



CAROLINE BERTAGNOLLI

**"BIOADSORÇÃO DE CROMO NA ALGA *Sargassum filipendula* E EM SEUS
DERIVADOS"**

CAMPINAS

2013



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

CAROLINE BERTAGNOLLI


**“BIOADSORÇÃO DE CROMO NA ALGA *Sargassum filipendula* E EM SEUS
DERIVADOS”**

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Meuris Gurgel Carlos da Silva

Coorientador: Dr. Éric Guibal

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELA ALUNA CAROLINE BERTAGNOLLI E ORIENTADA
PELA PROF^a DR^a MEURIS GURGEL CARLOS DA SILVA


Profª Drª Meuris Gurgel Carlos da Silva

CAMPINAS

2013

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

B461b Bertagnolli, Caroline, 1985-
Bioadsorção de cromo na alga *Sargassum filipendula* e em seus derivados /
Caroline Bertagnolli. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Meuris Gurgel Carlos da Silva.

Coorientador: Éric Guibal.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia Química.

1. Cromo hexavalente. 2. Sargassum. 3. Adsorção. I. Silva, Meuris Gurgel
Carlos da, 1955-. II. Guibal, Éric. III. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Chromium biosorption on the seaweed *Sargassum filipendula* and its derivatives

Palavras-chave em inglês:

Hexavalent chromium

Sargassum

Adsorption

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Meuris Gurgel Carlos da Silva [Orientador]

Célio Loureiro Cavalcante Jr.

João Jorge Ribeiro Damasceno

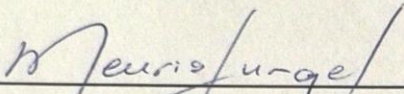
Maria Alvina Krähenbühl

Maria Regina Wolf Maciel

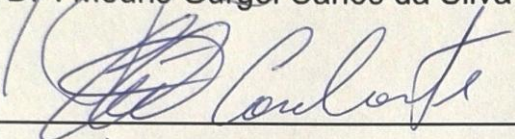
Data de defesa: 30-08-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

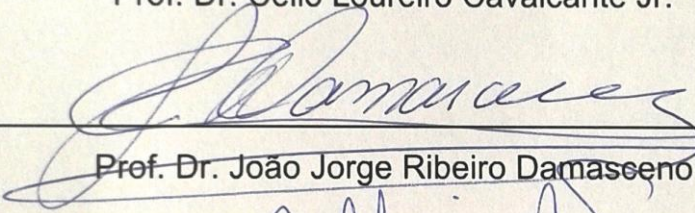
Tese de Doutorado defendida por Caroline Bertagnolli e aprovada em 30 de agosto de 2013 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



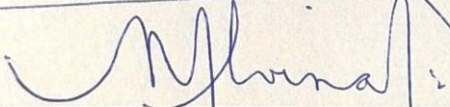
Prof^a. Dr^a. Meuris Gurgel Carlos da Silva



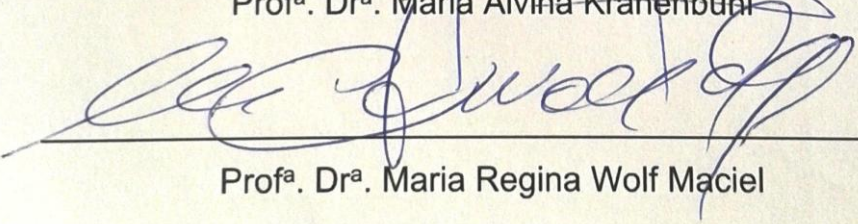
Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr.



Prof. Dr. João Jorge Ribeiro Damasceno



Prof^a. Dr^a. Maria Alvina Krähenbühl



Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em primeiro lugar a Deus pelo dom da vida, da perseverança e do amor. Aos meus pais, Carlos e Márcia, pelo amor e atenção, constante incentivo aos estudos e aos esforços realizados para que eu tenha chegado até aqui.

À prof^a Meuris Gurgel Carlos da Silva, por sua orientação ao longo do desenvolvimento deste trabalho, pela paciência e amizade.

Ao Dr. Éric Guibal e Dr. Jacques Desbrières pela supervisão durante estágio no exterior e conhecimentos transmitidos.

A prof^a Ljubica Tasic do Instituto de Química da Unicamp, pela parceria para realização das análises de RMN.

Ao prof. Charles Rubber de Almeida Abreu pela amizade, orientação e incentivo à minha carreira acadêmica.

À Sirlei Jaiana Kleinübing pela grande amizade, oportunidades, idéias, incentivo nos momentos de dificuldade e conhecimentos transmitidos.

À minha querida amiga Lígia Dozena Domingos que sempre tornou minha estadia em Campinas muito mais agradável, dividindo alegrias e dificuldades.

Ao CNPq pelas bolsas de doutorado no país (Processo 140386/2010-6) e doutorado sanduíche (Processo 201531/2011-9) concedidas.

À FAPESP pelo suporte financeiro à pesquisa.

Aos funcionários da FEQ/UNICAMP e aos colegas do LEA e LEPA.

Aos amigos, professores, técnicos e funcionários do *Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel et des Risques Industriels et Naturels* e da *Equipe de Physique et Chimie des Polymères* que tornaram minha estadia na França ainda mais especial.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram na realização desta pesquisa.

RESUMO

O cromo é um dos metais pesados que causa mais danos à saúde e ao meio ambiente. É utilizado em uma grande variedade de processos industriais podendo provocar contaminação dos recursos hídricos devido ao descarte de resíduos industriais. Neste trabalho a bioadsorção de cromo total e trivalente pela alga marinha *Sargassum filipendula*, pelo alginato extraído dessa alga e pelo resíduo da extração, assim como a bioadsorção das espécies de cromo por uma amostra de alginato comercial, foram estudados por meio de ensaios em sistema de batelada e em coluna. Os experimentos envolveram preparo e caracterização dos bioadsorventes, o estudo cinético e de equilíbrio, além de testes em sistema contínuo. Os bioadsorventes foram caracterizados antes e após a bioadsorção por microscopia eletrônica de varredura e o cromo presente no bioadsorvente foi mapeado. As técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X foram utilizadas para compreensão dos mecanismos de ligação cromo+adsorvente e para avaliar o estado de oxidação do cromo adsorvido. O processo de extração do alginato a partir da alga brasileira foi estudado e os produtos da extração caracterizados. Os resultados mostraram capacidades máximas de adsorção obtidas pelo ajuste de Langmuir entre 0,411 e 2,493 mmol/g, com destaque para o resíduo da extração do alginato que se mostrou como uma boa alternativa de bioadsorvente, pois apresentou capacidade de adsorção máxima próxima à da alga e superior à dos alginatos para ambas as espécies de cromo, possibilitando o reaproveitamento de um rejeito do processo e comercialização do alginato extraído. Observou-se a ocorrência de diferentes mecanismos de adsorção simultaneamente, com formação de complexos de ambas as espécies de cromo com grupos sulfônico, amino e carboxila do adsorvente e a contribuição de mecanismos de troca iônica. No estudo da adsorção do cromo hexavalente foi verificada sua redução a cromo trivalente na superfície do adsorvente.

Palavras-chave: cromo hexavalente, cromo trivalente, *Sargassum*, adsorção.

RÉSUMÉ

Le chrome est un des métaux lourds qui provoque le plus de problèmes en termes d'environnement et de santé publique. Il est utilisé dans une large gamme de procédés industriels et peut contaminer les ressources en eau. Ce travail de thèse a étudié la biosorption en bain et en colonne du chrome total et trivalent par l'algue *Sargassum filipendula*, par l'alginate extraite de cette algue, le résidu du procédé d'extraction ainsi que par un échantillon d'alginate commercial. Les expériences menées ont concerné la préparation et la caractérisation des bioadsorbants, des études de cinétique d'adsorption, des isothermes d'équilibre et des essais dynamiques en colonne. Les bioadsorbants ont été caractérisés avant et après biosorption via des observations de microscopie électronique à balayage et la quantité de chrome présent dans le bioadsorbant a été évaluée par microanalyse X. Les techniques de spectroscopie infrarouge et de spectroscopie photoélectronique des rayons X ont été utilisées pour comprendre les mécanismes des liaisons chrome-adsorbant et pour évaluer l'état d'oxydation du chrome adsorbé. Le processus d'extraction de l'alginate de l'algue brésilienne *Sargassum filipendula* a été étudié et les résidus de cette extraction ont été caractérisés. Les résultats ont montré une capacité d'adsorption allant de 0,411 à 2,493 mmol/g. Le résidu d'extraction de l'alginate est un bon adsorbant alternatif avec une capacité d'adsorption proche de celle des algues et même plus élevés que celle des alginates pour les deux espèces du chrome. Ces résultats permettent d'envisager la valorisation de ce déchet industriel et la commercialisation de l'alginate extrait. Différents mécanismes d'adsorption des différentes espèces du chrome ont été observés simultanément, comme par exemple, la formation d'un complexe du chrome avec les groupes sulfonique, amino et carboxyle de l'adsorbant ou encore la contribution des mécanismes d'échange d'ions. La réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent à la surface de l'adsorbant a aussi été mise en évidence.

Mots-clés: chrome hexavalent, chrome trivalent, *Sargassum*, adsorption.

ABSTRACT

Chromium is one of the heavy metals that pose the greatest damages to health and to the environment. It is used in a great range of industrial processes, and it might even generate the contamination of water resources due to the disposal of industrial residues. In this study, hexavalent and trivalent chromium biosorption by *Sargassum filipendula*, alginate extracted from this seaweed, extraction residue and a commercial alginate were studied by means of batch and fixed-bed column. The experiments involved preparation and characterization of biosorbents, kinetic and equilibrium studies. The biosorbents were characterized before and after the biosorption process by scanning electron microscopy and the chromium present in the biosorbent has been mapped. The X-ray photoelectron spectroscopy and infrared spectroscopy have been used to evaluate the chromium oxidation state and the biosorbent group to which the metal is bound after the biosorption process. The process of alginate extraction from Brazilian seaweed has been studied and the extraction products characterized. The results showed the maximum adsorption capacities by Langmuir adjustment between 0.411 and 2.493 mmol/g and the alginate extraction residue as an alternative bioadsorbent. The residue has adsorption capacity near to seaweed and better than the alginates for both chromium species. Different mechanisms were observed for the adsorption of different chromium species as complexation of chromium with sulfonic, amino and carboxyl groups of the adsorbent and ion exchange mechanisms. In the adsorption of hexavalent chromium was verified reduction to trivalent chromium at the surface of the adsorbent.

Keywords: hexavalent chromium, trivalent chromium, *Sargassum*, adsorption.

SUMÁRIO

RESUMO.....	ix
RÉSUMÉ.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
LISTA DE FIGURAS.....	xvii
LISTA DE TABELAS.....	xxi
NOMENCLATURA	xxiii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 CONTAMINAÇÃO POR CROMO	5
2.2 PROCESSO DE ADSORÇÃO	10
2.2.1 Equilíbrio: isothermas de adsorção	13
2.2.2 Estudo termodinâmico	15
2.2.3 Cinética de adsorção	17
2.2.4 Adsorção em sistema dinâmico	18
2.3 BIOADSORVENTE	22
2.3.1 Alga marinha <i>Sargassum</i> sp.....	22
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 ADSORBATO	29
3.1.1 Solução de cromo	29
3.1.2 Determinação do teor de cromo em fase aquosa.....	29
3.1.3 Especiação Metálica	30
3.2 ADSORVENTE.....	30
3.2.1 Coleta e preparo da alga marinha	30
3.2.2 Extração do alginato	30
3.2.3 Preparo das esferas.....	32
3.2.4 Preparo da alga e resíduo para adsorção	33
3.3 ENSAIOS DE BIOADSORÇÃO	33
3.3.1 Ensaios em sistema estático	33
3.3.2 Ensaios dinâmicos em coluna	35
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE	36
3.4.1 Morfologia, mapeamento do metal e composição química	36
3.4.2 Determinação dos grupos ácidos	36

3.4.3	Investigação dos grupos funcionais	36
3.4.4	Determinação do cromo ligado ao adsorvente	37
3.4.5	Características dos alginatos obtidos de algas de diferentes estações do ano	37
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		39
4.1	PREPARO DOS BIOADSORVENTES	39
4.1.1	Acidificação da alga e do resíduo	39
4.1.2	Esferas de alginato de cálcio	40
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ALGINATOS DE SÓDIO EXTRAÍDOS DE ALGAS COLETADAS EM DIFERENTES ESTAÇÕES DO ANO.....	42
4.2.1	Morfologia da alga e alginato.....	42
4.2.2	Relação entre os ácidos manurônico/gulurônico.....	44
4.2.3	Grupos funcionais	47
4.3	ESPECIAÇÃO METÁLICA DO CROMO EM SOLUÇÃO AQUOSA	50
4.4	CINÉTICAS DE BIOADSORÇÃO DO CROMO NOS DIFERENTES BIOADSORVENTES.....	51
4.5	ISOTERMAS DE BIOADSORÇÃO	58
4.6	VARIAÇÃO DO pH COM A BIOADSORÇÃO	69
4.7	ESTUDO TERMODINÂMICO.....	71
4.8	COMPARAÇÃO ENTRE CAPACIDADES DE BIOADSORÇÃO DA <i>Sargassum filipendula</i> COLETADA EM DIFERENTES ESTAÇÕES DO ANO	73
4.9	ENSAIOS DE BIOADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO	75
4.10	CARACTERIZAÇÃO DOS BIOADSORVENTES ANTES E APÓS ADSORÇÃO	78
4.10.1	Morfologia e composição química dos bioadsorventes	78
4.10.2	Determinação dos grupos ácidos	83
4.10.3	Avaliação dos grupos funcionais	87
4.10.3.1	Comparações alga e resíduo <i>in natura</i> e acidificados	87
4.10.3.2	Comparação bioadsorventes antes e depois da bioadsorção	89
4.10.4	Interações cromo + bioadsorvente	93
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		105
5.1	CONCLUSÕES	105
5.2	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		109
APÊNDICE I		127

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama de Frost para as espécies de cromo em solução ácida. Fonte: adaptado de Shriver, Atkins e Langford (1994).	7
Figura 2.2 - Diagrama de especiação do Cr(III) em função do pH. Fonte: adaptado de Sperling, Xu e Welz (1992).	7
Figura 2.3 - Abundância das espécies de Cr(VI) em função do pH. Fonte: adaptado de Sperling, Xu e Welz (1992).	8
Figura 2.4 - Isotermas de adsorção. Fonte: adaptado de McCabe, Smith e Harriott (1993).	13
Figura 2.5 - Representação das etapas do modelo difusão intrapartícula.	18
Figura 2.6 - Representação de uma curva de ruptura típica. Fonte: adaptado de Gokhale et al. (2009).	20
Figura 2.7 - (a) Esquema de uma planta de <i>Sargassum</i> com três ramos laterais; (b) aspecto dos receptáculos masculinos; (c) aspecto dos receptáculos femininos; (d) vesículas flutuadoras ou aerocistos. Fonte: adaptado de Paula (1988).	23
Figura 2.8 - Estrutura da fucoidana. Fonte: Davis, Volesky e Mucci (2003).	24
Figura 2.9 - Esquema dos componentes da parede celular das algas marrons. Fonte: adaptado de Volesky (2007).	25
Figura 2.10 - (a) Esquema dos componentes da parede celular das algas marrons. (b) Esquema da formação de gel de alginato de cálcio. Fonte: adaptado de Haug, Larsen e Smidsrød (1967).	26
Figura 3.1 - Etapas da extração do alginato com destaque para o alginato precipitado após a adição de etanol, à esquerda e para o resíduo, à direita.	32
Figura 3.2 - Sistema contínuo de adsorção. (a) solução de alimentação; (b) bomba peristáltica; (c) coluna de bioadsorção e (d) sistema de coleta de amostras.	35
Figura 4.1 - Imagens das esferas de alginato de cálcio secas. (a) e (c) fotografias, (b) e (d) micrografias com ampliação de 100 vezes.	41
Figura 4.2 - Micrografias as amostras de alga e alginato extraído de diferentes estações do ano. Os círculos em vermelho destacam as diatomáceas presentes na alga.	43

