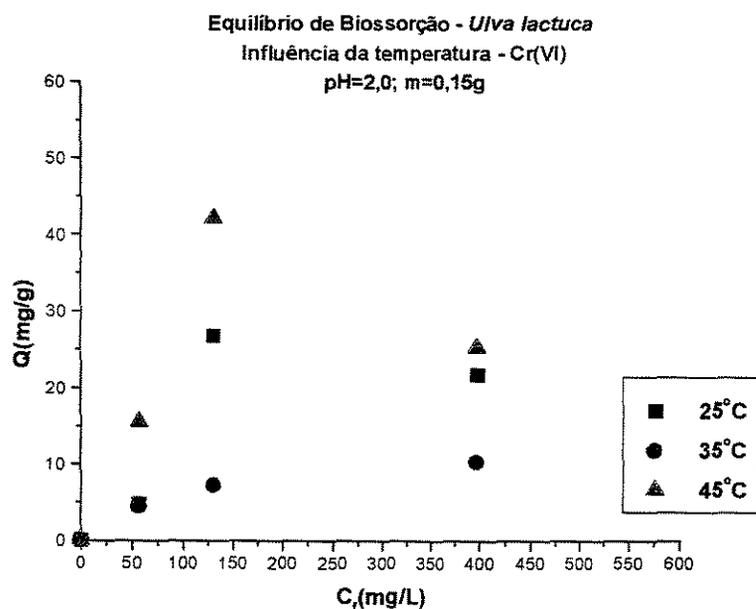
Alga marinha		<i>Ulva lactuca</i> protonada		
Temperatura (°C)		25		
pH		2,0		
Massa (g)		0,2		
$C_o(\text{mg/L})$ Cr(VI)	$C_f(\text{mg/L})$ Cr(VI)	Q(mg/g) Cr(VI)	$C_f(\text{mg/L})$ Cromo total	Cr(VI)/Cr(III)
0	0	0	0	0
122,9	281,20	4,70	108,80	0,63
370,34	392,90	26,78	290,00	2,82
555,74	712,67	21,83	490,25	2,20
	--	--	786,40	

**Tabela 4.28 - Isoterma de Equilíbrio de biossorção para Cr (VI) – Análises da influência da temperatura para a *Ulva lactuca* protonada – T=35°C**

Alga marinha		<i>Ulva lactuca</i> protonada		
Temperatura (°C)		35		
pH		2,0		
Massa (g)		0,2		
$C_0$ (mg/L) Cr(VI)	$C_f$ (mg/L) Cr(VI)	Q(mg/g) Cr(VI)	$C_f$ (mg/L) Cromo total	Cr(VI)/Cr(III)
0	0	0	0	0,00
115,51	102,10	4,47	124,50	4,56
292,71	270,90	7,27	318,80	5,66
489,60	458,40	10,40	514,25	8,21
784,58	738,35	15,41	827,60	8,27
984,33	937,38	15,65	1033,20	9,78

**Tabela 4.29 - Isoterma de Equilíbrio de bioissorção para Cr (VI) – Análises da influência da temperatura para a *Ulva lactuca* protonada – T=45°C**

Alga marinha		<i>Ulva lactuca</i> protonada		
Temperatura (°C)		45		
pH		2,0		
Massa (g)		0,2		
$C_0$ (mg/L) Cr(VI)	$C_f$ (mg/L) Cr(VI)	Q(mg/g) Cr(VI)	$C_f$ (mg/L) Cromo total	Cr(VI)/Cr(III)
0	0	0	0	0,00
104,43	57,78	15,55	104,75	1,23
257,87	131,45	42,14	261,25	1,01
474,62	398,45	25,39	442,00	9,15
869,58	678,32	63,42	722,00	1,96



**Figura 4.61 – Equilíbrio de Bioissorção: Capacidade de remoção(Q) x  $C_f$**   
*Ulva lactuca* protonada: pH=2,0; m=0,2g  
Influência da temperatura – Cr(VI)

A temperatura, neste caso, apresentou uma menor influência quando comparada à influência do pH. Uma vez que a temperatura está limitada à 60°C, devido a degradação das proteínas existentes na parede celular das algas marinhas, não existe a possibilidade neste caso de aumentar a remoção através da variação da temperatura. Assim, pode-se trabalhar a temperaturas ambientes, não havendo a necessidade de fornecer energia para aumentar a remoção, reforçando a vantagem de ser um processo de baixo custo.

## **CONCLUSÃO**

Este estudo avaliou o uso de três espécies diferentes de algas marinhas como bioissorvente de Cr(VI) em um processo alternativo denominado bioissorção.

Analisando a influência dos parâmetros operacionais pH, temperatura e concentração inicial de Cr(VI) através do planejamento fatorial  $2^3$ , observou-se que as três variáveis são significativas ao processo de remoção do metal em solução. A concentração inicial de Cr(VI) é a variável que mais afeta a capacidade de remoção do metal, e portanto a sua interação das demais variáveis também exercem grande influência no processo.

Do ponto de vista do potencial de uso do processo e da biomassa, observou-se que:

- A alga marinha pode ser considerada uma alternativa viável para agentes oxidantes tais como  $\text{SO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  usados na redução de Cr(VI) para Cr(III), na primeira etapa de um processo de tratamento convencional de redução e precipitação química;
- Os banhos utilizados em indústrias de galvanoplastia são ácidos. Isso torna viável o uso das algas marinhas no tratamento de seus efluentes pois ótimos resultados de remoção de Cr(VI) foram obtidos para pH igual a 2,0;
- A interação entre o metal e a biomassa é rápida, e ocorre em até duas horas de contato da mistura;
- A protonação favoreceu a capacidade de remoção de Cr(VI) quando comparada à sua forma natural, para uma mesma espécie de alga marinha. O tratamento ácido das algas marinhas favorece a remoção do metal, provavelmente devido a mudanças que provoca nos sítios ativos existentes e ao rompimento da membrana que forma a parede celular destas algas que expõe grupos funcionais novos;

- Comparando as três espécies de algas marinhas, observou-se que a *Sargassum* sp protonada promove uma melhor captura de Cr(VI) e a *Ulva lactuca* apresentou a menor remoção do metal;
- A *Sargassum* sp apresentou uma remoção alta de Cr(VI) à temperatura de 25°C, sendo este resultado favorável do ponto de vista energético;
- Os mecanismos propostos para a biossorção de Cr(VI) em algas marinhas envolvem reações de oxidação-redução, que são favorecidas em pH ácido e pelo contato com o material orgânico da biomassa, e de troca iônica. A biomassa algácea possui grupos funcionais atuando como trocadores catiônicos na captura de Cr(III) e como trocadores aniônicos na remoção dos ânions cromato.
- Os ensaios cinéticos mostram que o pH ácido favorece a redução do Cr(VI) para Cr(III). Com exceção da *Ulva lactuca*, o contato com a biomassa também promove esta redução.