Figura 4.3 - Espectros de ^1H RMN dos alginatos em D_2O : (a) alginato de maio 2009; (b) alginato de novembro 2010; (c) alginato de fevereiro de 2011. Em detalhe fragmento de uma molécula de alginato com dois guluronatos e dois manuronatos.	45
Figura 4.4 - Espectros de infravermelho das (a) algas e (b) alginatos de diferentes estações do ano.	48
Figura 4.5 - Diagramas de especiação do (a) Cr(III) e (b) Cr(VI) em solução aquosa, obtidos pelo software VMINTEQ 3.0.	50
Figura 4.6 - Isoterma da <i>Sargassum filipendula</i> a 20 °C para o cromo trivalente a diferentes valores de pH.	51
Figura 4.7 - Cinéticas de bioadsorção cromo (a) trivalente e (b) total para os diferentes bioadsorventes estudados. Comportamento das diferentes espécies de cromo (c) alga <i>Sargassum filipendula</i> , (d) resíduo da extração do alginato, (e) alginato comercial e (f) alginato extraído.	53
Figura 4.8 - Ajustes pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para (a) e (b) cromo hexavalente e de (c) a (f) cromo trivalente.	55
Figura 4.9 - Ajuste do modelo difusão intrapartícula: (a) cinéticas com cromo total (dicromato de potássio) (b) cinéticas com cromo trivalente (nitrato de cromo III).	57
Figura 4.10 - Isotermas em diferentes temperaturas para o cromo hexavalente: (a) <i>Sargassum filipendula</i> , (b) resíduo, para o cromo trivalente: (c) <i>Sargassum filipendula</i> , (d) resíduo e (e) alginato extraído e (f) alginato comercial.	58
Figura 4.11 - Quantificação das espécies de cromo. (a) concentração inicial, (b) <i>Sargassum filipendula</i> e (c) resíduo.	67
Figura 4.12 - Comparação entre as isotermas a 20°C para celulose e para o resíduo.	68
Figura 4.13 - Variação do pH para cada ponto das isotermas em diferentes temperaturas de cromo total. (a) <i>Sargassum filipendula</i> e (b) Resíduo.	69
Figura 4.14 - Variação do pH para cada ponto das isotermas em diferentes temperaturas de cromo trivalente. (a) <i>Sargassum filipendula</i> , (b) Resíduo, (c) alginato comercial e (d) alginato extraído.	70
Figura 4.15 - Ajuste linear dos valores de $\ln K$ versus o inverso da temperatura, para adsorção do cromo. (a) Cromo total e (b) Cromo trivalente.	71

Figura 4.16 - Isoterma a 20 °C para <i>Sargassum filipendula</i> e resíduo de fevereiro de 2011, (a) cromo total e (b) cromo trivalente.....	74
Figura 4.17 - (a) Curvas de ruptura obtidas para os ensaios de adsorção da alga e do resíduo acidificados em cromo trivalente. (b) Ajuste de Thomas. T = 28 °C; C ₀ = 1 mmol/L; m = 1 g; Q = 0,5 mL/min; pH = 3.	76
Figura 4.18 - Curvas de ruptura obtidas para os ensaios de adsorção da alga e do resíduo acidificados em cromo total. (a) <i>Sargassum filipendula</i> (b) Resíduo da extração. T = 28 °C; C ₀ = 1,5 mmol/L; m = 1 g; Q = 0,5 mL/min; pH = 2.....	77
Figura 4.19 - Ajuste de Thomas as curvas de ruptura obtidas para os ensaios de adsorção da alga e do resíduo acidificados em cromo total.....	78
Figura 4.20 - Micrografias com aumento de 50 vezes para alga e resíduo. (a) <i>Sargassum filipendula</i> , (b) <i>Sargassum filipendula</i> acidificada, (c) Resíduo, (d) Resíduo acidificado, (e) e (f) são imagens de contraste da alga e resíduo acidificados, respectivamente, com detalhe de uma colônia de diatomáceas (aumento de 4000 vezes).....	79
Figura 4.21 - Mapeamento do cromo e silício nos bioadsorventes. (a) Alga + Cr(VI), (b) Resíduo + Cr(VI), (c) Alga + Cr(III), (d) Resíduo + Cr(III).	82
Figura 4.22 - Mapeamento do cromo nos bioadsorventes. (a) Alginato comercial + Cr(III) e (b) Alginato extraído + Cr(III).	83
Figura 4.23 - Titulações (a) potenciométrica e (b) condutivimétrica dos diferentes adsorventes estudados.	83
Figura 4.24 - Primeira derivada da potenciometria. (a) <i>Sargassum filipendula</i> , (b) Resíduo, (c) Alginato extraído e (d) Alginato comercial.	84
Figura 4.25 - Espectros de infravermelho da alga e resíduo <i>in natura</i>	87
Figura 4.26 - Espectros de infravermelho antes e após bioadsorção (a) alga e (b) resíduo.	90
Figura 4.27 - Espectros de infravermelho antes e após bioadsorção (a) alginato extraído e (b) alginato comercial.	90
Figura 4.28 - Tipos de coordenação com metal: (I) forma iônica ou sem coordenação; (II) unidentada; (III) coordenação quelante bidentada ou (IV) coordenação bidentada em ponte. Fonte: Mehrotra e Bohra (1983).	92

Figura 4.29 - Modelo pseudoponte unidentada proposto por Papageorgiou et al. (2010) para coordenação carboxilato-metal em ácidos algínicos.	93
Figura 4.30 - Espectros de fotoelétrons do C1s, O1s, N1s e S2p para o resíduo+Cr(VI).	98
Figura 4.31 - Diagrama de Pourbaix para o cromo (25 °C, 1 bar). Adaptado de Palmer e Wittbrodt (1991).	99
Figura 4.32 - Espectros de XPS do Cr 2p para os compostos referência.	101
Figura 4.33 - Espectros de XPS do Cr 2p para alga e o resíduo antes e após a bioadsorção.	101
Figura 4.34 - Esquema da bioadsorção das espécies de cromo pelos bioadsorventes em estudo.	103
Figura A1 - Correlação entre capacidades de adsorção predita pelos modelos pseudoprimeira e pseudosegunda ordem (q_{pred}) e experimental (q_{exp}). Capacidades de adsorção dadas em mmol/g. (a) <i>Sargassum filipendula</i> + Cr total; (b) Resíduo + Cr total; (c) <i>Sargassum filipendula</i> + Cr(III); (d) Resíduo + Cr(III); (e) Alginato comercial + Cr(III) e (f) Alginato extraído + Cr(III).	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Definições sobre adsorção.....	11
Tabela 4.1 - Comparação entre a capacidade de remoção antes e após acidificação dos bioadsorventes.	40
Tabela 4.2 - Perda de massa durante a secagem das esferas.	41
Tabela 4.3 - Composição dos alginatos extraídos de diferentes estações do ano.....	44
Tabela 4.4 - Rendimento (%) e razão M/G de diferentes espécies de <i>Sargassum</i> estudadas por outros autores.....	47
Tabela 4.5 - Bandas e ligações para os espectros de infravermelho das algas e alginatos de diferentes estações do ano.	49
Tabela 4.6 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem. $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_0 = 1\text{ mmol/L}$; $m = 1\text{ g}$; $V = 500\text{ mL}$; $\text{pH}_{\text{Cr total}} = 2$; $\text{pH}_{\text{Cr(III)}} = 3$	54
Tabela 4.7 - Parâmetros do modelo difusão intrapartícula para os adsorventes que apresentam essa etapa.	57
Tabela 4.8 - Parâmetros do ajuste Langmuir.	60
Tabela 4.9- Capacidades máximas de adsorção do Cr(VI) e Cr(III) em algas marinhas marrons e de Cr(III) em alginato.....	62
Tabela 4.10 - Comparação entre capacidades máximas de adsorção de Cr(VI) e Cr(III) em diferentes adsorventes.	63
Tabela 4.11 - Parâmetros do ajuste de Freundlich.....	64
Tabela 4.12 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção de cromo trivalente e total nos diferentes adsorventes em estudo.	72
Tabela 4.13 - Parâmetros do ajuste de Langmuir para alga e resíduo de diferentes estações do ano.....	74
Tabela 4.14 - Dados obtidos da curva de ruptura do cromo trivalente.	76
Tabela 4.15 - Composição elementar dos bioadsorventes em estudo.....	81
Tabela 4.16 - Bandas e ligações para os espectros de infravermelho da alga e resíduo antes e após acidificação.	88
Tabela 4.17- Bandas e ligações para os espectros de infravermelho das esferas de alginato de cálcio antes e após bioadsorção.....	91

Tabela 4.18 - Frequências vibratórias simétricas e assimétricas para diferentes complexos metal-carboxilato.....	92
Tabela 4.19 - Composição química dos bioadsorventes antes e após adsorção do cromo determinada por XPS.	94
Tabela 4.20 - Atribuições dos picos deconvolucionados com base em suas BE para os alginatos.....	96
Tabela 4.21 - Atribuições dos picos deconvolucionados com base em suas BE para a <i>Sargassum filipendula</i> e o resíduo da extração.....	97

NOMENCLATURA

%R - porcentagem de remoção do metal

b - constante relacionada com a energia de adsorção (L/mmol)

C/C_0 - concentração relativa (concentração da coluna/concentração inicial)

C_0 - concentração inicial de metal (mmol/L)

C_{eq} - concentração de metal no fluido em equilíbrio com a fase sólida (mmol/L)

E^0 - potencial de oxi-redução padrão.

E_h - potencial redox

F_G - fração do ácido gulurônico

F_M - fração do ácido manurônico

G - ácido α -L-gulurônico

H_t - altura do leito (cm)

K - constante de equilíbrio termodinâmico $[(C_0 - C_{eq})/C_{eq}]$

k - constante relacionada à capacidade do adsorvente (mmol/g)

k_1 - constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1})

k_2 - constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (g/mmol.min)

k_i - parâmetro característico da taxa do processo ($\text{mmol}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$)

K_{Th} - constante de Thomas (L/mmol.min)

M - ácido β -D-manurônico

m - massa seca de adsorvente (g)

M/G - razão entre os ácidos manurônico e gulurônico do alginato

n - constante relacionada à intensidade da adsorção

pH_{eq} - pH de equilíbrio, após adsorção

$\text{pH}_{inicial}$ - pH inicial da solução, antes da adição de adsorvente

pK_a - constante ácida

q - quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mmol/g)

Q - vazão volumétrica da solução (mL/min);

$q(t)$ - concentração de metal adsorvido em tempo t (mmol/g)

q_{eq} - quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (mmol/g)

q_{exp} - quantidade de metal determinada experimentalmente (mmol/g)

$q_{m\acute{a}x}$ - quantidade máxima de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente para formar uma monocamada completa de adsorção (mmol/g)

q_{pred} - quantidade de metal determinada pelo modelo (mmol/g)

q_{total} - capacidade total de soluto adsorvido (mmol/g)

$q_{\acute{u}til}$ - capacidade útil de soluto adsorvido (mmol/g)

R - constante universal dos gases

R^2 - coeficiente de determinação

R_L - constante adimensional para avaliar tipo de isoterma

T - temperatura

t - tempo

t_r - tempo de ruptura

t_s - tempo de saturação

V - volume de efluente (L)

ZTM - zona de transferência de massa (cm)

ΔG° - variação de energia de Gibbs

ΔH° - variação de entalpia

ΔpH - variação do pH

ΔS° - variação de entropia

Δv - separação das bandas

η - parâmetro representativo da abundância de blocos homopoliméricos na composição do alginato

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Resíduos industriais contendo metais pesados são gerados diariamente no mundo. Dentre estes metais, se destaca o cromo devido à sua elevada toxicidade, especialmente no estado de oxidação (VI), no qual é cancerígeno e mutagênico para organismos vivos. Seu amplo uso por diversos tipos de indústrias, entre elas a de galvanoplastia, bijuterias e curtumes, desperta o interesse para sua remoção do efluente, aliada à redução do desperdício e possibilidade de reaproveitamento do metal, de forma a diminuir gastos. Somado aos fatores citados, o cromo tem uma complexa química em solução, dificultando sua remoção e a compreensão dos mecanismos de reação envolvidos nos processos de recuperação.

O efluente contendo metal pesado deve ser tratado antes do seu descarte no meio ambiente, sendo geralmente utilizados processos de coagulação, flotação, tratamentos biológicos e, na maioria dos casos, a precipitação química. Estes processos, além de gerar grandes quantidades de lodo, normalmente não atendem aos limites legais de lançamento de cromo no efluente, tornando necessário o uso de tecnologias alternativas como a bioadsorção, para a separação final do metal, presente em baixas concentrações, de forma a atender aos limites legais. A bioadsorção utilizando os mais diversos tipos de materiais apresenta vantagens, como a menor geração de lodo a ser descartado, alta eficiência no tratamento de efluentes muito diluídos e possibilidade de utilização de adsorventes alternativos de baixo custo. Entre os diversos tipos de bioadsorventes renováveis, as algas marinhas são naturalmente abundantes, podendo destas ser extraído o biopolímero alginato e empregado na bioadsorção de metais pesados. O alginato é o principal componente da parede celular das algas marrons, responsável por sua resistência mecânica e com capacidade significativa de sorção. Por outro lado, o resíduo proveniente desta extração ainda não foi caracterizado e seu potencial de sorção é desconhecido.

O estudo da bioadsorção do cromo é de grande importância para a compreensão dos mecanismos que governam o processo de adsorção, além de possibilitar um melhor entendimento de suas espécies químicas em solução, a qual envolve reações de oxi-redução entre as espécies (III) e (VI), cujas diferenças no estado de oxidação

levam a diferenças na toxicidade.

Esta tese se justifica pelo desenvolvimento de novas alternativas de tratamento do cromo, utilizando fontes renováveis e reutilizáveis como os bioadsorventes propostos. O processo envolvido poderá possibilitar o reciclo da água tratada para o processo, recuperação do metal, redução de custos operacionais, minimização do volume de lodos a serem dispostos e uma maior eficiência na desintoxicação de efluentes muito diluídos, contribuindo tanto no aspecto ambiental como econômico. Além disso, a caracterização do alginato extraído desta alga brasileira contribuirá para aplicação comercial deste produto em outras áreas, como farmacêutica e alimentícia, tendo em vista que o alginato utilizado no país é importado ou proveniente de algas de outros países, que são processadas no Brasil.

Com isso, este trabalho teve como objetivo estudar o fenômeno de bioadsorção de cromo, tanto em sua forma trivalente como hexavalente. Para tal foram utilizados como adsorventes a alga marinha *Sargassum filipendula* e os derivados do processo de extração do alginato. Os resultados obtidos foram comparados ao desempenho da bioadsorção do alginato comercial. Além do estudo da adsorção, este trabalho avaliou o processo de extração do alginato de uma alga marrom brasileira e caracterizou o alginato e resíduo obtidos. Para a realização do trabalho foram desenvolvidas as seguintes etapas:

- Experimentos de extração do alginato, preparo e caracterização de esferas do bioadsorvente.
- Experimentos em sistema estático: estudo da bioadsorção do cromo trivalente e hexavalente pelos diferentes bioadsorventes derivados da alga marinha *Sargassum filipendula*. As propriedades de bioadsorção foram avaliadas pela obtenção de isotermas de adsorção (a 20, 30, 40 e 50 °C), curvas cinéticas e estudo termodinâmico.
- Experimentos em sistema dinâmico: construção de curvas de ruptura para alga e resíduo em coluna de leito fixo.
- Caracterização dos bioadsorventes: avaliação do complexo cromo-bioadsorvente visando a compreensão dos mecanismos de bioadsorção e grupos funcionais

envolvidos, além de ampliar o conhecimento a respeito das propriedades de alginatos obtidos de uma alga brasileira.

CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CONTAMINAÇÃO POR CROMO

O termo metal pesado refere-se a metais com massa específica maior que 5 g/cm³. Não são sintetizados nem destruídos pelo homem, devido à sua elevada reatividade (BAIRD, 1999). Na natureza, normalmente estão associados a outros elementos formando minerais. De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), os metais pesados que mais preocupam são o cádmio, cromo, mercúrio, chumbo, níquel, zinco, cobalto, manganês e cobre. Entre eles, o cromo é o vigésimo quarto elemento e o quarto metal de transição mais abundante da crosta terrestre, seu principal mineral é a cromita (FeCr_2O_4 com 55 a 60% em peso de Cr_2O_3) um dos mais importantes em escala industrial.

A produção de compostos de cromo pela indústria química no mundo é da ordem de 10⁷ toneladas por ano, sendo 60 a 70% usado na fabricação de ligas metálicas e estruturas de construção civil devido, principalmente, às propriedades mecânicas, como dureza e resistência ao atrito, e às propriedades químicas, como resistência à corrosão e ao desgaste; 15% são destinados à fabricação de produtos químicos utilizados em curtumes, como pigmentos e em preservativos para madeira (STERN, 1982; CERVANTES et al., 2001). O Brasil tem uma participação da ordem de 1,02% das reservas e de 2,31% da oferta mundial de cromita. Em 2010 a produção brasileira de cromita atingiu 520.128,90 toneladas, equivalentes a 258.308,42 toneladas de Cr_2O_3 (DNPM, 2011).

Dentre as inúmeras aplicações industriais para o cromo, destacam-se a galvanoplastia, soldagens, produção de ligas ferro-cromo, curtume, bijuterias, produção de cromatos, dicromatos, pigmentos e vernizes, além das indústrias eletrônica e metalúrgica. Mohan e Pittman (2006) sumarizaram os processos industriais que geram efluentes ricos em cromo, destacando que, além das atividades industriais citadas, fazem uso também de compostos de cromo a indústria automobilística, refino do petróleo, polpa e papel, têxtil, química orgânica e fertilizantes.