## **SUGESTÕES**

Visando a continuidade do estudo de bioissorção de modo a tornar sua utilização mais segura e viável como tecnologia ambiental, foram propostos para melhor compreensão do processo, o desenvolvimento de trabalhos futuros relativos:

- À identificação dos principais grupos químicos da parede celular das algas marinhas;
- Às reações de oxi-redução do cromo e sua interação com os grupos funcionais da alga marinha;
- À avaliação da influência de outros íons na remoção de Cr(VI) pela biomassa algácea;
- Ao efeito das estações do ano nas características das algas marinhas e sua influência na bioissorção;
- À influência da secagem das algas marinhas no processo de bioissorção;
- Ao processo de bioissorção de Cr(VI) em colunas de leito fixo;
- À influência dos ciclos de bioissorção e dessorção para análise do ciclo de vida da biomassa;
- À análise e identificação dos mecanismos de bioissorção do cromo nas algas marinhas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCE AND DISEASE REGISTRY (ASTDR) 1993 apud DI IGLIA , R.A., “A redução de Cr(VI) sobre carbono vítreo reticulado: ensaios preliminares de remoção eletrolítica.”, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas, SP, 1997.
- ANDRADE, R.C.S, “**Remoção de Cr(VI) de soluções utilizando argila aniônica tipo hidrotalcita**”, Dissertação de Mestrado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 1997.
- BACCAN, N.; CADORE, S.; “**Introdução à espectrometria de Absorção Atômica**”, 1993 apud WIDNER, R. C., “Desenvolvimento de uma célula eletrolítica com catodo poroso para remoção de chumbo em descartes aquosos”, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, SP, 1995.
- BAES JUNIOR, C.F. e MESMER, R.E., “**The hidrolisis of cations**”, New York. John Wiley & Sons, 489p, 1976.
- BAILEY, S.E., OLIN, T.J., BRICKA, M. E ADRIAN, D., “**A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals**”, Wat. Res., v.33, n. 11, p. 2469-2479, 1999.
- BARROS NETO, B. N.; SCARMINIO, I. P.; BRUNS, R. E., “**Planejamento experimental e otimização de experimentos**”, 3ª ed., UNICAMP, 1995.
- BEATTIE, J.K. e HAIGHT, G.P. JR., “**Chromium (VI) oxidation of inorganic substrates, em: Inorganic reaction mechanism, Part II**”, de EDWARDS, J.O., John Wiley and Sons, New York, p. 93-145, 1972.

- BEATY, R. D.; KERBER, J. D.; **“Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry”** - PERKIN ELMER, 1993 apud LANZA, M.R.V. **“Desenvolvimento de um Processo para a Remoção Eletrolítica de Zinco em Efluentes Aquosos”**, Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.
- BONEY, A.D., **“A biology of marine algae”**, Hutchinson Educational Ltd., New York, p. 216, 1966.
- BOSE, M., Anal. Chem. Acta, v. 10, p. 201-207, 1954 apud ANDRADE, R.C.S., **“Remoção de Cr(VI) de soluções utilizando argila aniônica tipo hidrotalcita”**, Dissertação de Mestrado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 1997.
- BRAILE, P.M. E CAVALCANTI, J.E.W.A., **“Manual de tratamento de águas residuárias industriais”**, CETESB, 1993.
- BRADY, D. e DUNCAN, J.R., **“Bioaccumulation of metal cations by *Saccharomyces cerevisiae*”**, Appl. Microbial. Biotechnol., Vol. 41, p. 149-154, 1994, apud SAG, Y. e KUTSAL, T., **“Fully competitive biosorption of chromium (VI) and iron (III) ions from binary metal mixtures by *R. arrizus*: use of the competitive Langmuir model”**, Process Biochemistry. Vol. 31, n. 6, p.573-585, 1996.
- CHEN, J.M. e HAO, O.J., **“Biological removal of aqueous hexavalent chromium”**, Journal Chem. Tech. Biotechnol., vol. 69, p.70-76, 1997.
- COLBY, M.E., **“Environmental management in development: the evolution of paradigms”**. World Bank Discussions Papers, n. 80, Washington, 1990.
- COSTA, A.C.A.; GONÇALVES, M.M.M.; MESQUITA, L.M.S. e GRANATO, M., **“Tratamento de efluentes para remoção de metais pesados utilizando uma resina biológica”**, Metalurgia e Materiais, vol. 51, n. 446, p. 872-877, 1995.

- COSTA, A.C.A. e FRANÇA, F.P., “**Cadmium uptake by biosorbent seaweeds: adsorption isotherms and some process conditions**”, Separation Science and Technology, vol. 31, n. 17, p. 2373 - 2393, 1996.
- COTTON, F.A. E WILKINSON, G., “**Advanced Inorganic Chemistry. A comprehensive text**”, 5<sup>th</sup> edition, John Wiley and Sons, New York, 1988.
- CRIST, R.H., OBERHOLSER, K., SHANK, N. E NGUYEN, M., “**Nature of bonding between metallic ions in algal cell walls**”, Environmental Science & Technology, vol. 15, n. 10, p. 1212-1217, 1981.
- CRIST, R.H., OBERHOLSER, K. e MCGARRITY, J., “**Interaction os metals and protons with algae. 3. Marine algae, with emphasiz on lead and aluminum**”, Environ. Sci. Technol., vol. 26, n.3, p.496-502, 1992.
- CRIST, R.H.; MARTIN, J.R.; CARR, D.; WATSON, J.R. CLARKE, H.J. e CRIST, D.R., “**Interaction of metals and protons with algae. 4. Ion exchange vs adsorption models and a reassessment of Scatchard plots; ions exchange reates and equilibria compared with calcium alginate**”, Environ. Sci. Technol., vol. 28, p. 1859 - 1866, 1994.
- DI IGLIA , R. A., “**A redução de Cr(VI) sobre carbono vítreo reticulado: ensaios preliminares de remoção eletrolítica**”, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas, SP, 1997.
- DÖNMEZ, G.Ç, ASKU, Z, ÖZTÜRK, A e KUTSAL, T, “**A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae**”, Process Biochemistry, vol. 34, p. 885-892, 1999.
- FELCMAN, J., **Elementos químicos importantes para a vida – I- Cromo**, p. 101, 19--.

- FIGUEIRA, M.M., VOLESKY, B. E MATHIEU, H.J., “**Instrumental analysis study of iron species biosorption by *Sargassum* biomass**”, Environ. Sci. Technol., 33, p.1840-1846, 1999.
- FOSTER, P., “**Concentration and concentration factors of heavy metals in brown algae**”, Environ. Pollut., n. 10, p. 45-53, 1976, apud HOLAN, Z.R., VOLESKY, B. e PRASETYO, I., “**Biosorption of cadmio by biomass of marine algae**”, Biotechnology and Bioengineering, vol. 41, p. 819-825, 1993.
- FOUREST, E. e VOLESKY, B., “**Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans***”, Environ. Sci. Technol., vol. 30, p. 277 - 282, 1996.
- GADD, G.M., “**Biosorption**”, Chemistry & Industry, vol.2, Julho, p. 421-426, 1990.
- GOODLAND, R. “**Impact Assessment**”, vol. 12, n. 3, p. 275-304, 1994.
- GREENE, B., MCPHERSON, R. e DARNALL, D., “**Algal sorbents for selective metal ion recovery**”, em Metals Speciation, Separation and Recovery, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Michigan, USA, p. 315-332, 1987.
- GROSSE, D.W., “**A review of alternative treatment processes for metal bearing hazardous waste streams**”, Journal of the Air Pollution Control Association, vol. 36, n. 5, p. 603 - 614, 1986.
- GUTHRIE, B.E., Top. Environ. Health, 5, p.101, 1982.
- HAUG, A., NELSON, S. e OMANG, S., “**Estimation of heavy metal pollution in two Norwegian fjord areas by analysis of brown alga *Ascophyllum nodosum***”, Environ. Pollut., n. 7, p. 170-192, 1974, apud HOLAN, Z.R., VOLESKY, B. e PRASETYO, I., “**Biosorption of cadmio by biomass of marine algae**”, Biotechnology and Bioengineering, vol. 41, p. 819-825, 1993.

- HOLAN, Z.R. e VOLESKY, B., "**Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae**", *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 43, p. 819-825, 1993.
- HOLAN, Z.R.; VOLESKY, B. e PRASETYO, I., "**Biosorption of cadmium by biomass of marine algae**", *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 41, p. 1001-1009, 1994.
- KAPOOR, A. e VIRARAGHAVAN, T., "**Heavy metals biosorption sites in a *Aspergillus niger***", *Bioresource Technology*, vol. 61, p. 221-227, 1997.
- KITAMURA, P. C., "**A Amazônia e o Desenvolvimento Sustentável**", EMBRAPA, Brasília, p. 11-17, 1994.
- KONDRATENKO, N. A. e SHERSTYUK, V.P., "**Spectroscopic characteristics of Cr(VI) oxyanions in water solution**", *Theor. Exp. Chem.*, vol.22, n. 6, p. 656-662, 1986.
- KORALLUS, U., HARZDORF, C. e LEWALTER, J., "**Experimental bases for ascorbic acid therapy of poisoning by hexavalent chromium compounds**", *Int. Arch. Occup. Env. Health*, 53, p 247, 1984.
- KRATOCHVIL, D. e VOLESKY, B., "**Advances in the biosorption of heavy metals**", *TIBTECH*, vol. 16, Julho, p. 291-300, 1998.
- KRATOCHVIL, D., FOUREST, E. e VOLESKY, B., "**Biosorption of copper by *Sargassum fluitans* biomass in a fixed bed column**", *Biotechnology Letters*, v. 17,n. 7, p. 777-782, 1995.
- KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. e DEMOPOULOS, G., "**Optimizing Cu removal/recovery in a biosorption column**", *Wat. Res.*, vol.31, n. 9, p. 2327 - 2339, 1997.
- KRATOCHVIL, D., PIMENTEL, P.L. e VOLESKY, B., "**Removal of trivalente and hexavalent chromium by seaweed biosorbent**", *Environ. Sci. Technol.*, 32, p. 2693-2598, 1998.

- KUNIN, R., **"Ion exchange resins"**, John Wiley & Sons, New York, p. 73-105, 1958, apud KRATOCHVIL, D., PIMENTEL, P.L. e VOLESKY, B., **"Removal of trivalente and hexavalent chromium by seaweed biosorbent"**, Environ. Sci. Technol., 32, p. 2693-2598, 1998.
- LANZA, M.R.V. **"Desenvolvimento de um Processo para a Remoção Eletrolítica de Zinco em Efluentes Aquosos"**, Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.
- LEE, J.D., **"Química Inorgânica Não Tão Concisa"**, Ed. Edgard Blucher Ltda., p. 527, 1999.
- LEE, H.S. e VOLESKY, B., **"Interaction of light metals and protons with seaweed biosorbent"**, Wat. Res., vol. 31, n. 12, p. 3082-3088, 1997.
- LEUSCH, A., HOLAN, Z.R. e VOLESKY, B., **"Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae"**, J. Chem. Tech. Biotechnol., vol. 62, p. 279 - 288, 1995.
- LINGANE, **"Analytical Chemistry of selected metallic elements"**, Reinhold Publishing Corporation, Chapman e Hall Ltda., London, p. 143., 1966.
- LORA, E.S., **"Poluição industrial: gerenciamento e tecnologias modernas de controle"**, 1996.
- MAIA, A.L.D.A., et. al., **"Gerenciamento de resíduos sólidos industriais"**, Belo Horizonte, agosto, 1992.
- MAIMON, D., **"Responsabilidade ambiental das empresas brasileiras: realidade ou discurso?"** - Desenvolvimento e natureza: estudos para uma sociedade sustentável, São Paulo, Cortez Editora/Recife, Fundação Joaquim Nabuco, 1995.

- MARCZENCO, Z., **"Spectrophotometric Determination of Elements"**, 1976, apud ROCHA, J. C., **"Determinação Seqüencial de Cr(III) e de Cr(VI), por Injeção em Fluxo Contínuo"**. Dissertação de Mestrado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 1983.
- MASON, B. e MOORE, C.B., **"Principles of Geochemistry"**, 4<sup>th</sup> ed. , John Wily & Sons, New York, 1982.
- MELHLUUS, A., SEIP, K. L. e SEIP, H.M., **"A preliminary study of the use of benthic algae as biological indicators of heavy metal pollution in Sorfjorden, Norway"**, Environ. Pollut., n. 15, p. 101-107, apud HOLAN, Z.R., VOLESKY, B. e PRASETYO, I., **"Biosorption of cadmio by biomass of marine algae"**, Biotechnology and Bioengineering, vol. 41, p. 819-825, 1993.
- MERTZ, W., **"Chromium occurrence and function in biological systems"**, Physiological Reviews, 49, 2, 163, 1969 apud FELCMAN, J., **Elementos químicos importantes para a vida – I- Cromo**, p. 101, 19--.
- MISHRA, H.C. e SYMONS, M.C.R., **"Structure and reactivity of the oxyanions of transition metals, part XIV. Closed-shell ions in sulphuric acid and oleum"**, Journal Chem. Soc., p. 4411-4417, 1962.
- MISHRA, H.C. e SYMONS, M.C.R., **"Structure and reactivity of the oxyanions of transition metals, part XVI. Paramagnetic ions of vanadium, chromium and manganese in sulphuric acid and oleum"**, Journal Chem. Soc., p. 4710-4715, 1963.
- MONOSOWSKI, E., **"Políticas ambientais e desenvolvimento no Brasil"**, CADERNOS FUNDAP, ano 9, n. 16, p. 15-24, SP, 1989.
- MOORE, J.W. e RAMAMOORTHY, S., **"Heavy Metals in Natural Waters"**, Springer-Verlag, NY, Inc., p.268, 1984.