Na indústria de bijuterias o cromo é utilizado nas formas de dicromato de sódio e

dicromato de potássio durante a etapa de galvanoplastia das semi-jóias. Em curtumes, um dos grandes setores que causam contaminação por cromo, o elemento é utilizado durante o curtimento e recurtimento, sendo os principais agentes curtentes: alúmen de cromo, dicromatos, sulfato básico de cromo e sulfato de cromo comercial (PACHECO, 2005; SANTOS; YAMANAKA; PACHECO, 2005). Segundo o *Integrated Pollution Prevention and Control* (IPPC, 2003) o balanço de massa do processo produtivo convencional de couro bovino salgado, com curtimento ao cromo, gera um efluente líquido com 4 a 6 kg de cromo para uma tonelada de couro salgado processado com 15 a 40 m³ de água. A indústria de galvanoplastia recorre a banhos de cromo para aumentar a resistência do material à corrosão. Esses banhos fazem uso de ácido crômico (CrO₃, anidrido crômico ou trióxido de cromo, de 250 a 300 g/L) dissolvido em água e H₂SO₄ (CARRARA, 1997). O uso generalizado do cromo por indústrias de diversos ramos leva à descarga de grandes quantidades de seus compostos no ar, água e solo, acarretando efeitos ecológicos e biológicos adversos (KOTAŚ; STASICKA, 2000).

O cromo pode existir em números de oxidação variando de -2 a +6, mas somente os estados +3 e +6 são estáveis para ocorrer naturalmente (RICHARD; BOURG, 1991). O diagrama de Frost, Figura 2.1, ilustra a estabilidade do cromo (III), sendo necessária uma maior quantidade de energia (nE) para converter de um baixo para um alto estado de oxidação. Pode-se observar, também, o alto potencial redox do cromo (VI) em solução ácida, o que indica que é um oxidante forte, instável na presença de doadores de elétrons, tendo, assim, tendência a se reduzir a Cr(III) (SHRIVER; ATKINS; LANGFORD, 1994).

As concentrações relativas das espécies de cromo dependem da concentração total de cromo e da acidez da solução. Os cálculos que envolvem a dinâmica dos elementos em solução são bastante complexos estando disponíveis programas computacionais como o *Hydrochemical Equilibrium-Constant Database* (HYDRA), o *Chemical Equilibria in Aquatic Systems* (CHEAQS) e o *Visual MINTEQ* para estimativa das formas do cromo, porém existem divergências entre as espécies de cromo presentes nos diagramas em função do *software* utilizado para sua construção.

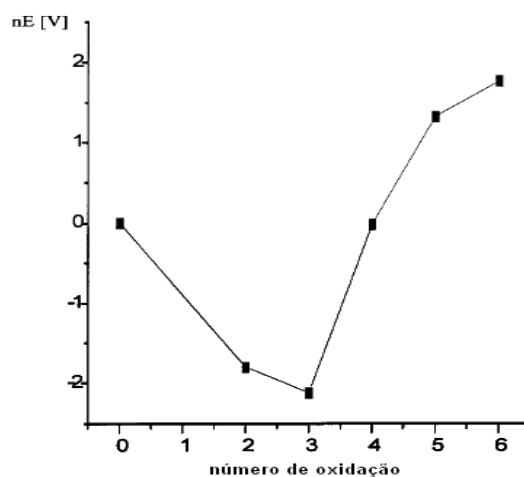


Figura 2.1 - Diagrama de Frost para as espécies de cromo em solução ácida. Fonte: adaptado de Shriver, Atkins e Langford (1994).

Em águas naturais as espécies de cromo trivalente são Cr^{3+} , Cr(OH)^{2+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3 , essas espécies prevalecem na faixa de pH abaixo de 4, conforme o diagrama proposto por Sperling, Xu e Welz (1992), Figura 2.2. Pelo diagrama, no $\text{pH} = 3$ a estimativa é de 87% das espécies dissolvidas estarem na forma Cr^{3+} e 13% na forma de Cr(OH)^{2+} .

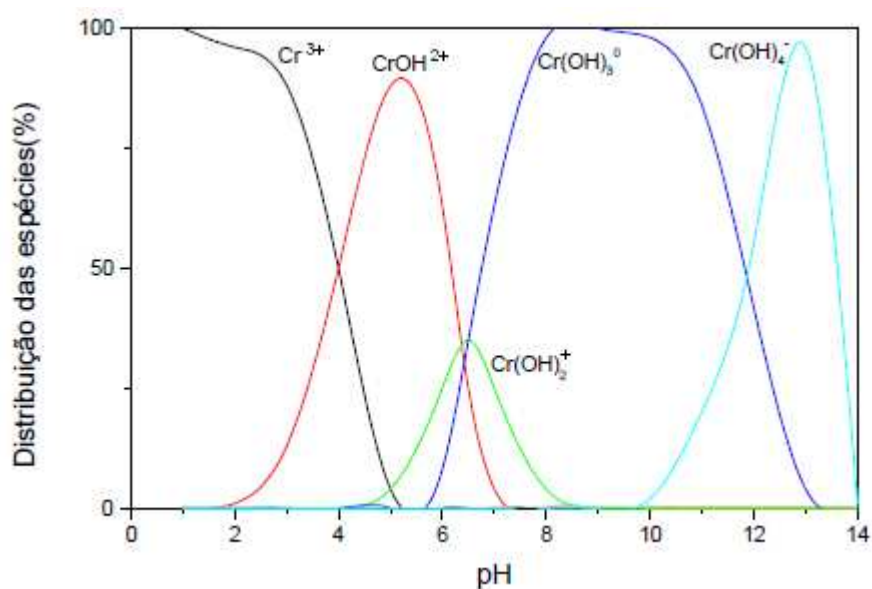
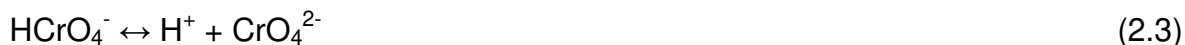


Figura 2.2 - Diagrama de especiação do Cr(III) em função do pH. Fonte: adaptado de Sperling, Xu e Welz (1992).

O cromo hexavalente aparece em águas naturais na forma de cromato (CrO_4^{2-}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), hidrogenio cromato (HCrO_4^-) ou ácido crômico (H_2CrO_4), de acordo com as Equações de hidrólise de (2.1) a (2.4) (SPERLING; XU; WELZ, 1992).



A Figura 2.3 mostra a abundância das espécies de Cr(VI) em função do pH. O ácido crômico só existe em pH abaixo de 3,5, já o HCrO_4^- predomina na faixa de pH de 1 a 6 e em pH acima de 6 a espécie CrO_4^{2-} predomina (SPERLING; XU; WELZ, 1992). O comportamento termodinâmico do Cr(VI) em solução aquosa resulta de várias reações onde o equilíbrio depende da concentração total de cromo e do pH.

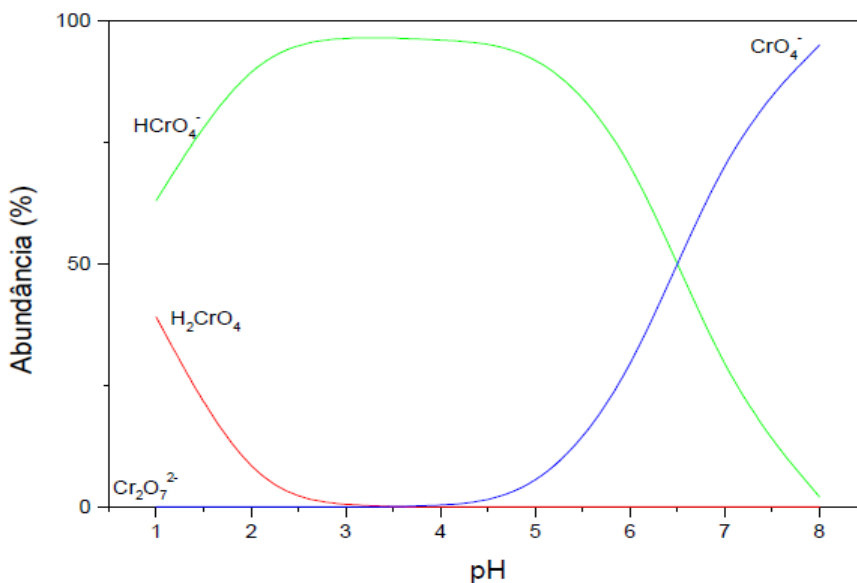


Figura 2.3 - Abundância das espécies de Cr(VI) em função do pH. Fonte: adaptado de Sperling, Xu e Welz (1992).

As diferenças entre os estados de oxidação das espécies químicas de cromo levam a diferenças de comportamento em solução e na toxicidade. O cromo trivalente é cerca de 300 vezes menos tóxico que o hexavalente, o qual integra a listagem da

United States Environmental Protection Agency (USEPA) dos 129 poluentes mais críticos (KRISHNANI; AYYAPPAN, 2006), mas Suwalsky et al. (2008) demonstraram que íons de Cr(III) podem causar mais perturbações estruturais na membrana dos eritrócitos (células vermelhas do sangue) que o Cr(VI). Essas perturbações modificam a permeabilidade biológica da membrana, afetando as funções de receptores e enzimas, podendo até alterar o sistema imunológico.

O cromo (III) é um nutriente essencial, responsável, juntamente com a insulina, pela redução dos níveis de glicose no sangue e também por reduzir lipoproteínas de baixa densidade, responsáveis pelo colesterol VLDL e LDL. Além disso, o cromo (III) ajuda no desenvolvimento dos músculos e é adicionado em suplementos dietéticos, mas altas concentrações podem ser tóxicas aos humanos (MOHAN; PITTMAN, 2006; SUWALSKY et al., 2008).

O cromo (VI) é menos estável sendo, por isso, mais tóxico e perigoso para organismos vivos: é cancerígeno e mutagênico (IARC, 1987). Pode causar danos no fígado, pulmão e ulcerações na pele (CIESLAK-GOLONKA, 1995). Não somente a toxicidade depende da forma em que o cromo se encontra, mas também a mobilidade e biodisponibilidade. Os compostos de Cr(VI) são usualmente muito solúveis, com grande mobilidade e biodisponibilidade comparado com as espécies de Cr(III) (KOTAŚ; STASICKA, 2000).

Quando lançado em corpos d'água, o Cr(VI) pode ser convertido a Cr(III), dependendo das características do corpo receptor, essa conversão pode ocorrer naturalmente no meio ambiente (JORDÃO et al., 1999). A razão entre as espécies III e VI depende de processos que incluem transformação redox, precipitação/diluição e reações de adsorção/dessorção. Num efluente industrial a forma do cromo dependerá do cromo aplicado no processo, do pH e do material orgânico ou inorgânico carregado com esse efluente (KOTAŚ; STASICKA, 2000).

Diversas tecnologias estão disponíveis para remoção das espécies de cromo do efluente, antes do seu lançamento em corpos d'água: coagulação (PARGA et al., 2005), separação por membrana (KOZLOWSKI; WALKOWIAK, 2002), flotação (MATIS; MAVROS, 1991), troca iônica em resina (RENGARAJ; JOO; KIM, 2003) e tratamentos biológicos. Os primeiros processos podem apresentar alto custo devido aos

equipamentos empregados e sistemas de monitoramento, enquanto o tratamento biológico é muito sensível às características do efluente, como pH e concentração (ARAÚJO; TEIXEIRA, 1997; MIRETZKY; CIRELLI, 2010).

Tradicionalmente, entre os processos convencionais de remoção de metais pesados de soluções, o processo de precipitação química é o mais empregado pelas indústrias que utilizam grandes quantidades de metais pesados, como as de tratamento de superfícies (aproximadamente 75% delas recorrem à precipitação). Embora o tratamento consista em um método relativamente simples e econômico, ele apresenta o inconveniente de gerar grandes quantidades de lodo tóxico e normalmente não atender a limites legais de lançamento de efluentes (0,1 mg/L para o cromo hexavalente e 1 mg/L para cromo trivalente, de acordo com a resolução CONAMA N° 430 de 13/05/2011), indicando a necessidade de pós-tratamentos (COSTA, 1998; CHEPCANOFF, 2001).

Neste contexto, métodos de sorção têm sido pesquisados. O metal adsorvido fica aprisionado de forma compacta e controlável, podendo ser extraído com uma solução concentrada e, no caso de metais valiosos como cromo, recuperado e reutilizado (GALLIOS; VACLAVIKOVA, 2007).

O estudo da remoção do cromo de soluções aquosas por bioadsorção vem sendo desenvolvido por diversos pesquisadores (HAYASHI, 2001; ESCUDERO; FIOL; VILLAESCUSA, 2006; MALKOC; NUHOGLU, 2007; MURPHY; HUGHES; MCLOUGHLIN, 2008; BERNARDO; RENE; CATALINA, 2009; CALERO et al., 2009; GOKHALE; JYOTI; LELE, 2009; MOUSSAVI; BARIKBIN, 2010), utilizando os mais diversos tipos de bioadsorventes, apresentando vantagens como menor geração de lodo a ser disposto, alta eficiência no tratamento de efluentes muito diluídos e possibilidade de utilização de adsorventes alternativos de baixo custo que podem ser reutilizados.

2.2 PROCESSO DE ADSORÇÃO

Muitos dos fenômenos atualmente associados à adsorção eram conhecidos desde a antiguidade, sendo as propriedades adsorventes de materiais, como argila, sílica e

carvão, utilizadas por egípcios, gregos e romanos (ROBENS et al., 1994). Estas aplicações incluíam a purificação de água para consumo, clarificação de gorduras e óleos e o tratamento de enfermidades.

A adsorção é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). Alguns dos principais termos e propriedades relacionados à adsorção estão definidos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Definições sobre adsorção.

Termo	Definição
Adsorção	Processo de enriquecimento de um ou mais componentes em uma camada interfacial.
Adsorbato	Substância em estado adsorvido.
Adsorativo	Nome dado ao adsorbato quando na fase fluida.
Adsorvente	Material sólido no qual a adsorção ocorre.
Quimissorção	Adsorção envolvendo ligação química.
Fisissorção	Adsorção sem ligação química, resultante de forças de Van der Walls.

Fonte: adaptado de Rouquerol, Rouquerol e Sing (1999).

A adsorção é um fenômeno de superfície, só os sólidos que contêm grandes porções de superfície interna têm probabilidades de serem úteis como adsorventes. A adsorção ocorre principalmente nas paredes dos poros ou em sítios específicos dentro da partícula. A separação de um determinado adsorativo de uma mistura fluida pode ocorrer por diferenças na massa molar, na forma ou na polaridade, que fazem com que algumas moléculas se prendam mais fortemente na superfície do adsorvente do que outras, ou ainda, devido ao tamanho dos poros ser muito pequeno para admitir moléculas maiores (RUTHVEN, 1984).

Quando são utilizados materiais de origem biológica como adsorvente, o processo passa a se chamar bioadsorção. A biomassa é utilizada para isolar metais pesados tóxicos, em especial, para a remoção de contaminantes de efluentes industriais

(FEBRIANTO et al., 2009). A bioadsorção de metais segue mecanismos complexos, principalmente troca iônica, quelação, adsorção por forças físicas e o aprisionamento de íons em capilares inter e intrafibrilares e espaços da rede de polissacarídeos estruturais, como resultado do gradiente de concentração e difusão através da parede celular e membranas (VOLESKY; HOLAN, 1995).

A escolha do bioadsorvente é essencial para sua aplicação industrial, pois a resistência mecânica e química do biomaterial permite o uso por sucessivos processos de sorção e dessorção (BAI; ABRAHAM, 2001).

A bioadsorção de metais depende muito da especiação do metal em solução, pois os íons livres são geralmente mais facilmente adsorvidos que espécies complexas (que precipitam mais facilmente) sendo de grande importância o conhecimento das interações metal-adsorvente (VOLESKY, 1990).

Park e colaboradores (2005 e 2006) apresentaram evidências da combinação de adsorção e redução na superfície do adsorvente ser o mecanismo responsável pela remoção de cromo hexavalente por biomateriais, sugerindo que o Cr(VI) em contato com o biomaterial, como fungo ou alga marinha, especialmente em solução ácida, é fácil e espontaneamente reduzido a Cr(III), devido a seu alto valor de potencial redox. Park et al. (2007) testaram dezesseis biomateriais, entre eles: três espécies de alga marinha, casca de banana e bagaço de laranja, para remoção de Cr(VI), e observaram sua redução a Cr(III) na superfície dos biomateriais, propondo ainda, um modelo cinético de bioadsorção. Murphy et al. (2008 e 2009) avaliaram a bioadsorção de cromo hexavalente por algas marinhas de diferentes espécies demonstrando o potencial destas algas para bio-redução e desintoxicação de elevadas concentrações de Cr(VI) em períodos de tempo relativamente curtos (180 minutos).