- MURALEEDHARAN, T.R., IYENGAR, L.I. e VENKOBACHAR, C., “**Biosorption: as attractive alternative for metal removal and recovery**”, *Current Science*, vol. 61, n.6, Setembro, p.379-385. 1991.
- NIEBOER, E. e JUSYS, A. A., “**Biological chemistry of chromium, em: Chromium in the natural and human environmental**”, de NRIAGU, J.O. E NIEBOER, E., John Wiley and Sons, New York, p. 21-79, 1988.
- NRIAGU, J.O. E NIEBOER, E., “**Chromium in the natural and human environmental**”, John Wiley and Sons, New York, 1988.
- OLIVEIRA, E.C., OLIVEIRA, M.C., SAITO, R.M., GAROFALO, G.M.C., “**Carragenas: algas polivalentes**”, *Ciência Hoje*, vol. 14, n.81, 1992.
- PERCIVAL, E. e MACDOWELL, R.H., “**Chemistry and enzymology of marine algae polysaccharides**”, Academic Pres, London, p. 99-124, 1978, apud HOLAN, Z.R., VOLESKY, B. e PRASETYO, I., “**Biosorption of cadmio by biomass of marine algae**”, *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 41, p. 819-825, 1993.
- PRICE, W. J., “**Spectrochemical analysis by atomic absorption**”. Chichester: John Wiley e Sons, p. 392, 1985, apud LANZA, M.R.V. “**Desenvolvimento de um Processo para a Remoção Eletrolítica de Zinco em Efluentes Aquosos**”, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1997.
- RAGAN, M.A. e CRAIGIE, J.S., “**Handbook of Phycological Methods**”, Cambridge University Press, New York, p. 157-179, 1978, apud KRATOCHVIL, D., PIMENTEL, P.L. e VOLESKY, B., “**Removal of trivalente and hexavalent chromium by seaweed biosorbent**”, *Environ. Sci. Technol.*, 32, p. 2693-2598, 1998.
- RAPOPORT, A.I. e MUTER, O.A., “**Biosorption of hexavakent Chromium by yeasts**”, *Process Biochemistry*, vol. 30, n. 2, p. 145-149, 1995.

- RIVERA, J.F.L., “**Estudo da redução de Cr(VI) por ácido nítrico**”, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, SP, 1997.
- ROCCA, A.C.C. et. al., “**Resíduos sólidos industriais**”, CETESB, 1993.
- ROCHA, J. C., “**Determinação Sequencial de Cr(III) e de Cr(VI), por Injeção em Fluxo Contínuo**”. Dissertação de Mestrado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 1983.
- ROSA, L.H, PIMENTEL, P.F., FIGUEIRA, M.M., MENDONÇA-HAGLER, L.C.S. E GOMES, N.C.M., “**Biosorption of free and complexed cadmium ions by *Aspegillus niger***”, Proceedings of International Biohydrometallurgy Symposium I – IBS’99, Madri, Espanha, p. 819-824, 1999.
- SAG, Y. e KUTSAL, T., “**Fully competitive biosorption of chromium (VI) and iron (III) ions from binary metal mistures by *R. arrizus*: use of the competitive Langmuir model**”, Process Biochemistry. Vol. 31, n. 6, p.573-585, 1996.
- SAMANTAROY, S., MOHANTY, A.K. e MISRA, M., “**Removal of hexavalent chromium by kendu fruit gum dust**”, Journal of Applied Polymer Science, vol. 66, p.1485-1494, 1997.
- SAMPEDRO, M.A., BLANCO, A., LLAMA, M. J. e SERRA J. L., “**Sorption of heavy metals to *Phormidium laminosum* biomass**”, Biotechnol. Appl. Biochem., 22, p.355-366, 1995.
- SCHIEWER, S. e VOLESKY, B., “**Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption**”, Environ. Sci. Technol., 29, p. 3049-3058, 1995.
- SEILER, H.G. e SIEGEL, H., “**Handbook on toxic of inorganic compounds**”, Marcel Dekker, Inc, p.1069, 1988.
- SENGUPTA, A.K. e CLIFORD, D., “**Chromate ions exchange mechanism for cooling water**”, Ind. Eng. Chem. Fundam., v. 25, p. 249-258, 1986.

- SHARMA, D.C. E FORSTER, C.F., **“Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat”**, *Wat. Res.*, vol. 27, n. 7, p. 1201-1208, 1993.
- SHARMA, D.C. E FORSTER, C.F., **“Continuous adsorption and desorption of chromium ions by sphagnum moss peat”**, *Process Biochemistry.*, vol. 30, n. 4, p. 293-298, 1995.
- SHUPACK, S.I., **“The chemistry of chromium and some resulting analytical problems”**, *Environ. Health Perspec.*, 92, p. 7-11, 1991.
- SIEGEL B.Z. E SIEGEL, S.M., *CRC Crit. Ver. Microbiol*, vol. 10, 1973, apud CRIST, R.H., OBERHOLSER, K., SHANK, N. E NGUYEN, M., **“Nature of bonding between metallic ions in algal cell walls”**, *Environmental Science & Technology*, vol. 15, n. 10, p. 1212-1217, 1981.
- SIGG, L., **“Aquatic Surface Chemistry, Chemical Processes at the Particle. Water Interface”**, in Stumm W., Ed; Wiley-Interscience: New York, pp.319-349, 1987.
- SPRUNG, R. e MOURA, J.C., **“Ensaio de remoção de Cr(VI) em soluções aquosas com argilas”**, *Anais do XXI Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos*, v.III, p. 1004-1014, Ouro Preto, MG, 1994.
- SNELL, F.D., **“Photometric determination of traces of metals”**, 4ªed. , Part II-A, p. 408-417, 1978, apud ANDRADE, R.C.S., **“Remoção de Cr(VI) de soluções utilizando argila aniônica tipo hidrotalcita”**, *Dissertação de Mestrado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP*, 1997.
- TCHOBANOGLIOUS, G., THEISEN, H. e VIGIL, S., **“Integrated solid waste management engineering principles and management issues”**, McGraw Hill, Inc., p. 99-121, 1993.

- TING, Y.P., LAWSON, F. E PRINCE, I.G., “**Uptake of cadmium and zinc by algae *Chlorella vulgaris*: part 1. Individuak ion species**”, Biotech. Bioeng., vol. 34, p. 990-999, 1989, apud SAG, Y. e KUTSAL, T., “Fully competitive biosorption of chromium (VI) and iron (III) ions from binary metal mistures by *R. arrizus*: use of the competitive Langmuir model”, Process Biochemistry. Vol. 31, n. 6, p.573-585, 1996.
- TONG, S.Y. e LI, K.A., “**The distribution of chromium (VI) species in solution as a function of pH and concentration**”, Talanta, vol. 33, n. 9, p. 773-775, 1986.
- UNEP, **Industry and Enviroment**, vol. 17, n.2, 1994.
- VOKAL, H., HELLSTEN, E., HENRIKSSON-ENFLO, A. e SUNDBORN, M., “**Chromium**”, USIP Report, p. 21-75, 1975, apud FELCMAN, J., Elementos químicos importantes para a vida – I- Cromo, p. 101, 19--.
- VOLESKY, B., “**Biosorption of heavy metals**”, CRC Press, Inc., Boca Raton, Boston, p. 396, 1990.
- VOLESKY, B. e PRASETYO, I., “**Cadmium removal in a biosorption column**”, Biotechnology and Bioengineering, vol. 43, n. 11, p. 1010 - 1015, 1994.
- VOLESKY, B. e HOLAN Z.R., “**Biosorption of heavy metals**”, Biotechnology Progress, vol. 11, n.3, p. 235-250, 1995.
- VOLESKY, B., “**Advances in biosorption of heavy metals**”, Trends in Biotechnology, setembro de 1997.
- WELZ, B., “**Atomic absorption spectrometry. Weinheim: VHC**”, , p. 506, 1985, apud LANZA, M.R.V. “Desenvolvimento de um Processo para a Remoção Eletrolítica de Zinco em Efluentes Aquosos”, Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

**Referências Bibliográficas**

---

- WIDNER, R. C., “Desenvolvimento de uma célula eletrolítica com catodo poroso para remoção de chumbo em descartes aquosos”,** Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1995.
- WILDE. E.W. E BENEMANN, J.R., “Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae”,** Biotech. Adv.,11, p.781-812, 1993.
- WILLENS, G. J., BLATON, N. M., PEETERS, O. M., RANTER, C. J., “The Interaction of Chromium (VI), Chromium (III) and Chromium (II) with Diphenilcarbazine, Diphenilcarbazon and Diphenilcarbadiazon”,** Anal. Chim. Acta, v. 88, p. 345-352, 1977.

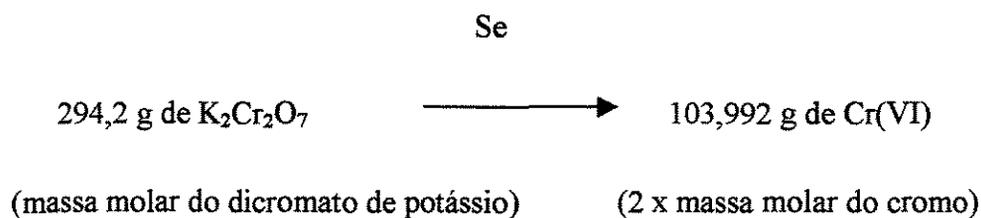
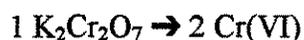
## ***APÊNDICE A***

Os procedimentos preliminares à realização dos ensaios de bio-sorção de Cr(VI) em algas marinhas, bem como os métodos de análise de cromo hexavalente e cromo total estão descritos neste apêndice.

### ***A.1 - Preparação da solução padrão de cromo hexavalente***

A solução de Cr(VI) foi preparada a partir do sal dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ). A obtenção da solução padrão de 1000 ppm (1g/L) de Cr(VI), baseou-se no seguinte procedimento de cálculo:

$$1000 \text{ ppm} = 1000 \text{ mg de Cr(VI) / l de solução} = 1 \text{ g de Cr(VI) / L de solução}$$



$$\boxed{x = 2,8291 \text{ g de } K_2Cr_2O_7}$$

Sabendo-se a massa de dicromato de potássio que fornece 1 g de cromo, secou-se esta massa de dicromato de potássio em estufa por 2 horas resfriando-a em seguida em um dessecador. O sal foi então transferido para um balão volumétrico de 1000 ml, que por sua vez foi preenchido com água destilada. Em seguida, o balão foi recoberto com papel alumínio para proteger a solução dos efeitos da luz.

Esta solução padrão foi utilizada para os experimentos, a partir da qual foram realizadas as diluições necessárias para se obter as concentrações de Cr(VI) utilizadas nos ensaios experimentais.

### **A.2 - Preparação das soluções diluídas de cromo hexavalente**

A partir da solução padrão de 1000 mg/L de Cr(VI) foram preparadas as soluções diluídas de concentrações iniciais de cromo hexavalente previamente estabelecidas a 150, 300, 400, 500, 700, 800 e 1000 mg/L, de acordo com o tipo de ensaio experimental a ser realizado. Para as diluições foi utilizada uma proveta de 100 mL, onde foi medido o volume do padrão de Cr (VI) proporcional à concentração inicial (de 100 a 800 mg/L), completando a proveta em seguida com água destilada até obter um volume total de 70 mL de solução. A diluição foi então adicionada a um béquer e o pH ajustado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH até atingir o valor desejado nos ensaios experimentais. A tabela A.1 apresenta o volume da solução padrão de 1000 mg/L de Cr(VI) utilizado para obtenção das soluções diluídas do íon metálico.

**Tabela A.1 – Preparação das soluções diluídas de Cr(VI), a partir da solução padrão**

<b>Concentração inicial (mg/L)</b>	<b>Volume da solução padrão de 1000 mg/L de Cr(VI) (mL)</b>
100	7
150	10,5
250	17,5
300	21
500	35
700	49
800	56
1000	70

Depois de ajustado o pH das soluções de concentração inicial de Cr(VI) conhecida, 50 ml desta solução foi transferida para os respectivos frascos erlenmeyers contendo a biomassa. Estes foram levados à agitação em banho de temperatura controlada, a uma rotação de 200 rpm por um período de seis (6) horas. Os 20 mL restantes da solução diluída foram reservados para análise da concentração inicial de Cr (VI).

### ***A.3 – Determinação quantitativa de cromo***

O cromo hexavalente apresenta um alto poder oxidante que aumenta quando em contato com material orgânico e/ou em soluções ácidas. Com base nisso, além da análise de Cr(VI) realizado na solução sobrenadante, foi realizado também a análise da concentração

de cromo total. Admitiu-se que, nas condições operacionais utilizadas nos ensaios experimentais deste estudo, existam apenas as espécies trivalente e hexavalente. Assim, pode-se determinar então a concentração de Cr(III) como sendo o resultado da diferença entre a concentração total e a concentração de Cr(VI). Conhecendo o valor da concentração de Cr(III) na solução sobrenadante é possível avaliar a redução das espécies de Cr(VI) em solução, durante a realização dos ensaios experimentais, desde a sua acidificação até o seu contato com a biomassa algácea (Andrade, 1997; Sharma e Forstner, 1993; Felcman, --).

#### **A.3.a) - Determinação quantitativa de Cr(VI):**

O cromo hexavalente foi determinado através de análises por espectrofotometria de UV-visível, com a complexação em meio ácido dos íons  $\text{Cr}^{6+}$  pela solução de 1,5-difenilcarbazida e acetona, resultando em uma solução de coloração púrpura (Willens et al., 1977).

A difenilcarbazida (DFC), é um sólido branco de peso molecular 242,3 que torna-se cor-de-rosa pela exposição ao ar. É pouco solúvel em água mas apresenta boa solubilidade em álcool, acetona e outros solventes orgânicos. As soluções de DFC tornam-se castanhas pela oxidação quando em contato com o ar devem ser protegidas da luz. Segundo Marczenko e Sandell (1976), a reação entre o cromo (VI) e a difenilcarbazida em meio ácido é, até o momento, o melhor método para a determinação colorimétrica de traços de cromo.