No estudo da bioadsorção do cromo trivalente, resíduos de agro-materiais como palha de sorgo, aveia e bagaço de agave foram testados por Bernardo, Rene e Catalina (2009). Verificou-se um importante papel de grupos funcionais contendo oxigênio, como carboxilas e hidroxilas, na remoção do metal. Miretzky e Cirelli (2010), em seu *review* sobre a bioadsorção de cromo em resíduos lignocelulósicos (como por exemplo, farelo de arroz, casca de eucalipto, serragem e folhas) apontaram elevação da capacidade de adsorção com o aumento do pH até pH \approx 5, fato relacionado à mudança no estado

iônico dos grupos funcionais, em especial carboxílicos, onde em pH acima do seu pK_a (~3,5) os grupos estarão negativamente carregados atraindo o Cr^{3+} ou $CrOH^{2+}$ presentes em solução.

No estudo com algas marinhas, Dittert et al. (2012) sugeriram a interação com grupos carboxila e amino da *Laminaria* com o Cr(III), resultando em um bioadsorvente efetivo e de baixo custo. Vilar et al. (2012), através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e de titulação potenciométrica, apontaram os grupos carboxílicos como principais responsáveis pela bioadsorção do cromo trivalente na alga marrom *P. canaliculata* de Portugal.

2.2.1 Equilíbrio: isotermas de adsorção

Uma isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a pressão parcial (gases) ou a concentração (líquidos) na fase fluida a temperatura constante.

Alguns tipos de isotermas de adsorção comumente encontrados são apresentados na Figura 2.4. De acordo com o tipo de adsorção, das forças predominantes, das características físico-químicas do adsorbato e das propriedades do sistema, a isoterma pode assumir uma forma ou outra (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

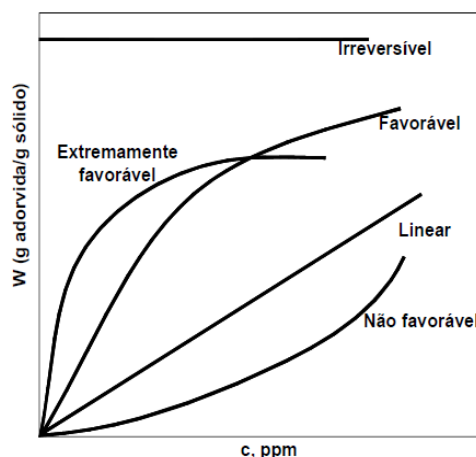


Figura 2.4 - Isotermas de adsorção. Fonte: adaptado de McCabe, Smith e Harriott (1993).

A curva com aspecto linear corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente. Substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto favorecem esse tipo de curva. A forma côncava em relação à abscissa é chamada favorável, apresentando capacidade de remoção relativamente alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorbato na solução. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta. Um caso especial da isoterma favorável é a extremamente favorável, observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. O caso extremo é a isoterma irreversível, na qual o conteúdo adsorvido é independente do aumento da concentração. Outra forma de isoterma é a convexa em relação à abscissa, chamada não favorável, ou seja, a capacidade de remoção é relativamente baixa.

As isotermas podem ser representadas por modelos simples que relacionam diretamente a massa adsorvida no adsorvente em função da concentração do adsorbato na fase líquida. Os modelos mais usuais e empregados neste trabalho são os de Langmuir e Freundlich, descritos a seguir.

Isoterma de Langmuir

O modelo proposto por Langmuir considera que as moléculas são adsorvidas em um número bem definido de sítios; cada sítio possui somente uma molécula de adsorbato; todos os sítios são energeticamente equivalentes e não existem interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. A isoterma de Langmuir é dada pela Equação (2.5):

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad , \quad (2.5)$$

sendo:

q - quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mmol/g);

$q_{m\acute{a}x}$ - quantidade máxima de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente para formar uma monocamada completa de adsorção (mmol/g);

C_{eq} – concentração de metal no fluido em equilíbrio com a fase sólida (mmol/L);

b - constante relacionada com a energia de adsorção (L/mmol).

Os parâmetros $q_{m\acute{a}x}$ e b podem refletir a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção.

Para caracterizar o tipo de isoterma pode-se avaliar a constante adimensional R_L calculada pela Equação (2.6).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad , \quad (2.6)$$

sendo:

C_0 - concentração inicial mais alta de adsorbato utilizada no estudo, (mmol/L).

Quando $R_L > 1$ o equilíbrio é desfavorável, $R_L = 1$ o equilíbrio é linear, $0 < R_L < 1$ o equilíbrio é favorável e para $R_L = 0$ o equilíbrio é irreversível.

Isoterma de Freundlich

O modelo empírico proposto por Freundlich considera que pode ocorrer adsorção de mais de uma molécula por sítio e sítios ativos próximos podem influenciar na adsorção. O modelo dado pela Equação (2.7) considera a existência de uma estrutura em multicamadas e não prevê a saturação da superfície pelo processo de adsorção, ou seja, quando C_{eq} tende ao infinito, q também tende ao infinito, correspondendo a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes.

$$q = k(C_{eq})^n \quad , \quad (2.7)$$

sendo:

k - constante relacionada à capacidade do adsorvente (mmol/g);

n - constante relacionada à intensidade da adsorção.

Valores de $n < 1$ indicam que a intensidade de remoção é favorável, $n = 1$ uma relação linear e $n > 1$ a intensidade de remoção é favorável dependendo da concentração (TREYBAL, 1988).

2.2.2 Estudo termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos associados com o processo de adsorção, isto é, as variações de entropia (ΔS°), entalpia (ΔH°) e energia de Gibbs (ΔG°) oferecem uma

visão sobre o tipo e mecanismo de adsorção. Com base na alteração de entalpia, por exemplo, pode-se avaliar se o processo se trata de uma adsorção física ou quimissorção, enquanto alterações no valor da entropia indicam aumento ou diminuição da aleatoriedade durante o processo de adsorção.

A expressão termodinâmica para a variação de energia de Gibbs em um processo de adsorção é expressa pela Equação (2.8), para a qual a constante de equilíbrio termodinâmico foi calculada a partir da constante de distribuição (BARAL et al., 2009; OLGUN; ATAR, 2012).

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K, \quad (2.8)$$

sendo:

K - constante de equilíbrio termodinâmico $[(C_0 - C_{eq})/C_{eq}]$;

R - constante universal dos gases;

T - temperatura em Kelvin.

O valor de ΔG° está relacionado com a espontaneidade do processo de adsorção: um maior valor negativo reflete uma adsorção energeticamente mais favorável. As mudanças de entalpia e entropia de adsorção estão relacionadas através da Equação (2.9).

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (2.9)$$

Combinando as Equações (2.8) e (2.9) e assumindo que os coeficientes de atividade são unitários a baixas concentrações (nas quais é válida a lei de Henry) obtêm-se a Equação (2.10) para cálculo dos parâmetros termodinâmicos ΔH° e ΔS° .

$$\ln K = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (2.10)$$

ΔH° e ΔS° devem ser constantes ou variar pouco com a temperatura de forma que o gráfico $\ln(K)$ versus $1/T$ seja linear com coeficiente angular $(-\Delta H^{\circ}/R)$ e coeficiente linear $(\Delta S^{\circ}/R)$, fornecendo os valores de ΔH° e ΔS° , bem como ΔG° .

2.2.3 Cinética de adsorção

A cinética trata de mudanças de grandezas físicas ou químicas com o tempo, possibilitando avaliar a natureza dos mecanismos que contribuem para a taxa de adsorção e auxiliar no projeto de sistemas de sorção. Conforme ressaltam Ho e McKay (1999), o estudo da cinética de adsorção no tratamento de efluentes líquidos fornece informações sobre o mecanismo de sorção e determina o tempo de contato adsorvente-adsorbato, permitindo prever a taxa na qual determinado poluente é removido do efluente e projetar adequadamente o sistema de tratamento. Diversos modelos têm sido empregados para descrever os mecanismos de transferência de massa das espécies metálicas, podendo ser de duas formas:

Resistência externa - ocorre na direção da solução ao sólido; a resistência à transferência de massa está na camada externa do adsorvente. Neste caso os modelos de Lagergren (pseudoprimeira ordem) apresentado na Equação (2.11) e de Ho e McKay (pseudossegunda ordem) dado pela Equação (2.13) descrevem esse tipo de cinética.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_{eq} - q(t)) \quad , \quad (2.11)$$

sendo:

q_{eq} - quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mmol/g);

k_1 - constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

$q(t)$ - quantidade de metal adsorvido no tempo t (mmol/g).

Resolvendo a Equação (2.11) na condição inicial ($t = 0$, $q_t = 0$) obtém-se a Equação (2.12).

$$q(t) = q_{eq} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.12)$$

O modelo de Ho e McKay, pseudossegunda ordem é dado pela Equação (2.13).

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{eq} - q(t))^2 \quad (2.13)$$

k_2 - constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (g/mmol.min).

Integrando a Equação (2.13) e aplicando a condição inicial, tem-se:

$$q(t) = \frac{q_{eq}^2 k_2 t}{q_{eq} k_2 t + 1} \quad (2.14)$$

Difusão intrapartícula - corresponde à difusão no sólido, por transporte no poro ou na superfície. O modelo de Weber e Morris (1962) assume que a adsorção é controlada por três etapas: a primeira linear referente a resistência externa e adsorção na superfície, a segunda, em que a difusão intrapartícula tem uma razão limitada e a última fase, na qual a difusão diminui devido à baixa concentração de adsorbato em solução e locais de adsorção menos disponíveis. A Figura 2.5 representa as etapas do modelo difusão intrapartícula.

Este modelo considera a agitação suficientemente alta de modo que a difusão é controlada somente pela transferência de massa intrapartícula, de acordo com a Equação (2.15).

$$q = k_i \cdot t^{0,5} \quad (2.15)$$

k_i - parâmetro característico da taxa do processo ($\text{mmol}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$).

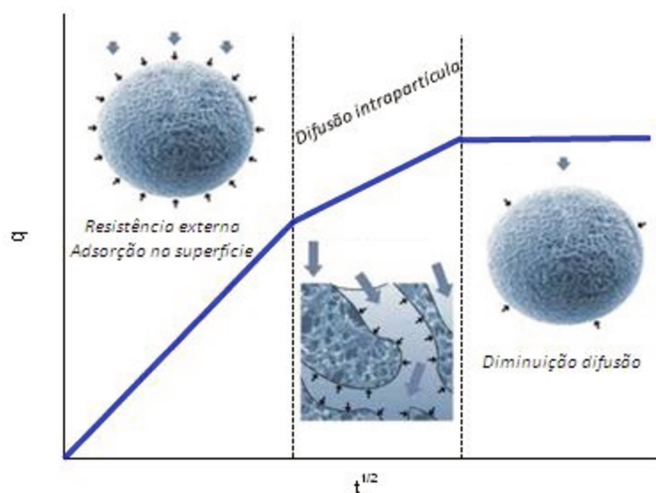


Figura 2.5 - Representação das etapas do modelo difusão intrapartícula.

2.2.4 Adsorção em sistema dinâmico

Devido aos altos custos para o transporte contínuo das partículas sólidas quando se utiliza operações em estado estacionário, a adsorção em uma coluna, na qual as

partículas são empacotadas e o fluido contendo o adsorvivo passa através dela é frequentemente preferida (SUZUKI, 1990). Essa operação é geralmente mais econômica, oferecendo ainda vantagens como uso de um pequeno espaço, operação simples, possibilidade de tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua, rendimento considerável e capacidade de acomodar variações na concentração da alimentação, além de favorecer a ampliação da escala de laboratório para a escala industrial (COSTA, 1998).

A concentração do fluido varia com a posição e o tempo de residência na coluna. Inicialmente mais massa é transferida no início da coluna, na qual se dá o primeiro contato do fluido com o adsorvente. Estando o sólido livre de adsorbato, a concentração do fluido cai exponencialmente a zero antes de atingir o fim da coluna. Os perfis de concentração normalmente são apresentados com a concentração da coluna em função da concentração inicial (C/C_0). Com o tempo a região inicial da coluna vai tornando-se saturada, sendo que a adsorção vai ocorrendo de forma ascendente ou descendente de acordo com a fluidodinâmica do sistema. Com isso é possível definir uma zona de transferência de massa (ZTM) correspondente a maior mudança na concentração. A concentração na fase fluida em equilíbrio com o sólido deve sempre ser menor do que a concentração real do fluido, sendo a diferença nas concentrações a força motriz para a transferência.

A partir dos perfis de concentração ao longo do comprimento da coluna é possível elaborar uma curva de ruptura representando a concentração *versus* o tempo para o fluido que deixa a coluna. Nos primeiros instantes, a concentração de saída é praticamente nula. Quando a concentração relativa (C/C_0) é de 0,05 ou 0,10 tem-se o ponto de ruptura da coluna, caracterizado por um tempo de ruptura (t_r). Após a ruptura, característica para cada processo, a concentração passa a crescer acentuadamente até (C/C_0) atingir 0,50. A partir deste valor a concentração cresce lentamente até se estabilizar no valor da concentração inicial caracterizando a saturação do leito ($C/C_0 = 1,0$), no tempo t_s . A Figura 2.6 apresenta o comportamento descrito para uma coluna com fluxo ascendente. A capacidade útil de soluto adsorvido ($q_{\text{útil}}$) pode ser determinada pela integração da área acima da curva de ruptura até o tempo t_r e a capacidade total de soluto adsorvido (q_{total}) com a integração da curva até o tempo t_s . A

capacidade do sólido utilizada depende do tamanho da zona de transferência de massa, dessa forma, uma ZTM estreita em relação ao tamanho da coluna, significa que mais da capacidade do sólido é utilizada até o ponto de ruptura, o que é desejável para maior eficiência do uso do adsorvente e redução de custos de regeneração. Uma zona de transferência mais larga implica em menor utilização do adsorvente.

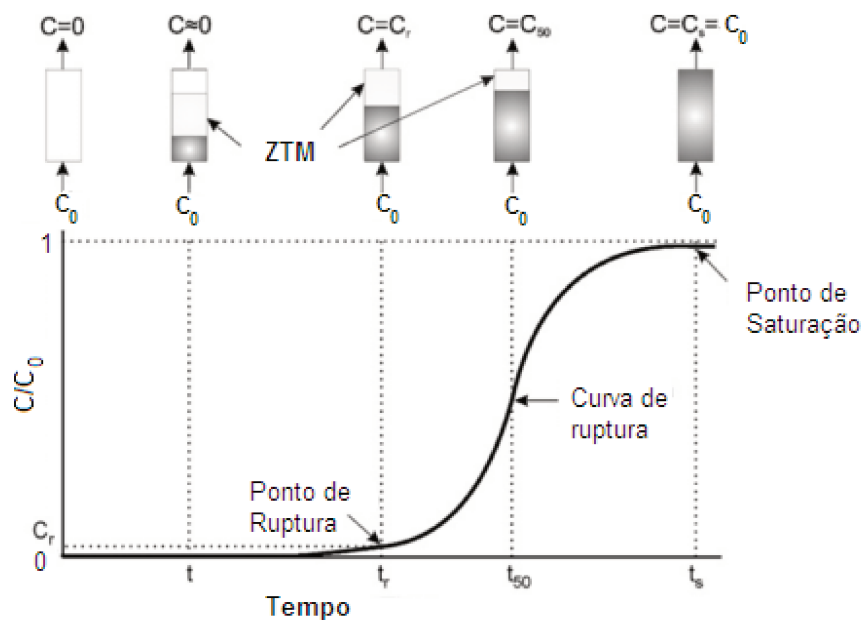


Figura 2.6 - Representação de uma curva de ruptura típica. Fonte: adaptado de Gokhale et al. (2009).

Pelo balanço de massa na coluna, e a partir das curvas de ruptura obtidas é possível calcular a quantidade de metal retida no leito até a ruptura ou até a saturação através da Equação (2.16), no tempo t adequado para cada um dos casos.

$$q = \frac{C_0 Q}{1000m} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad , \quad (2.16)$$

em que:

Q - vazão volumétrica da solução (mL/min);

m - massa seca de adsorvente (g).

Geankoplis (1993) apresenta um método simplificado para o cálculo do comprimento da zona de transferência de massa. A ZTM pode ser calculada com base na razão $q_{\text{útil}}/q_{\text{total}}$ dada pela Equação (2.17), na qual H_t corresponde à altura do leito.

$$ZTM = H_t \left(1 - \frac{q_{\text{útil}}}{q_{\text{total}}} \right) \quad (2.17)$$

A forma da frente de adsorção, o comprimento da ZTM e o perfil de concentrações do efluente dependem da natureza da isoterma de adsorção e da razão de massa transferida. A razão de massa transferida de um fluido para o sólido na coluna adsorvente se dá por diversos fatores: difusão para superfície externa; deposição na superfície; difusão nos poros e difusão ao longo da superfície.

A porcentagem de remoção no leito (%R) é obtida considerando a fração de metal em solução que ficou retida no sólido de todo efluente que foi utilizado no processo até a saturação do leito.

Diversos autores (HAN et al., 2006; LI et al., 2008; JI et al., 2013) têm utilizado modelos matemáticos para descrever a dinâmica e auxiliar no projeto de colunas de leito fixo. Entre eles, o modelo de Thomas (THOMAS, 1944) tem sido amplamente utilizado para descrever o desempenho do sistema dinâmico quando a adsorção ocorre de maneira uniforme sobre os sítios ativos do adsorvente. O modelo de Thomas pode ser escrito conforme a Equação (2.18).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{K_{Th}(q_{m\acute{a}x}m - C_0V)}{Q} \right]} \quad , \quad (2.18)$$

sendo:

K_{Th} - constante de Thomas (L/mmol.min);

$q_{m\acute{a}x}$ - quantidade máxima de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mmol/g);

V - volume total de efluente (L).

2.3 BIOADSORVENTE

O bioadsorvente é capaz de remover determinados íons, devido aos grupos funcionais presentes em sua estrutura, ou seja, existem sítios ativos na biomassa responsáveis pela remoção de metais pesados da solução (NIU; VOLESKY, 2006). As características mais importantes em um adsorvente são capacidade, seletividade, regenerabilidade e compatibilidade, além de baixo custo. O uso de bioadsorventes renováveis é efetivo e de baixo custo (VOLESKY, 2007). Resíduos agrícolas (MIRETZKY; CIRELLI, 2010), subprodutos industriais, casca de ovo (CHOJNACKA, 2005), cinza de casca de arroz (WANG; LI; SUN, 2008) bactérias e fungos (SAG, 2001) podem funcionar como bioadsorvente de metais pesados. Entre os diversos tipos de bioadsorventes renováveis as algas marinhas são naturalmente abundantes, não cumprem funções vitais para o ecossistema marinho quando arribadas (LINS, 2000) e vêm sendo muito estudadas (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003; MURPHY et al., 2009; KLEINÜBING et al., 2010), podendo se extrair dessas algas o biopolímero alginato e empregá-lo na bioadsorção de metais pesados, assim como o resíduo da extração, que seria um rejeito do processo.

2.3.1 Alga marinha *Sargassum* sp.

As algas marrons são um conjunto importante de plantas classificadas em cerca de 265 gêneros com mais de 1500 espécies (BOLD; WYNNE, 1985). As espécies do gênero *Sargassum* apresentam dominância por cobertura de áreas costeiras, tanto tropicais, quanto subtropicais, muitas vezes formando os chamados bancos de *Sargassum* (SZÉCHY; PAULA, 2000).

A Figura 2.7 mostra uma planta de *Sargassum*, constituída por apressório (responsável por sua fixação), eixos principais e ramos laterais, os quais se diferenciam a partir dos eixos principais e constituem a maior parte do talo, além de vesículas flutuadoras que podem estar presentes em algumas espécies (PAULA, 1988).

No Brasil a *Sargassum* tem ampla distribuição sendo frequente no litoral dos estados do Rio de Janeiro e São Paulo, em costões rochosos protegidos do embate das ondas (PAULA 1988).

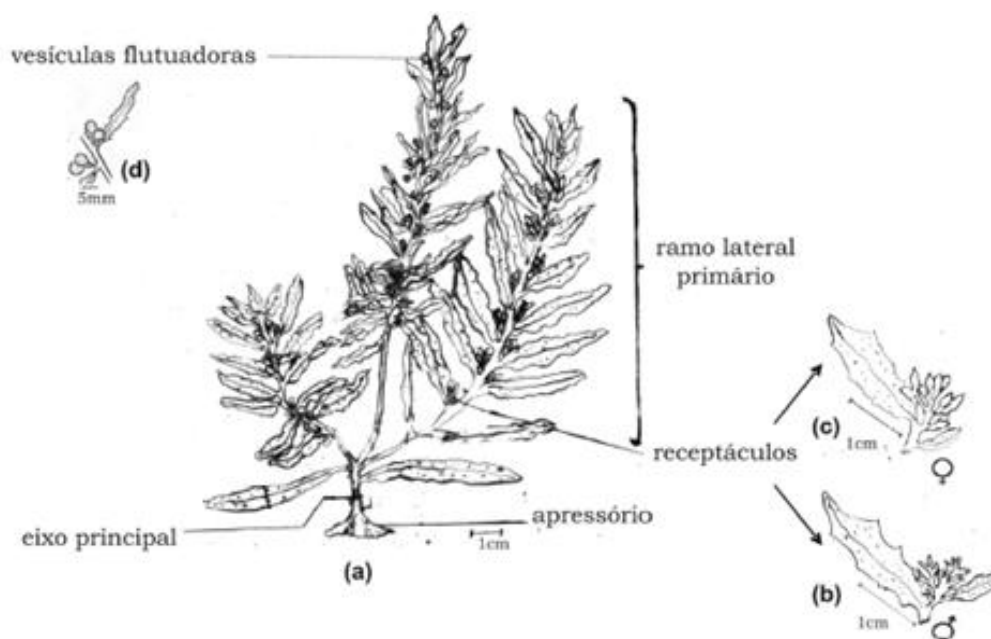


Figura 2.7 - (a) Esquema de uma planta de *Sargassum* com três ramos laterais; (b) aspecto dos receptáculos masculinos; (c) aspecto dos receptáculos femininos; (d) vesículas flutuadoras ou aerocistos. Fonte: adaptado de Paula (1988).

A bioadsorção de metais pesados em algas marinhas está fortemente relacionada às propriedades de sua parede celular, possibilitando a atração eletrostática e complexação dos íons metálicos (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003). Os principais componentes da parede celular das algas marrons são a celulose, ácido algínico e mucopolissacarídeos sulfatados (fucoïdanas) (BOLD; WYNNE, 1985).

A fucoïdanas, cuja estrutura está mostrada na Figura 2.8, foi primeiramente isolada por Kylin (1915), correspondendo a um polissacarídeo ramificado de éster de sulfato com blocos L-fucose 4-sulfato como componente principal e ligações predominantes α (1 \rightarrow 2) (LARSEN, 1978).

Fucoïdanas são polissacarídeos sulfatados solúveis em água e apresentam uma variedade de atividades biológicas relevantes farmacologicamente (HAHN et al., 2012). Entre essas atividades se destacam como anticoagulante (COLLIEC et al., 1991), anti-trombótico (CHURCH et al., 1989), com potencial de uso para o bloqueio à invasão de células por diferentes retrovírus, tais como HIV, herpes, citomegalovírus e vírus da peste suína Africana (BABA et al., 1988; GARCIAVILLALON; GILFERNANDEZ, 1991;

MCCLURE et al., 1992) e ainda com propriedades antiproliferativas e anti-tumorais (RIOU et al., 1996). As algas marrons contém entre 5 e 20% de fucoidana (CHAPMAN, 1980). Na *Sargassum* os grupos R-OSO_3^- representam cerca de 10% dos sítios ativos da alga (FOUREST; VOLESKY, 1996). Os grupos do ácido sulfônico desempenham um papel importante quando a ligação com metais ocorre em baixos valores de pH (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

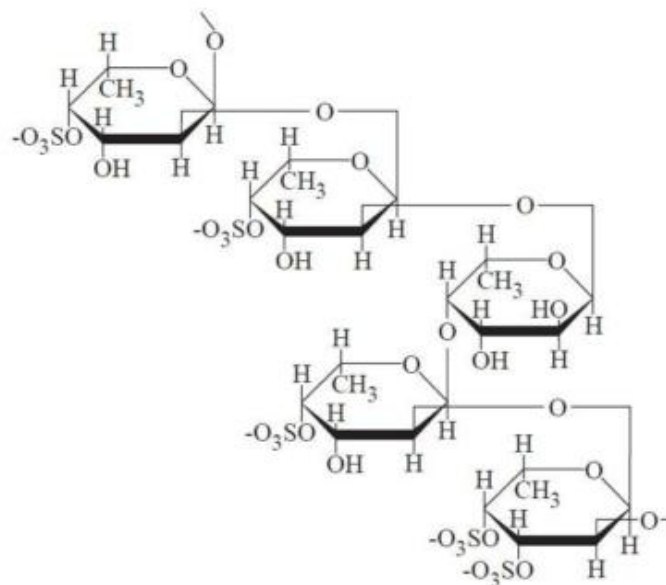


Figura 2.8 - Estrutura da fucoidana. Fonte: Davis, Volesky e Mucci (2003).

O ácido algínico ou alginato é um biopolímero que consiste no principal componente da parede celular ou está presente como material intercelular dessas algas, responsável por sua resistência mecânica e com capacidade significativa de sorção (VOLESKY, 1990; SHARMA; GUPTA, 2002). A Figura 2.9 mostra a estrutura da parede celular da alga marrom com uma matriz formada por polissacarídeos. O alginato pode constituir de 10 a 40% da massa seca da alga, esta abundância depende da idade, estação do ano e origem da alga (PERCIVAL; MCDOWELL, 1967; DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003). Esses fatores ambientais refletem ainda nas propriedades funcionais do alginato, ou seja, em sua solubilidade, interação com íons metálicos, geleificação e viscosidade (STEGINSKY et al., 1992).

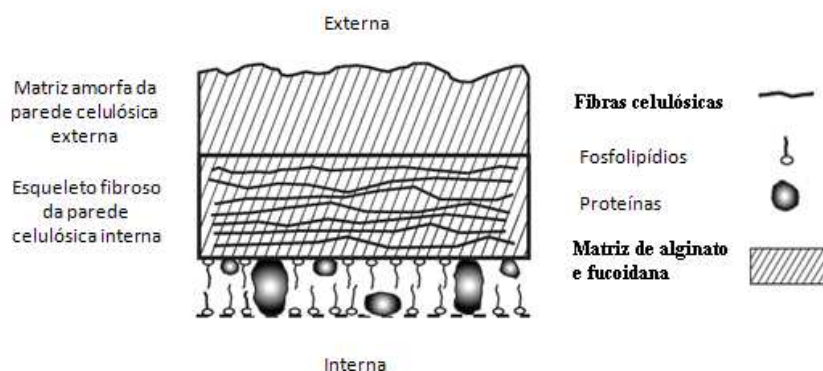


Figura 2.9 - Esquema dos componentes da parede celular das algas marrons. Fonte: adaptado de Volesky (2007).

Quimicamente, o alginato é um copolímero binário, composto por ligações 1-4 de ácido β -D-manurônico (M) e ácido α -L-gulurônico (G), ambos os componentes são ligados covalentemente por diferentes sequências ou blocos (HAUG; LARSEN; SMIDSRØD, 1967). Acredita-se que a diferença na conformação entre os blocos seja a principal responsável pela afinidade do alginato por metais pesados (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003). A sequência dos blocos M e G pode ser composta por blocos de homopolímeros (GG e MM) ou blocos alternados (MG) na mesma molécula, como visto na Figura 2.10(a), promovendo diferentes estruturas com diferentes propriedades físicas e reativas do polissacarídeo. O bloco MG forma cadeias mais flexíveis e solúveis em baixo pH, enquanto o bloco G forma cadeias rígidas que podem ser ligadas através de cátions divalentes (por exemplo Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) e formar gel (STOKKE et al., 1991). O bloco G devido sua estrutura em “zig-zag” pode acomodar cátions divalentes com maior facilidade, através do alinhamento de duas cadeias com cavidades onde os íons divalentes fazem a junção entre as cadeias, formando uma estrutura denominada modelo “caixa de ovos”, representada na Figura 2.10(b) (REES, 1981).

A presença de grupos carboxílicos em cada constituinte residual é a responsável pela propriedade do alginato de reagir com cátions polivalentes, cátions de cálcio permitem produzir géis fortes e insolúveis (SMIDSRØD, 1974). Variações na relação M:G refletem na afinidade do alginato por metais divalentes, segundo Haug (1961) a sequência de afinidade segue a ordem Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , etc, e aumenta com o conteúdo de ácido gulurônico.

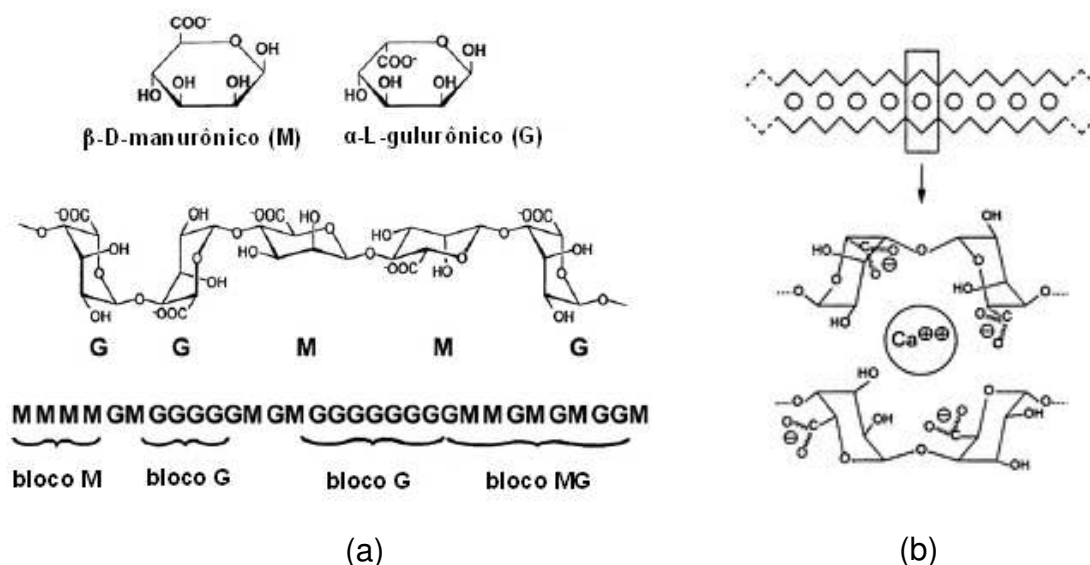


Figura 2.10 - (a) Esquema dos componentes da parede celular das algas marrons. (b) Esquema da formação de gel de alginato de cálcio. Fonte: adaptado de Haug, Larsen e Smidsrød (1967).

O alginato é empregado em indústrias de alimentos, têxtil, cosméticos e farmacêuticas devido às propriedades de geleificação, viscosidade e estabilidade. Entre as diferentes espécies de alga que contém alginato e são exploradas comercialmente destacam-se a *Ascophyllum* e *Laminaria* (Europa), *Durvillaea* (Austrália e Chile), *Ecklonia* (Sul da África), *Lessonia* (América do Sul), *Macrocystis* (Califórnia) e *Sargassum* (regiões de águas mornas e tropicais). Estima-se uma produção mundial anual de 85 mil toneladas em peso seco de alga, das quais se obtêm 23 mil toneladas de alginato, sendo que os maiores produtores se encontram na Europa e Estados Unidos (MCHUGH, 2003; DRAGET; TAYLOR, 2011). A Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO) tem estudado o cultivo de algas marinhas por populações costeiras do nordeste brasileiro, pois o país não explora seus bancos de alga, em especial de *Sargassum*, distribuídos por toda a costa brasileira (MCHUGH, 2003; FORTES-XAVIER, 2000).

Os processos de extração e purificação do alginato são baseados na conversão da forma insolúvel, presente na parede celular da alga, para uma forma solúvel, normalmente alginato de sódio (LARSEN et al., 2003). A extração do alginato da alga

marrom vem sendo estudada durante diversas décadas, para diferentes aplicações. É possível obter partículas de alginato com diferentes propriedades físico-químicas dependendo das condições de geleificação e tratamentos posteriores. Além disso, sua capacidade de se ligar a metais pesados permite a aplicação na bioadsorção. A utilização como adsorvente de esferas secas de alginato facilita a estocagem e transporte, além da biodegradabilidade, hidrofiliabilidade e estabilidade em uma ampla faixa de pH (IBÁÑEZ; UMETSU, 2002).

O resíduo proveniente da extração do alginato é normalmente destinado para a produção de ração animal, ainda não tendo sido explorado como bioadsorvente. Mesmo após a extração do alginato ele ainda contém grande parte dos constituintes da alga, apresentando, portanto, potencial para sorção de metais pesados. Outros grupos funcionais presentes na *Sargassum*, além das carboxilas do alginato, como fosfato, sulfato, amino e hidroxila, também são apontados como responsáveis por interações físicas e químicas entre metais pesados em solução e o bioadsorvente (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003) e possibilitariam a adsorção de metais pelo resíduo. Somado a esse fato, o uso do resíduo da extração do alginato como bioadsorvente seria economicamente interessante, pois consiste no reaproveitamento de um rejeito do processo.

Diferentes espécies de algas marinhas, em especial as algas marrons, têm sido estudadas como bioadsorventes para metais pesados, entre eles o cromo, tanto na forma trivalente quanto hexavalente (KRATOCHVIL; PIMENTEL; VOLESKY, 1998; AMORIM, 2000; HAYASHI, 2001; YANG; CHEN, 2008; MURPHY; HUGHES; MCLOUGHLIN, 2008; BERMÚDEZ et al., 2012; DITTERT et al., 2012). O uso do alginato como bioadsorvente também tem sido investigado por muitos pesquisadores (NESTLE; KIMMICH, 1996; VEGLIO; ESPOSITO; REVERBERI, 2002; PAPAGEORGIOU et al., 2006; KHOTIMCHENKO; KOVALEV; KHOTIMCHENKO, 2008; KLEINÜBING, 2009), mas poucos avaliaram a remoção de cromo. Por sua vez, para o resíduo da extração do alginato, não foram encontrados trabalhos avaliando seu emprego na remoção de metais pesados.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

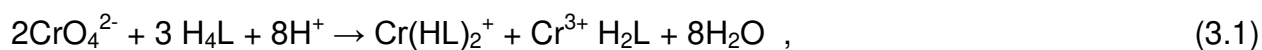
3.1 ADSORBATO

3.1.1 Solução de cromo

O estudo da bioadsorção de cromo trivalente foi realizado com soluções sintéticas de nitrato de cromo (III) ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), enquanto a bioadsorção de cromo hexavalente foi realizada com dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), ambas em água deionizada.