Existem várias proposições para o mecanismo da reação e a composição do produto, um composto solúvel em água, de forte coloração púrpura, o qual tem sido objeto de pesquisa nos últimos anos por Bose (1954). Trabalhos relativamente recentes têm revelado que a espécie colorida é um quelato do Cr (III).

Assim, da solução de cromo a ser analisada, foi medido 1 ml usando uma pipeta volumétrica de 1 ml, e transferido para um balão volumétrico, cuja capacidade depende da faixa de concentração em que se encontra a solução, pois é desejável que a leitura de absorvância esteja em torno de 0,4, conforme visto anteriormente. Na tabela A.2 estão apresentadas as diluições das amostras para as diversas faixas de concentrações trabalhadas. Esta escolha da diluição a ser usada foi feita por uma estimativa visual da faixa de concentração que a solução se encontrava. Se esta estivesse abaixo de 50 ppm fazia-se apenas uma diluição e ao balão contendo o 1 ml da amostra foi adicionado o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N e a solução de difenilcarbazida a 0,25% conforme a tabela A.2. O balão foi completado com água destilada, agitado e medido a absorvância do elemento usando um espectrofotômetro UV-Visível num comprimento de onda de 540 nm, que já foi verificado anteriormente ser o comprimento de onda ideal para a adsorção de cromo hexavalente (Snell, 1978; Bose, 1954; Willens et al, 1977). O branco foi preparado em um balão volumétrico de 50 ml contendo água destilada, no qual foi adicionado 1,7 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N e 2 ml de difenilcarbazida 0,25% e completado com água destilada.

O ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N foi preparado por meio de diluição de 167 ml de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  –com pureza de 96%), em um balão volumétrico de 1000 ml com água destilada, em um banho de gelo. E para a preparação da solução de 1,5-difenilcarbazida (DFC) foi pesado 0,25 g de DFC, em um béquer limpo e seco de 50ml, dissolvido em acetona P.A. ( $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ ), transferido para um balão de 100ml e completado com a mesma acetona. A adição de 1,7 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N foi usada para acidular a solução, uma vez que a acidez ideal para a formação do complexo colorido é de 0,2 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nesta concentração de ácido, o complexo forma-se instantaneamente e torna-se estável (Andrade, 1997).

Se a concentração estiver em uma faixa superior a 50 ppm, é necessário realizar duas diluições, conforme a tabela A.2. Isso quer dizer que, pipetou-se 1 ml da solução para a análise, transferiu-se para um balão volumétrico de 100 ml e completou-se com água deionizada. Desta solução, usando uma pipeta volumétrica de 20 ml, foi retirado 20 ml e

transferido para um balão volumétrico de 50 ml, e neste balão foram adicionados o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6N e a difenilcarbazida (DFC) correspondentes a esta faixa de concentração, que são, 1,7 e 2,0 ml, respectivamente.

**Tabela A.2: Tabela de diluições das amostras segundo Andrade (1997)**

Conc. de Cr(VI) na amostra em mg/L		Diluição (ml)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6N	Difenilcarbazida 0,25% (mL)	Fator de Diluição
<i>de</i>	<i>à</i>		(mL)		
4	8	1/10	0,33	0,4	10
8	15	1/25	0,85	1,0	25
15	30	1/50	1,70	2,0	50
30	50	1/100	3,40	4,0	100
50	150	1/100//20/50	1,70	2,0	250
150	300	1/100//10/50	1,70	2,0	500
300	750	1/100//5/50	1,70	2,0	1000
750	1000	1/100//2/50	1,70	2,0	2500

Vale ressaltar que o equipamento deve ser ligado no mínimo duas horas antes da realização das medidas para que estabilize. É necessário o uso de cubetas bem limpas, livres de impurezas ou de qualquer outro interferente, que possam absorver ou refletir o feixe de luz, causando erros de leitura na absorbância e conseqüentemente, erros na obtenção dos valores de concentração.

Neste trabalho, optou-se por medir a absorbância das amostras por três vezes e trabalhar com o valor médio das absorbâncias lidas, procurando com este procedimento, minimizar os erros inerentes à leitura das amostras.

**A.3.b.b) - Calibração do espectrofotômetro de UV-visível****Preparo da solução de 10 ppm de Cr (VI)**

Partindo da solução de 1000 mg/L de Cr(VI), preparada conforme procedimento descrito no item 3.3.3, fez-se uma nova diluição para obtenção de 1 litro (L) de uma solução de 10 mg/L de Cr (VI):

$$MV = M'V'$$

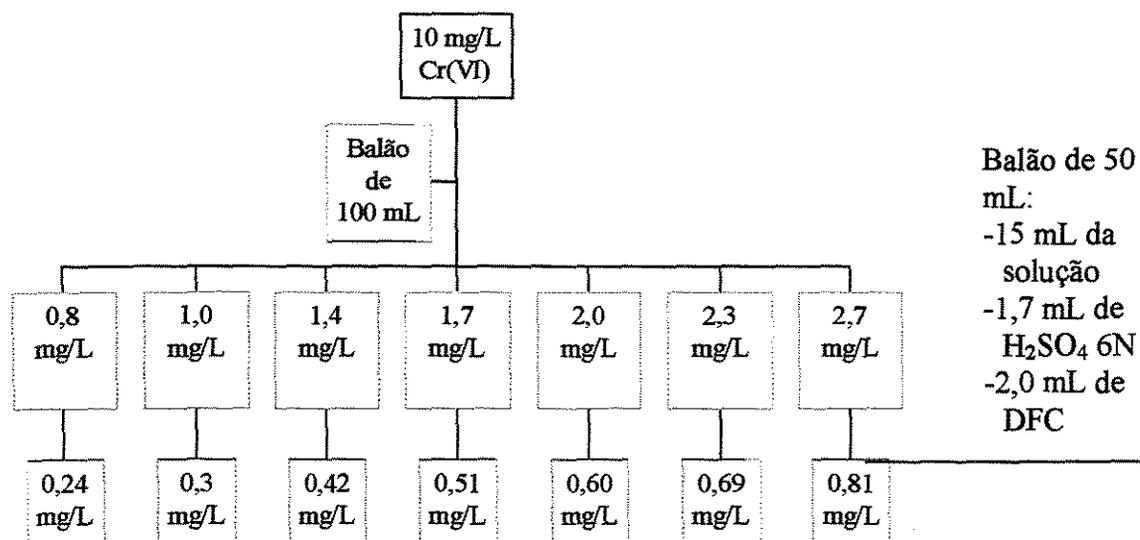
$$1000V = 10.1000$$

$$V = 10 \text{ ml}$$

Usando um balão volumétrico de 10ml mediu-se 10ml da solução padrão de 1000mg/L de Cr(VI), transferiu-se esta medida para um balão volumétrico de 1000mL, completando o volume com água destilada.