3.1.2 Determinação do teor de cromo em fase aquosa

As concentrações do cromo trivalente de soluções de nitrato, assim como o cromo total de soluções de dicromato, foram determinados por Espectrometria de Emissão à Plasma Induzida por Alta Frequência (ICP-AES), utilizando o espectrômetro JY 2000 (Jobin-Yvon) durante as atividades desenvolvidas na *École de Mines d'Alès*, França. As concentrações de soluções metálicas dos testes realizados no Laboratório de Engenharia Ambiental, Brasil, foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica em um espectrofotômetro de absorção atômica AA-7000 Series (Shimadzu). O cromo hexavalente foi determinado por espectrofotometria de UV-visível, utilizando o *UV-visible recording spectrophotometer* UV-160A, França, e UVmini-1240, Brasil, (Shimadzu), no comprimento de onda 540 nm, com a complexação do cromo hexavalente com 1,5-difenilcarbazida, enquanto o cromo trivalente é o resultado da diferença entre as concentrações de cromo total e hexavalente. A difenilcarbazida reage com cromo hexavalente em meio ácido formando o complexo Cr(III)-difenilcarbazona, conforme Equação (3.1). A determinação do cromo trivalente por diferença entre cromo total e cromo hexavalente se deve ao fato dos complexos de cromo trivalente em soluções aquosas apresentarem relativa inércia cinética (COTTON; WILKINSON, 1988). A medida das espécies seguiu a norma ASTM D1687-02R07E01 (ASTM, 2007).



sendo:

$\text{Cr}(\text{HL})_2^+$: quelato

H_4L : 1,5-difenilcarbazona

H_2L : difenilcarbazona

Segundo Day e Underwood (1974), o erro mínimo referente à leitura da absorbância em espectrofotômetro UV-visível é de 1%, correspondendo a 2,8% no valor da concentração, quando a absorbância é em torno de 0,4.

3.1.3 Especificação Metálica

Os diagramas de distribuição das espécies metálicas em função do pH foram construídos na concentração de 1 mmol/L pelo *software Visual MINTEQ*. Além destes diagramas, foram considerados dados da literatura, tendo em vista que programas como *Hydrochemical Equilibrium-Constant Database* (HYDRA) e *Visual MINTEQ* utilizam modelos termodinâmicos (Debye e Hückel, Bromley, Pitzer) para o cálculo de constantes de equilíbrio, considerando somente as propriedades das soluções aquosas (concentração, pH, força iônica), embora as propriedades do sólido (forma, carga, massa) influenciem na especificação metálica. Assim, os diagramas de especificação simulados podem não refletir a situação real.

3.2 ADSORVENTE

3.2.1 Coleta e preparo da alga marinha

A alga marrom *Sargassum filipendula* foi coletada na Praia de Cigarras, São Sebastião - SP, em 21 de Novembro de 2010 e transportada sob refrigeração. O comprimento médio dos ramos da alga era aproximadamente 50 cm. A alga foi lavada, seca a 60 °C e 24 horas (ROCHA et al., 2006) e triturada.

3.2.2 Extração do alginato

O alginato, por ser um biopolímero muito empregado em diversos ramos da indústria e apontado como o responsável pela bioadsorção de íons metálicos das algas marrons, foi extraído da alga para sua avaliação na bioadsorção de cromo, assim como

para avaliação do resíduo de alga obtido após a etapa de extração. A extração do alginato baseia-se no método de McHugh (1987), no qual 15 g de *Sargassum filipendula* foram colocadas em contato com 500 mL de formaldeído a 0,4% por 30 minutos. O material foi lavado com água deionizada sendo adicionados 500 mL de ácido clorídrico 0,1 M, sob agitação por 2 horas. Essas duas etapas de lavagem tiveram como objetivo retirar os compostos fenólicos e clarificar o material. Após essa etapa inicial de purificação foi feita a extração com 350 mL de carbonato de sódio 2%, sob agitação por 5 horas a 60 °C. A mistura viscosa foi filtrada a vácuo, separando o resíduo para estudo do seu potencial como bioadsorvente em função de outros grupos funcionais e biopolímeros presentes em sua estrutura com capacidade para remoção de metais. O alginato contido no filtrado foi precipitado com etanol na proporção 1:1 v/v. Segundo Gomez et al. (2009), a extração do alginato com etanol leva a um melhor rendimento e melhores propriedades reológicas com um menor número de etapas de extração. A Figura 3.1 esquematiza as etapas de extração. O resíduo de alga, separado durante a extração, foi exaustivamente lavado com água deionizada e seco a 60 °C como o alginato. O rendimento de alginato e de resíduo da extração foi calculado de acordo com as Equações (3.2 a, b).

$$\% \text{ Rend (alginato)} = \left(\frac{\text{massa seca final de produto (depois da precipitação com etanol)}}{\text{massa seca de alga antes da extração}} \right) \times 100 \quad (3.2a)$$

$$\% \text{ Rend (resíduo)} = \left(\frac{\text{massa seca final de produto (depois da recuperação do sólido)}}{\text{massa seca de alga antes da extração}} \right) \times 100 \quad (3.2b)$$

Duas outras amostras de alginato foram extraídas de *Sargassum filipendula* do mesmo local, mas coletadas em outras épocas do ano (maio de 2009 - outono e fevereiro 2011 - verão), caracterizando algas de estações do ano e consequentemente períodos de vida distintos, o que pode refletir em diferentes características dos alginatos obtidos. A capacidade de adsorção desses alginatos não foi avaliada devido a pouca quantidade de alga disponível para extração, possibilitando a obtenção de amostras somente para caracterização dos alginatos.

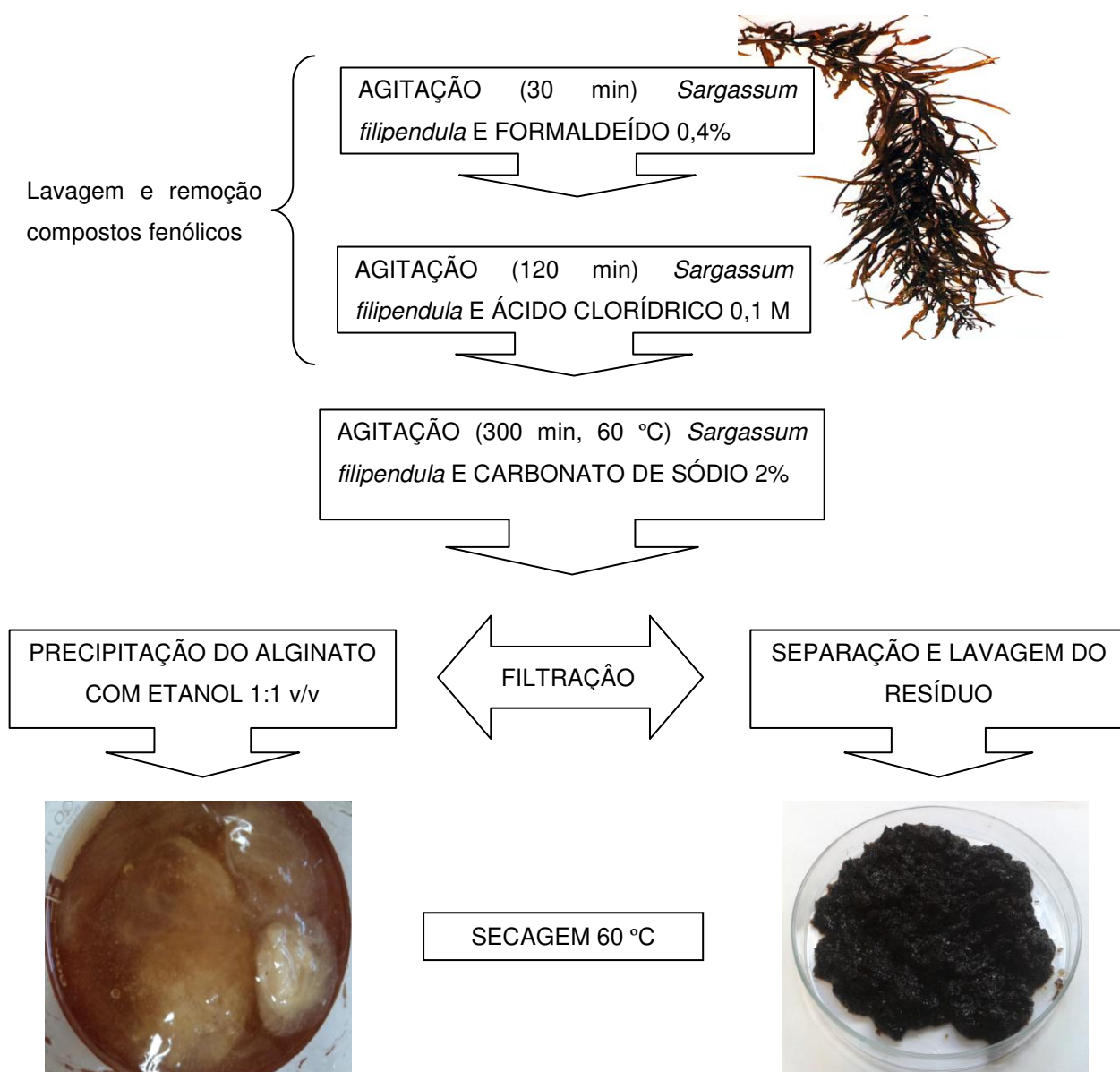


Figura 3.1 - Etapas da extração do alginato com destaque para o alginato precipitado após a adição de etanol, à esquerda e para o resíduo, à direita.

3.2.3 Preparo das esferas

O alginato extraído e o comercial foram utilizados nos ensaios de adsorção na forma de esferas de alginato de cálcio. Para isso, o alginato de sódio extraído ou o alginato comercial foram dissolvidos em água a 2% em peso e gotejado em solução de cloreto de cálcio 4% em peso. As esferas foram mantidas por 24 horas na solução,

lavadas e secas à temperatura ambiente. O alginato de sódio comercial utilizado foi o *Protanal LF 200 S* com 65 a 75% de grupos gulurônicos (G).

3.2.4 Preparo da alga e resíduo para adsorção

Compostos orgânicos presentes nas algas marinhas, como carboidratos, proteínas e pigmentos, podem ser dissolvidos durante o processo de adsorção e levar ao aumento do pH (FIGUEIRA et al., 2000; MATHEICKAL; YU, 1999; CHEN; YANG, 2005). Conforme estudo de Kleinübing (2009), a acidificação da *Sargassum filipendula* a pH = 5 mantém sua capacidade de adsorção praticamente inalterada em relação à alga natural e com baixa perda de massa em comparação a outros pHs. Para o resíduo, o tratamento ácido também facilita o controle do pH durante a adsorção, pois a extração do alginato é feita em meio básico com carbonato de sódio, podendo deixar o resíduo levemente básico. Portanto, a alga e o resíduo utilizados no estudo de adsorção sofreram tratamento ácido, no qual 5 g de material foram colocados em 500 mL de água destilada e ajustado o pH com ácido clorídrico 0,1 M até estabilizar em 5,0. Os adsorventes foram lavados com água deionizada e secos em estufa a 60 °C por 24 horas.

A alga e o resíduo, antes e após o tratamento ácido, foram colocados em contato com soluções metálicas de cromo (VI) e (III) na concentração de 1 mmol/L, a fim de comparar as capacidades de adsorção.

3.3 ENSAIOS DE BIOADSORÇÃO

3.3.1 Ensaio em sistema estático

O estudo cinético, em meio estático, da bioadsorção do cromo trivalente e hexavalente foi realizado com 1 g de adsorvente adicionado a 500 mL da solução metálica sob agitação (150 rpm), na concentração de 1 mmol/L e pH definido a partir da especiação metálica. Amostras foram retiradas para análise nos tempos de 1, 5, 10, 30, 60, 120, 180, 300, 420, 540, 660 e 1440 minutos. Os experimentos foram realizados com o controle do pH, para isso foi utilizado HCl ou HNO₃ 0,5 M. Os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula foram ajustados

aos resultados experimentais. O ajuste foi realizado por regressão não linear utilizando o *software Origin 8*.

As isotermas de equilíbrio em sistema estático foram construídas a partir de uma série de soluções de 50 mL com diferentes concentrações de metal (entre 0,5 e 18,0 mmol/L) em contato com 0,1 g de bioadsorvente, sob agitação constante (150 rpm), tempo determinado pelo ensaio cinético e nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C. O pH das soluções foi ajustado no início do experimento e medido novamente no final. A capacidade de adsorção foi determinada pela Equação (3.3).

$$q = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m}, \quad (3.3)$$

sendo:

q - capacidade de adsorção de metal (mmol/g);

C_0 - concentração inicial de metal (mmol/L);

C_{eq} - concentração final de metal após o equilíbrio (mmol/L);

V - volume de solução (L);

m - massa seca de adsorvente (g).

O modelo de Langmuir foi ajustado aos resultados de equilíbrio para obtenção da capacidade máxima de adsorção. O efeito da temperatura na adsorção do cromo pela alga e os derivados da extração do alginato foi estudado na concentração de 1 mmol/L com a obtenção dos parâmetros termodinâmicos entropia (ΔS°), entalpia (ΔH°) e energia de Gibbs (ΔG°).

A celulose é um dos componentes da parede celular da alga, presente em grande quantidade, portanto uma amostra comercial de celulose (Fluka) foi testada como adsorvente para as diferentes espécies de cromo nas mesmas condições da isoterma de equilíbrio 20 °C, visando verificar sua contribuição para remoção do metal.

Os ensaios em coluna foram realizados somente para alga e resíduo, devido aos melhores resultados de adsorção apresentados nos ensaios preliminares.

3.3.2 Ensaios dinâmicos em coluna

Os estudos em operação contínua foram realizados em coluna de vidro com 0,6 cm de diâmetro interno e 7 cm de altura, acoplada a uma bomba peristáltica e a um coletor de frações programável, como apresentado na Figura 3.2.

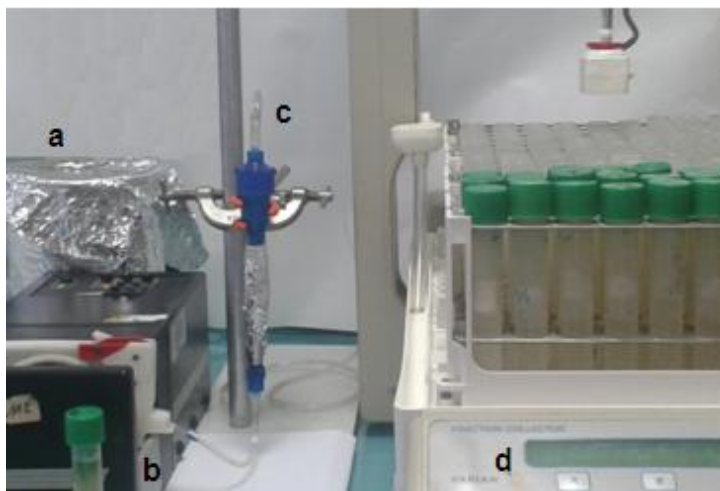


Figura 3.2 - Sistema contínuo de adsorção. (a) solução de alimentação; (b) bomba peristáltica; (c) coluna de bioadsorção e (d) sistema de coleta de amostras.

Com base nos resultados obtidos para o sistema em batelada, foram definidos os parâmetros para os testes em coluna, realizados à temperatura ambiente (28 °C), concentração das soluções de alimentação a 1 ou a 1,5 mmol/L, pH da alimentação ajustado em 2,0 com ácido clorídrico para o cromo hexavalente, e em 3,0 com ácido nítrico para o cromo trivalente, 1 g da alga ou resíduo acidificado (pH = 5) de diâmetro médio de 0,375 mm e vazão de alimentação de 0,5 mL/min.

A coluna foi preenchida com o adsorvente e mantida em contato com água deionizada no pH de trabalho, por um período de 12 horas para hidratação; em seguida foram realizados os ensaios dinâmicos com alimentação da solução metálica em fluxo ascendente. Amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-estabelecidos para se obter as respectivas curvas de ruptura (C/C_0 versus t) e o pH monitorado.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE

3.4.1 Morfologia, mapeamento do metal e composição química

A microscopia eletrônica de varredura permitiu obter imagens de alta ampliação e resolução, possibilitando avaliar a morfologia dos adsorventes por meio da interação entre um feixe incidente de elétrons que varre a superfície de uma amostra. As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura da marca Quanta, modelo FEI Quanta 200, com aumento de 100 e 500 vezes para cada amostra. Este equipamento permite a avaliação qualitativa da composição química e o mapeamento do cromo na superfície do adsorvente.

3.4.2 Determinação dos grupos ácidos

A determinação dos grupos ácidos foi realizada por titulações potenciométrica e condutivimétrica, nas quais 0,2 g de adsorvente foram colocados em contato com 100 mL de 1 mM de NaCl sob agitação e titulado com NaOH 0,1 M. As medidas de pH foram realizadas com pHmetro WTW pH3310 e de condutivimetria com equipamento CDM 230 *conductivity meter Meterlab*. Após cada adição de NaOH aguardava-se o equilíbrio do sistema com registro do pH quando a taxa do desvio linear era $<0,01$ pH/min. O efeito de diluição na medida da condutivimetria, devido ao volume de NaOH adicionado, foi desprezível, sendo negligenciado.

3.4.3 Investigação dos grupos funcionais

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) forneceu informações sobre as ligações químicas e grupos funcionais presentes nos bioadsorventes e possibilitou identificar variações de frequência nos estiramentos e deformações angulares após o processo de bioadsorção do cromo. Esta análise foi realizada com Micro Sonda de Infravermelho para microscopia óptica IlluminatIR II na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} .

3.4.4 Determinação do cromo ligado ao adsorvente

O estado de oxidação e as interações do cromo ligado com o bioadsorvente foram determinados pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). No XPS a superfície de um material é analisada através da energia de elétrons emitidos após ser atingida por raios-X. Estes fótons têm uma capacidade limitada de penetração no sólido, interagindo com os átomos na região da superfície, pelo efeito fotoelétrico e causando a emissão de elétrons. As energias cinéticas do fotoelétron e do elétron são características de cada elemento, assim a distribuição de energia dos elétrons emitidos revela todos os elementos presentes na superfície com exceção de H (PETER; SOBOT, 1989). Os espectros foram obtidos utilizando um espectrômetro Thermo K-Alpha (Thermo Fisher Scientific Inc.) com fonte de radiação monocromática Al-K α (1486,6 eV), trabalhando à 72 W. A área de amostra analisada corresponde a um disco com 400 μ m de diâmetro sob uma pressão na câmara de análise de cerca de 1×10^{-7} mbar. Espectros de curto tempo foram registrados antes e depois de cada análise de longo tempo para comparação e verificação que as amostras não sofreram degradação durante as medições. A aquisição e processamento dos dados foram feitos através do *software* CASAXPS. Referências de Cr₂S₃, K₂Cr₂O₇, e Cr₂O₃ foram analisadas para avaliar o modo de ligação do cromo ao adsorvente.

3.4.5 Características dos alginatos obtidos de algas de diferentes estações do ano

- Determinação da relação entre os ácidos manurônico e gulurônico (M/G)

A relação entre os ácidos manurônico (M) e gulurônico (G) foi determinada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ¹H em equipamento RMN de 600 MHz *Bruker Avance* com 128 varreduras. As amostras foram diluídas em D₂O e as análises realizadas a 90 °C com supressão do pico de água. Para realização da análise de ¹H RMN as amostras passaram por uma hidrólise ácida parcial, de acordo com o método proposto por Davis et al. (2004). Esta etapa de hidrólise é normalmente utilizada para diminuir a viscosidade de soluções com massa molecular alta, antes da realização de análises em estado líquido.

A razão M/G dos alginatos foi calculada pelo método de Grasdalen, Larsen e Smidsrød (1979) e Grasdalen (1983), no qual a fração do ácido gulurônico é determinada pela intensidade dos picos: I_A (G) em aproximadamente 5,06 ppm, I_B (M e GM) em 4,4 ppm e I_C (GG) em 4,7 ppm, segundo as Equações (3.4) e (3.5), enquanto a fração do ácido manurônico é dada pela diferença, Equação (3.6).

$$F_G = \frac{I_A}{I_B + I_C} \quad (3.4)$$

$$F_{GG} = \frac{I_C}{I_B + I_C} \quad (3.5)$$

$$F_M = 1 - F_G \quad (3.6)$$

A razão M/G é dada pela Equação (3.7)

$$M/G = \frac{(1 - F_G)}{F_G} \quad (3.7)$$

As propriedades físicas do alginato dependem não só da razão M/G, mas também da distribuição das unidades M e G ao longo da cadeia. O parâmetro η , apresentado na Equação (3.8), também foi avaliado, pois fornece informações sobre a abundância de blocos homopoliméricos na composição do alginato. De acordo com Grasdalen Larsen e Smidsrød (1979), valores de $\eta < 1$ representam esta abundância.

$$\eta = \frac{F_{GM}}{[F_M + F_G]} \quad (3.8)$$

A fração F_{GM} é obtida pela Equação (3.9) (LARSEN et al. 2003).

$$F_{GG} + F_{GM} = F_G \quad (3.9)$$

- Conteúdo de água

A quantidade de água presente nas amostras de alginato foi determinada pela análise termogravimétrica (TGA) utilizando o equipamento TA *Instrument* Q50, com uso de vazão de nitrogênio de 40 mL/min, construindo uma rampa da temperatura ambiente à 120 °C, isoterma durante 75 min e rampa de resfriamento até 25 °C, a razão de aquecimento ou resfriamento foi de 10 °C/min.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PREPARO DOS BIOADSORVENTES

O rendimento da extração do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula*, baseado na Equação (3.2a), foi de $17,2 \pm 0,3\%$, estando de acordo com a faixa de alginato presente nas algas marrons (10 a 40%) e utilizadas na indústria (13 a 38%; PEREZ et al., 1992). O resíduo de alga resultante da extração do alginato corresponde a $39,1 \pm 0,5\%$ da massa inicial de alga. Essa elevada porcentagem incentiva o seu emprego como adsorvente, possibilitando agregar valor a um rejeito do processo. A elevada porcentagem de perda de massa (aproximadamente 44%) durante a extração se deve às etapas de lavagem da alga com formaldeído e ácido clorídrico que promovem a eliminação de compostos fenólicos e de resquícios de crustáceos, minerais e areia presentes na alga e que não foram eliminados durante a lavagem após a coleta.

Davis et al. (2004) obtiveram rendimentos um pouco superiores, entre 18,5 e 24,5%, para duas espécies de *Sargassum* (*fluitans* - cubana e *oligocystum* - australiana) empregando diferentes métodos de extração do alginato.

4.1.1 Acidificação da alga e do resíduo

A alga e o resíduo foram acidificados com o objetivo de evitar a dissolução de compostos orgânicos e facilitar o controle do pH, quando em operação contínua. A Tabela 4.1 mostra uma comparação entre as capacidades de remoção dos adsorventes *in natura* e após a acidificação (pH = 5).

Para o cromo total, utilizando o sal dicromato de potássio, tanto a alga como o resíduo acidificados apresentaram melhora na adsorção, com aumento de 7 e 12%, respectivamente. O cromo hexavalente tem forma aniônica quando em solução aquosa de forma que a protonação provocada pela acidificação da biomassa favorece a interação adsorvente-adsorbato. Por outro lado, para o cromo trivalente, proveniente do sal nitrato de cromo (III), o tratamento ácido levou a uma redução de 2% da capacidade

de adsorção ($C_0 = 1$ mmol/L) para a alga e 21% para o resíduo. Embora o resíduo apresente uma maior redução em sua capacidade de adsorção, o tratamento ácido gera um controle efetivo do pH para o cromo trivalente, espécie mais suscetível à precipitação, se mostrando desta forma um tratamento importante. As perdas de massa devido a este tratamento foram de $16,2 \pm 2,7\%$ para alga e $20,3 \pm 1,1\%$ para o resíduo, valores inferiores aos obtidos por Chen e Yang (2005) e Kleinübing (2009), também estudando a *Sargassum* sp.

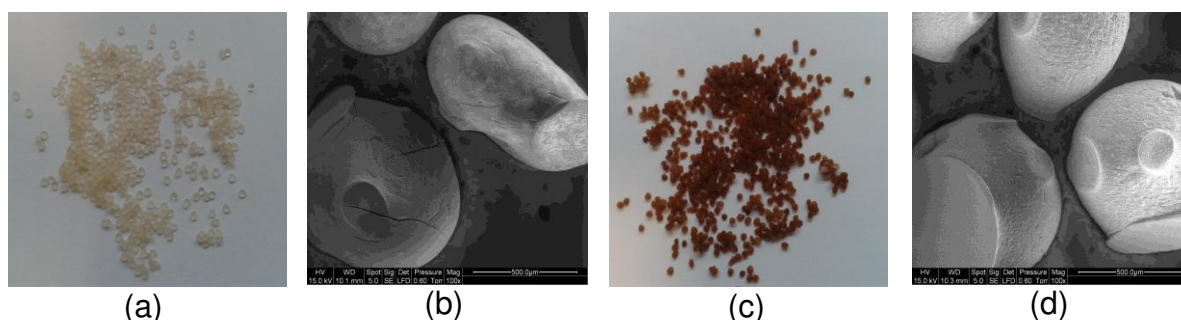
Tabela 4.1 - Comparação entre a capacidade de remoção antes e após acidificação dos bioadsorventes.

	Adsorvente	q (mmol Cr/g _{ads})	pH
Cr total pH _{inicial} = 2,08	<i>Sargassum filipendula in natura</i>	0,490	2,68
	<i>Sargassum filipendula</i> pH = 5	0,523	2,62
	Resíduo <i>in natura</i>	0,361	2,64
	Resíduo pH = 5	0,404	2,51
Cr(III) pH _{inicial} = 3,06	<i>Sargassum filipendula in natura</i>	0,564	3,33
	<i>Sargassum filipendula</i> pH = 5	0,553	3,19
	Resíduo <i>in natura</i>	0,723	3,44
	Resíduo pH = 5	0,570	3,09

4.1.2 Esferas de alginato de cálcio

A Figura 4.1 mostra fotos das esferas de alginato de cálcio obtidas a partir do alginato comercial e do alginato extraído da alga *Sargassum filipendula*, assim como as respectivas micrografias com aumento de 100 vezes. As fotos mostram a diferença de coloração entre os alginatos, pois o alginato extraído não passou pelo processo de clareamento, ao qual os alginatos comerciais são normalmente submetidos, eliminando assim, pigmentos da alga marrom que permanecem com o alginato durante a extração. Pelas micrografias verificam-se rugosidades e depressões na superfície das esferas de ambos os alginatos, além do seu achatamento, resultado do encolhimento que ocorre durante a secagem. A rugosidade pode aumentar a área superficial, facilitando a

difusão dos íons do metal na partícula. Lagoa e Rodrigues (2009) observaram uma aparência ainda mais rugosa e esférica para esferas também produzidas com 2% de alginato de sódio. As esferas de alginato comercial apresentam aparência similar às de alginato extraído, mas com maior presença de depressões.



Esferas secas alginato comercial

Esferas secas alginato extraído

Figura 4.1 - Imagens das esferas de alginato de cálcio secas. (a) e (c) fotografias, (b) e (d) micrografias com ampliação de 100 vezes.

Durante o processo de secagem, as esferas apresentaram um grande encolhimento, reduzindo o diâmetro e com significativa perda de massa, conforme se verifica na Tabela 4.2. O diâmetro das esferas úmidas a partir do alginato extraído, medido durante a microscopia eletrônica de varredura é de 1,66 mm e as esferas secas apresentaram um diâmetro de 0,81 mm. As esferas produzidas com alginato comercial apresentaram um diâmetro de 2,09 mm (úmida), enquanto as esferas secas apresentaram um diâmetro de 0,89 mm. As esferas úmidas apresentam elevada esfericidade, mas após a secagem o encolhimento provoca a deformação das partículas, conforme se observa na Figura 4.1.

Tabela 4.2 - Perda de massa durante a secagem das esferas.

	Média %	Desvio
Alginato comercial 2%	94,73	0,03
Alginato extraído 2%	96,03	0,31

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ALGINATOS DE SÓDIO EXTRAÍDOS DE ALGAS COLETADAS EM DIFERENTES ESTAÇÕES DO ANO

4.2.1 Morfologia da alga e alginato

As imagens das diferentes amostras de *Sargassum filipendula* analisadas estão apresentadas na Figura 4.2. Não foram observadas vesículas flutuadoras, indicativas da ação de maiores forças hidrodinâmicas que agem em algas de áreas com forte ação das ondas. Observa-se um aspecto mais áspero para superfície da alga coletada em maio de 2009 e a presença de diatomáceas em todas as amostras. As micrografias dos alginatos extraídos têm características semelhantes para as amostras das três diferentes estações do ano, com aspecto fibroso.

A alga coletada em fevereiro de 2011 apresentou um rendimento da extração de alginato de $15,1 \pm 0,1\%$, inferior ao obtido para as algas coletadas em novembro de 2010 ou em maio de 2009 ($17,2 \pm 0,3$ e $17,0 \pm 0,1 \%$, respectivamente). A alga do verão continha receptáculos característicos de seu período reprodutivo, nos quais não foi observada a precipitação de alginato. Este fato também foi observado por Zubia et al., (2008) na *Sargassum mangarevense* e na *Turbinaria ornata* coletadas no noroeste do Taiti (Polinésia Francesa). Outros autores estudando espécies de *Sargassum* (THOMAS; SUBBARAMAIAH 1991; RAGAZA; HURTADO 1999; SARASWATHI; BABU; RENGASAMY, 2003) encontraram maiores e menores rendimentos para o alginato extraído da alga durante o período de crescimento e reprodução, respectivamente. Para a extração do alginato e os ensaios de bioadsorção os ramos de receptáculos não foram utilizados. O rendimento do alginato obtido da *Sargassum* é afetado por fatores ambientais e as funções biológicas do ácido algínico (como por exemplo, a prevenção à dessecação e flexibilidade da alga) (APONTE DE OTAOLA; DIAZ-PIFERRER; GRAHAN, 1983), portanto um menor rendimento pode estar relacionado ao período de reprodução da alga.

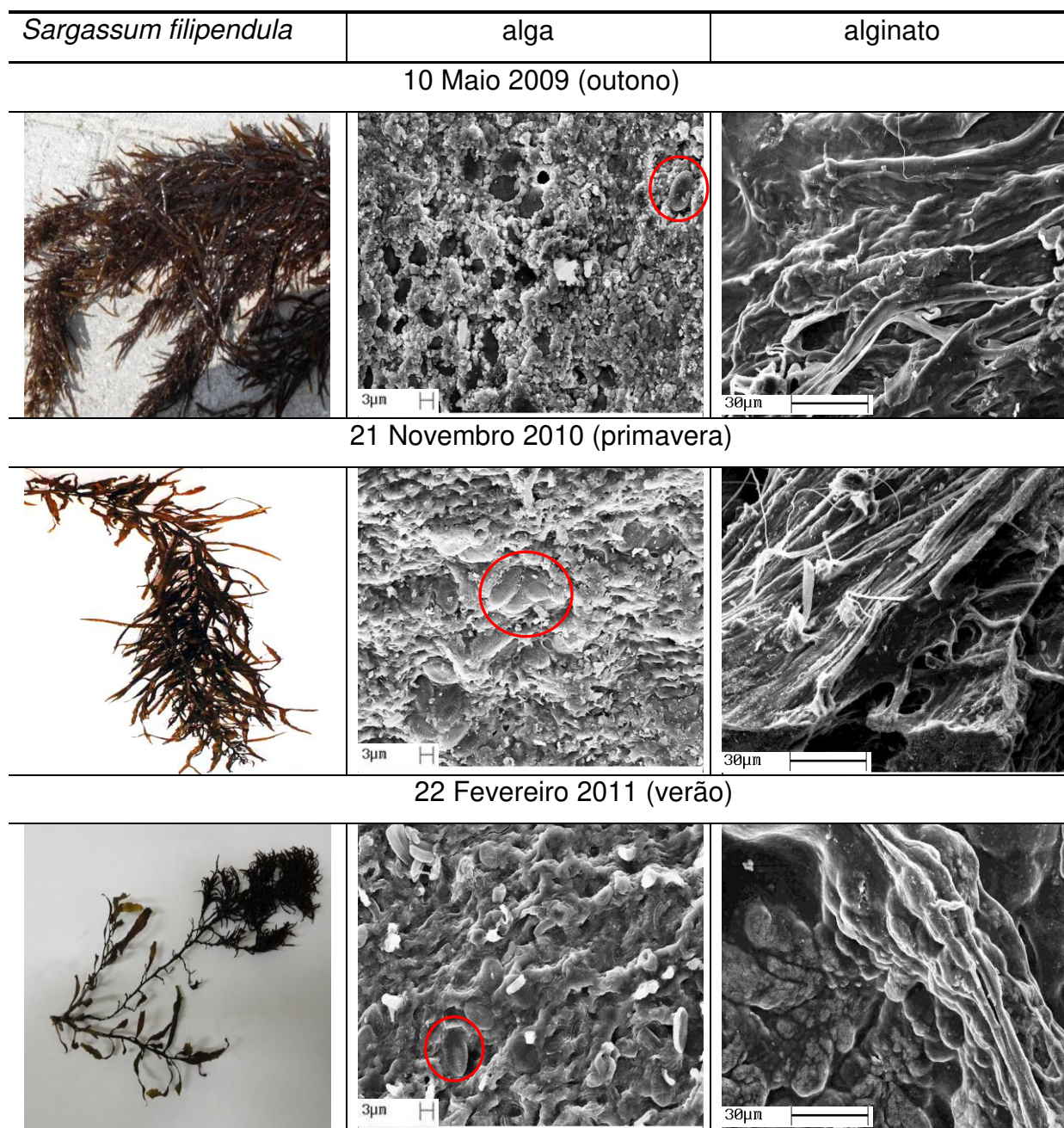


Figura 4.2 - Micrografias as amostras de alga e alginato extraído de diferentes estações do ano. Os círculos em vermelho destacam as diatomáceas presentes na alga.