A partir desta solução de 10mg/L foram realizadas novas diluições, para obter uma faixa de concentração da curva de calibração na qual a Lei de Beer seja válida, ou seja, para que a curva de calibração se estabeleça na região linear da curva da absorbância (A) pela concentração (C), conforme descrição do princípio de funcionamento do espectrofotômetro de Uv-visível, apresentado no Apêndice B.

A preparação da curva de calibração, segundo metodologia proposta por Andrade (1997) foi obtida de acordo com o esquema da Figura A.1, a partir de diluições da solução de 10mg/L de Cr(VI).



**Figura A.1 – Diluições para calibração do Espectrofotômetro de Uv-visível.**

Segundo o esquema acima, a partir da solução de 10mg/L foram feitas as diluições em um balão volumétrico 100mL, conforme concentração desejada, ou seja, retirou-se 8 mL da solução de 10 ppm e diluiu-se para 100mL com água destilada obtendo uma solução de 0,8mg/L conforme o cálculo abaixo:

$$C.V = C'.V'$$

$$10.V = 0,8.100$$

$$V = 8 \text{ mL da solução de } 10 \text{ mg/L}$$

Este procedimento foi repetido para as demais concentrações apresentadas no esquema anterior.

Apêndice A

---

Pipetou-se 15 mL de cada solução obtida e transferiu-se para um balão de 50mL contendo 1,7mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6N. Adicionou-se 2mL de DFC e aferiu-se com água destilada. Obteve-se soluções coloridas com as concentrações apresentadas no esquema anterior. Essas concentrações foram calculadas da seguinte forma:

$$C.V = C'.V'$$

$$0,8.15 = C'.50$$

$$C' = 0,248 \text{ mL de Cr(VI)}$$

O branco foi preparado da seguinte forma:

- 2,0 mL de DFC
- 1,7 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6N
- água destilada para aferir um balão de 50 mL.

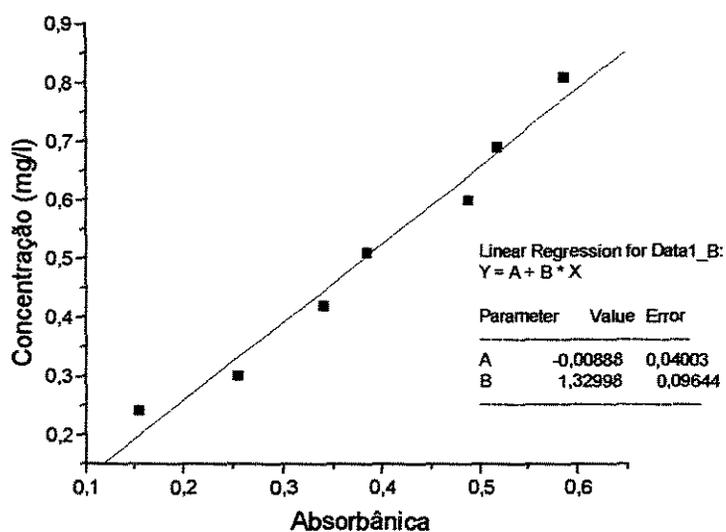
A partir do gráfico mostrado na Figura A.2, obteve-se uma expressão da curva de calibração de acordo com a equação (A.1).

$$C = 1,32998 A \tag{A.1}$$

Sendo:

C - Concentração [mg/L]

A - Absorbância [-]



**Figura A.2: Curva de calibração do espectrofotômetro uv-visível**

#### Observações:

- A DFC fornece coloração violeta em presença de Cr(VI) pela formação de um complexo ainda não identificado na literatura.
- A solução de DFC deve ser protegida da luz e do ar. É uma solução incolor e deve ser descartada quando se tornar marrom. A coloração marrom indica que a difenilcarbazida se oxidou a difenilcarbazona e/ou difenilcarbadiazona. Para

proteger da luz, o balão contendo a diluição DFC é envolvido em papel alumínio e mantido em local escuro.

- Somente o Cr(VI) forma complexo com a DFC.

### ***A.3.c) - Determinação de cromo total***

A espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) é uma técnica analítica, usada em larga escala, que utiliza transições eletrônicas para a determinação de traços metálicos em diferentes matrizes. Essa técnica consiste no fornecimento de energia térmica para se obter a atomização e de energia de uma fonte luminosa para a excitação dos átomos produzidos (estado eletrônico excitado), cuja absorção é quantificada (Beaty e Kerber, 1993; Baccan e Cadore, 1994).

O cromo total foi determinado nas amostras coletadas, por espectroscopia de absorção atômica (EAA), com chama de ar-acetileno. Utilizou-se o comprimento de onda de 357,9 nm e fenda de 0,7 mm, como recomendado no manual do fabricante. O equipamento utiliza uma lâmpada de deutério como corretor de fundo.

As amostras foram analisadas com relação a uma curva de calibração, construída no início de cada série de análises, uma vez que condições externas como temperatura, umidade e luzes, podem influenciar altamente a leitura das absorvâncias e comprometer o resultado das análises. A curva de calibração deve estar compreendida na faixa linear do equipamento, para o elemento em questão. No presente caso, a curva de calibração para o cromo foi construída para três (3) padrões de concentrações: 1,0, 3,0 e 5,0mg/L de cromo, preparadas a partir da diluição de uma solução de 1000mg/L de Cr(VI) preparada a partir de uma solução de referência de cromo para absorção atômica da Merck (Titrisol). O solvente empregado na diluição das amostras e dos padrões foi água destilada. A tabela A.3

## Apêndice A

apresenta as diluições necessárias, que foram realizadas de acordo com a concentração de cromo das amostras analisadas.

**Tabela A.3- Tabela de diluições das amostras para análise de cromo total**

Concentração de cromo na amostra em (mg/L)		Diluição		Fator de diluição
<i>de</i>	<i>a</i>	$\mu\text{L}$	Balão (mL)	
0	5	1000	10	10
5	120	200	10	50
120	500	200	50	250
500	1000	250	100	400

## **APÊNDICE B**

O princípio fundamental das análises de cromo hexavalente e cromo total através de Espectrofotometria de UV-visível e Espectrometria de Absorção Atômica estão descritos neste apêndice.

### **B.1 - ESPECTROFOTOMETRIA UV-VISÍVEL.**

A relação entre a concentração de uma espécie absorvente e a absorbância foi formulada em 1959, de acordo com a equação (B.1).

$$A = KC \tag{B.1}$$

Sendo:

A = absorbância;

C = concentração;

K = constante de proporcionalidade.

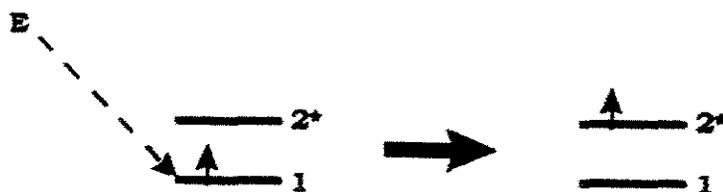
A lei de Beer é válida apenas para a região linear da curva A x C. Para regiões de alta concentração, essa relação perde a linearidade, resultando nos desvios da lei de Beer.

O erro mínimo referente à leitura de absorvância num equipamento espectrofotômetro é de 1% o que corresponde a 2,8% no valor da concentração. Esse erro mínimo ocorre em leituras de absorvância em torno de 0,43.

### **B.2 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

A espectroscopia de absorção atômica (EAA) é um método analítico para determinação de elementos, baseado na medida de absorção da radiação óptica pelos átomos livres, os quais devem estar no estado gasoso (Price, 1985 e Welz, 1985).

Sabe-se que cada elemento químico tem um número específico de elétrons associado a cada núcleo atômico, em uma estrutura orbital que é característica de cada elemento. A configuração dos orbitais eletrônicos, ou a configuração eletrônica, mais estável de um átomo é a que apresenta a menor energia, e é denominada de estado fundamental. Ao se aplicar energia de uma determinada magnitude aos átomos de um elemento, as configurações eletrônicas são alteradas e alguns elétrons se acomodam em orbitais de maior energia (energicamente instáveis), chamado de estado excitado. Esse é o processo de absorção atômica (Lanza, 1997). A figura B.1 mostra esquematicamente o processo de transição eletrônica.



**Figura B.1: Representação do processo de absorção atômica (Beaty e Kerber, 1993).**

Sendo que o estado fundamental é representado pelo número 1, e o estado excitado pelo 2\*.

Os espectros atômicos, originados nas mudanças das configurações dos elétrons externos dos átomos, apresentam-se como linhas finas. Na análise espectrométrica são de interesse as linhas de ressonância dos elementos, ou seja, aquelas que surgem de transições nas quais um dos estados de energia é o estado fundamental do átomo. Este estado, de menor energia, é o estado normal do átomo e a transição para estados de maior energia, isto é, estados excitados, é obtida através do fornecimento externo de energia à população atômica, seja esta, térmica, eletromagnética, química ou elétrica. a tendência natural do sistema é retornar ao estado fundamental, sendo que este processo é acompanhado pela emissão de energia na forma de um espectro luminoso, o qual consiste na radiação de um número discreto de comprimentos de onda (Widner, 1995).

A energia desse “salto” eletrônico pode ser quantificada pela equação (B.2), considerando-se que os níveis de energia de um átomo são quantizados.

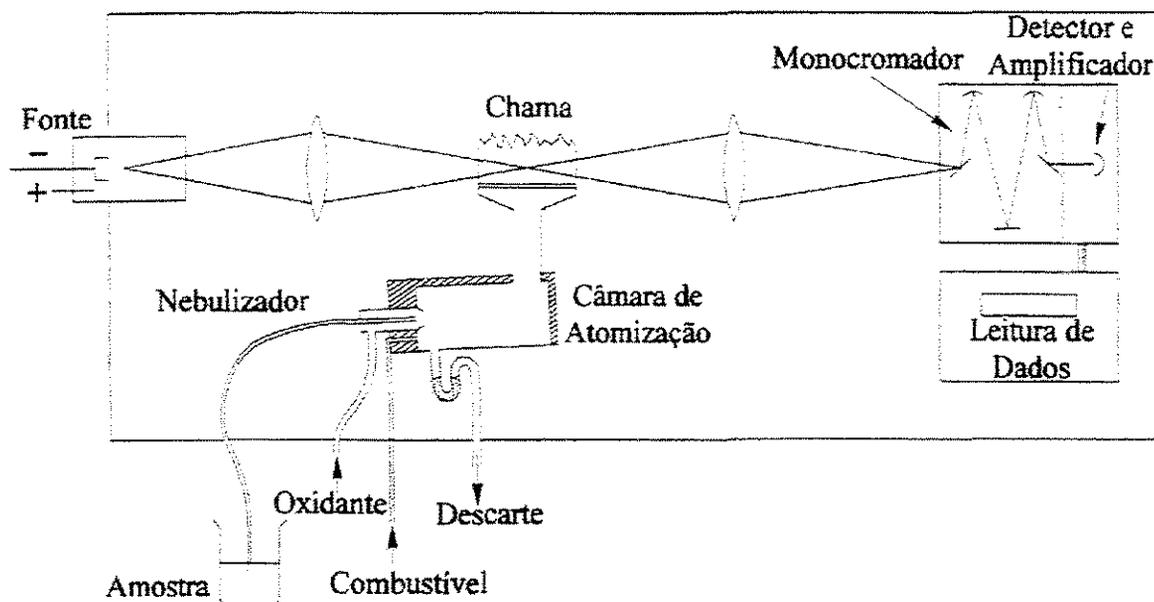
$$\Delta E = h\nu \quad (B.2)$$

Onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência do fóton. Esta frequência está associada ao comprimento de onda característico ( $\lambda$ ) conforme a expressão (B.3), onde  $c$  é a velocidade da luz:

$$\nu = c/\lambda \quad (B.3)$$

O princípio da análise por EAA consiste, portanto, na aplicação de energia térmica, suficiente para promover a atomização da amostra, e no uso de uma fonte contínua de luz, emitida no comprimento de onda característico do elemento em análise. Este feixe luminoso passa pela nuvem atômica, permitindo que seja estabelecida a relação entre a quantidade de luz absorvida e o número de átomos presentes na amostra, tornando possível o cálculo da concentração do elemento (Baccan e Cadore, 1993).

Em um espectrofotômetro de absorção atômica de duplo feixe, com atomização em chama (Figura B.2), a radiação primária é gerada por uma lâmpada de cátodo oco, contendo o elemento que se quer determinar, e a energia térmica necessária à atomização da amostra é fornecida através de uma chama, produzida com uma mistura de um gás oxidante com um combustível. O feixe contínuo, com comprimento de onda característico do elemento que se quer determinar, atravessa a chama e a amostra atomizada, e chega ao sistema composto pelo monocromador e pelo detector. O detector, geralmente uma fotomultiplicadora, transforma os sinais luminosos em elétricos que são registrados. O segundo feixe (que não passa pela amostra) é usado como feixe de referência. Quando o sinal luminoso que passou pela amostra chega ao detector, é comparado com o feixe de referência, e a diferença de intensidade entre os dois é atribuída à absorção da amostra.



**Figura B.2:** Representação esquemática de um espectrofotômetro de absorção atômica com duplo feixe (Beaty e Kerber, 1993).

O emprego de equipamentos de feixe duplo com corretor de fundo tem a vantagem de eliminar a interferência gerada pela própria fonte de radiação primária, assim como “ruídos” do próprio aparelho. Neste caso, empregou-se uma lâmpada de deutério como corretor de fundo.

Este tipo de técnica necessita de uma calibração prévia, como padrões de referência do elemento a ser analisado. A curva de calibração produzida é do tipo absorvância x concentração, e recomenda-se trabalhar dentro da faixa linear de absorção de cada elemento.

Portanto, antes de iniciar a leitura das mostras é necessário calibrar o aparelho, geralmente através da aspiração de três ou quatro padrões com concentrações conhecidas do elemento a ser analisado.