Não foi observada a presença significativa de alga na região durante o período de inverno (agosto), pois as espécies de *Sargassum* do sudeste do Brasil são pseudoperenes. Elas vivem um ano ou mais, mas podem perder alguns de seus ramos e em alguns casos essa perda pode ser considerável. McCourt (1984) sugeriu que em baixas temperaturas e em regiões subtropicais o desenvolvimento da população

vegetativa ocorre durante a primavera e verão. Gillespie e Critchley (1999), estudando a *Sargassum* sp. de KwaZulu-Natal, na África do Sul, observaram uma redução das algas nos meses de inverno e um máximo durante os meses de verão. Schenkman (1989) observou máxima de biomassa no final da primavera (novembro e dezembro) e valores mínimos durante o inverno (julho) para *Sargassum cymossum* da Praia Grande, Ubatuba - São Paulo, Brasil. Mesmo que a espécie *S. cymossum* seja abundante durante todo o ano, ela perde ramos do final do verão até o inverno.

4.2.2 Relação entre os ácidos manurônico/gulurônico

Os alginatos de sódio obtidos pela extração de algas coletadas em três épocas diferentes do ano tiveram a razão entre os ácidos manurônico e gulurônico determinada com base na área dos picos da ressonância magnética nuclear líquida. Esta técnica tem se mostrado eficiente para determinação da composição da estrutura dos blocos do alginato (PANIKKAR; BRASCH, 1996; LARSEN et al., 2003). A Figura 4.3 mostra os espectros de ^1H RMN em líquido das diferentes amostras de alginato de sódio em estudo. Todos os espectros apresentam as características do próton anomérico do ácido gulurônico (G-1) a 5,18 ppm (pico I), o ácido gulurônico H-5 (G-5) em 4,51 ppm (pico III) e o próton anomérico do ácido manurônico (M-1) e o C-5 dos blocos alternados (GM-5) sobrepostos em 4,74 ppm (pico II). As frações dos blocos foram calculadas de acordo com as equações (3.4) a (3.7) e os valores estão sumarizados na Tabela 4.3 juntamente com a porcentagem de água presente nas amostras determinada pela análise termogravimétrica.

Tabela 4.3 - Composição dos alginatos extraídos de diferentes estações do ano.

Amostra	F _G	F _{GG}	F _M	M/G	η	% de água
Alginato maio 2009 (a)	0,57	0,46	0,43	0,75	0,11	14,97
Alginato novembro 2010 (b)	0,56	0,45	0,44	0,78	0,11	17,03
Alginato fevereiro 2011 (c)	0,60	0,42	0,40	0,67	0,18	17,94
Alginato comercial	-	-	-	0,33 - 0,54*	-	14,13

*calculada com base na informação do fabricante (65 a 75% de grupos G).

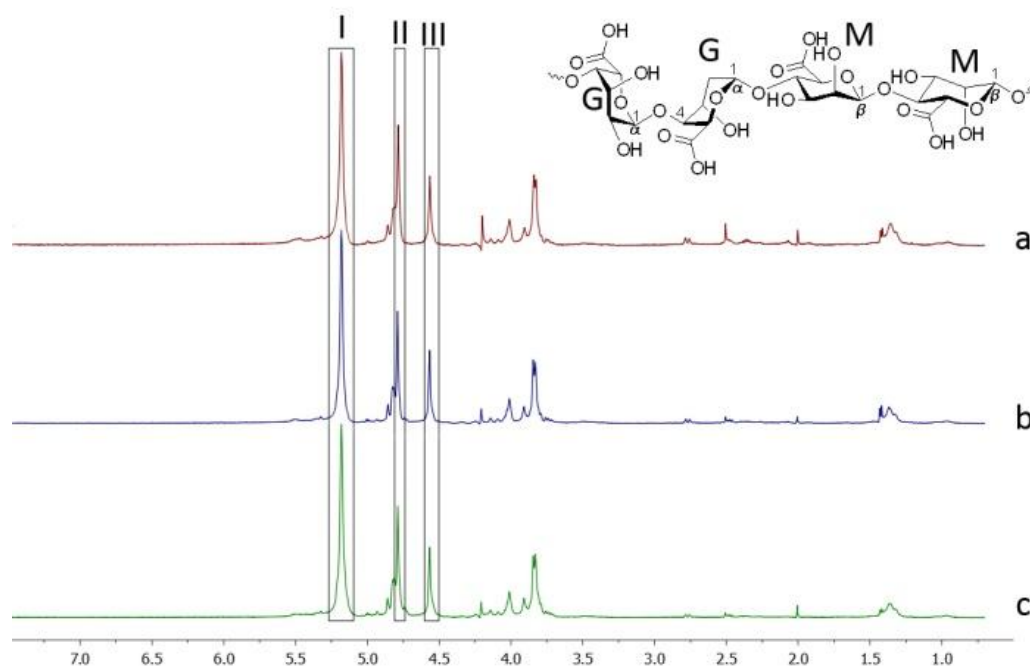


Figura 4.3 - Espectros de ^1H RMN dos alginatos em D_2O : (a) alginato de maio 2009; (b) alginato de novembro 2010; (c) alginato de fevereiro de 2011. Em detalhe fragmento de uma molécula de alginato com dois guluronatos e dois manuronatos.

A relação entre os blocos M e G muda consideravelmente com a estação do ano. A heterogeneidade dos dados obtidos a partir da mesma espécie mostra a influência do ambiente na composição dos alginatos (FENORADOSOA et al., 2009). Autores como Lin e Hassid (1966) e Madgwick, Haug e Larsen (1973) sugerem que o alginato pode ser inicialmente biosintetizado como polimanurônico, com a subsequente conversão para sequências poligulurônicas ou mistas pela ação enzimática em nível polimérico. Ácido polimanurônico encontrado em tecidos de algas jovens e em plantas mais velhas é transformado em ácido poligulurônico pela enzima C-5 epimerase (CURRIE; TURVEY, 1982). Esta conversão oferece um mecanismo de controle biológico da estrutura do tecido em resposta às mudanças ambientais (LARSEN, 1981).

Uma razão M/G baixa ($< 1,00$) indica maior quantidade de grupos G na composição do alginato (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003) enquanto os valores de $\eta < 1$ indicam abundância de blocos homopoliméricos. Comparando os alginatos obtidos da *Sargassum filipendula* coletada na praia de Cigarras, a maior quantidade de grupos G

foi detectada para a alga de fevereiro seguida da alga coletada no outono enquanto a alga do final da primavera apresentou menor quantidade de ácido gulurônico. O alginato comercial utilizado neste estudo apresentou uma quantidade de grupos G superior à dos alginatos extraídos. Este fato certamente está relacionado à espécie de alga utilizada para obtenção do alginato comercial. Variações na localização geográfica, na corrente marítima, na irradiação solar, no nível de nutrição (CRAIGIE et al., 1984) e dependendo da espécie da alga e da massa molar de seu alginato (PAPAGEORGIOU et al., 2006) se têm diferenças na composição do biopolímero e consequentemente na razão M/G.

A razão M/G é importante para a definição das aplicações do biopolímero. Alginatos com maior quantidade de blocos homopoliméricos do tipo M apresentam baixa viscosidade, são mais flexíveis e úteis para obtenção de complexos polieletrólitos, para produção de micro e nano partículas de drogas, indústrias de papel e frutas, enquanto os alginatos com maior viscosidade e maior conteúdo de blocos G são utilizados para obtenção de géis mais resistentes, por indústrias de alimentos e cosméticos (HERNANDEZ-CARMONA; MCHUGH; LOPEZ-GUTIERREZ, 2000).

A Tabela 4.4 compara o rendimento e a razão M/G de alginatos extraídos de espécies de *Sargassum* estudadas por outros autores. Os rendimentos da extração do biopolímero e as razões obtidas neste estudo estão de acordo com os valores fornecidos pela literatura. Exceto para o alginato isolado da *S. vulgare* por Torres et al. (2007), a maioria dos alginatos de espécies de *Sargassum* tem razão M/G < 1.

A porcentagem de água presente no alginatos de sódio variou entre 14,13 a 17,94 %. Estes valores são levemente superiores aos encontrados por Sperger et al. (2011) (7,5 -12,5%) no estudo de amostras de alginato de sódio comercial produzidos pela FMC biopolímeros.

Tabela 4.4 - Rendimento (%) e razão M/G de diferentes espécies de *Sargassum* estudadas por outros autores.

Espécie	Rendimento* (%)	M/G	Referência
<i>S. vulgare</i>	30,2	0,71	Behairy e El-Sayed (1983)
<i>S. polycystum</i>	17,1 - 27,6	0,56 - 0,74	Saraswathi; Babu; Rengasamy (2003)
<i>S. dentifolium</i>	3,3	0,52	Larsen et al. (2003)
<i>S. latifolium</i>	17,7	0,82	
<i>S. asperifolium</i>	12,4	0,69	
<i>S. oligocystum</i>	16,3 - 20,5	0,49 - 0,62	Davis et al. (2004)
<i>S. fluitans</i>	21,1 - 24,5	0,52 - 0,57	
<i>S. vulgare</i>	16,9	1,27 / 1,56	Torres et al. (2007)
<i>S. filipendula</i>	15,1 - 17,2	0,67 - 0,78	Este estudo

*calculado pela Equação (3.2 a).

4.2.3 Grupos funcionais

Espectros de infravermelho foram obtidos para as algas e alginatos, conforme apresentado na Figura 4.4, cujas bandas estão listadas na Tabela 4.5. Verifica-se que o alginato extraído não apresenta bandas em torno de 1531, 1240 e 820 cm^{-1} , referentes a grupos amino e sulfurosos (FOUREST; VOLESKY, 1996; SHENG et al., 2004; CHEN; YANG, 2006). As bandas 1317,13, 1122 e 1089,5 cm^{-1} correspondem a ligações como CC, CO e CCH (FUKS; FILIPIU; MAJDAN, 2006) presentes nos ácidos que formam o biopolímero alginato. Comparando o espectro do alginato comercial com os alginatos extraídos, a composição é bastante semelhante, com algumas variações na posição das bandas, mas com a presença dos mesmos picos.

Para incentivar a exploração comercial do alginato extraído da *Sargassum filipendula* do sudeste do Brasil é preciso a realização de um estudo mais detalhado, com acompanhamento mensal do crescimento e densidade da alga na região e de sua recuperação após a colheita a fim de evitar danos ambientais, além de uma melhor caracterização físico-química do alginato obtido. Propriedades como viscosidade e massa molar são de grande importância para determinação da qualidade e aplicação do

biopolímero. Mafra Jr. e Cunha (2006) estudaram a sazonalidade, recuperação após a colheita e o rendimento do alginato extraído da *Sargassum Cymosum* da Praia Armação do Itapocoroi no litoral de Santa Catarina, sul do Brasil. Os autores obtiveram rendimentos do alginato extraído entre 22,93 e 28,88% e acreditam que a alga tem um bom potencial para exploração. Sugerem ainda a colheita da alga uma vez por ano, durante o outono, estação para qual observaram maior densidade de biomassa e neste período as plantas já produziram estruturas reprodutivas, além disso, ocorrem tempestades na região nesta época do ano e as plantas estão mais susceptíveis a quebrar e irem para praia. Se o comportamento de recuperação da *Sargassum* coletada na praia da Cigarras no litoral de São Paulo coincide com o observado por Mafra Jr. e Cunha (2006), sugerindo a coleta anual da alga em outono, corresponderia ainda a obtenção de um alginato com baixa razão M/G e alto conteúdo de bloco G, características desejáveis para produção de géis com maior força e rigidez (JOTHISARASWATHI; BABU; RENGASAMY, 2006).

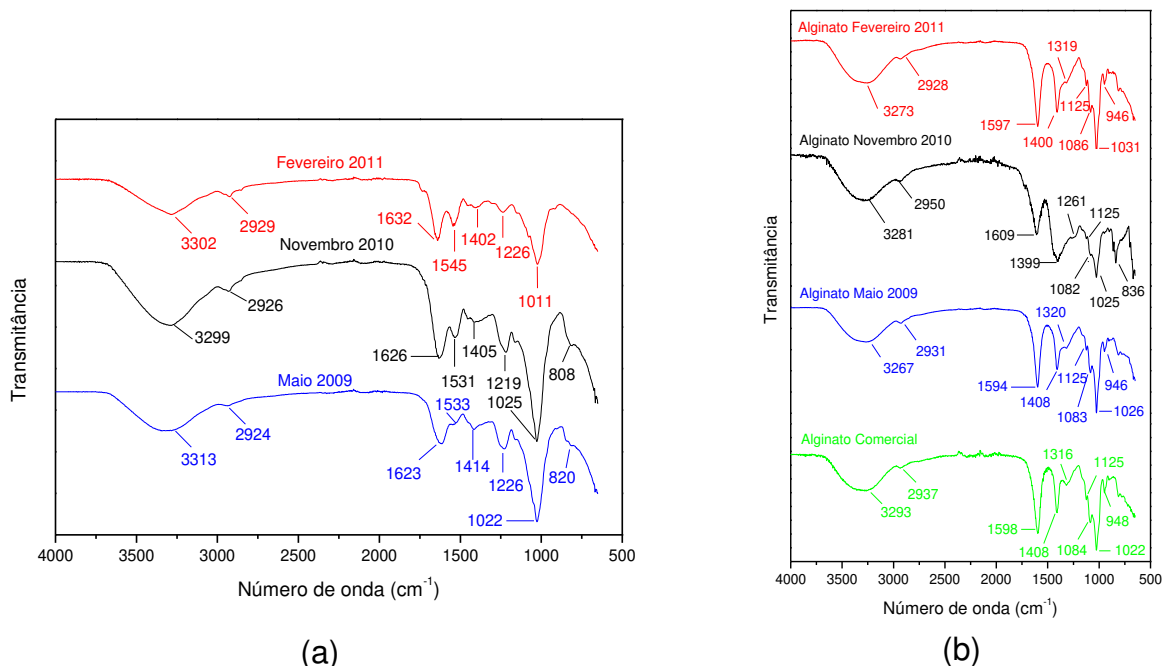


Figura 4.4 - Espectros de infravermelho das (a) algas e (b) alginatos de diferentes estações do ano.

Tabela 4.5 - Bandas e ligações para os espectros de infravermelho das algas e alginatos de diferentes estações do ano.

Banda	<i>Sargassum filipendula</i>			Alginato de sódio			
	05/2009	11/2010	02/2011	05/2009	11/2010	02/2011	comercial
Estiramento O–H	3313	3299	3302	3267	3281	3273	3359
Estiramento C–H	2924	2926	2929	2931	2950	2928	2937
Estiramento assimétrico carboxílate O-C-O	1623	1626	1632	1594	1609	1597	1603
Estiramento –NH	1533	1531	1545	-	-	-	-
Deformação angular C-OH e estiramento O-C-O (grupo carboxílico)	1414	1405	1402	1408	1399	1400	1426
Deformação angular (CCH) e(OCH)	-	-	-	-	-	1261	1316
Estiramento –SO ₃	1226	1219	1226	-	-	-	-
Anel (OCO)	-			1083	1082	1086	1083
Estiramento C-O e C-C do anel piranose (monossacarídeos sob a forma do anel pirano)	1022	1025	1011	1026	1025	1031	1011
Estiramento CO ácidos urônicos	-	-	-	946	-	946	937
Estiramento S=O	820	808	-	-	-	-	-
Deformação angular (CH) α-anomérico	-	-	-	-	836	-	-

4.3 ESPECIAÇÃO METÁLICA DO CROMO EM SOLUÇÃO AQUOSA

O cromo trivalente é encontrado em formas catiônicas em solução aquosa (Cr^{3+} e CrOH^{2+}) enquanto o cromo hexavalente ocorre como espécies aniônicas, tais como $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e HCrO_4^- . Portanto, alterações no pH têm efeitos significativamente diferentes na ligação das espécies de cromo com o bioadsorvente (MURPHY; HUGHES; MCLOUGHLIN, 2008). A porcentagem das espécies de cromo em solução em função do pH está ilustrada na Figura 4.5 para a concentração de metal de 1 mmol/L.

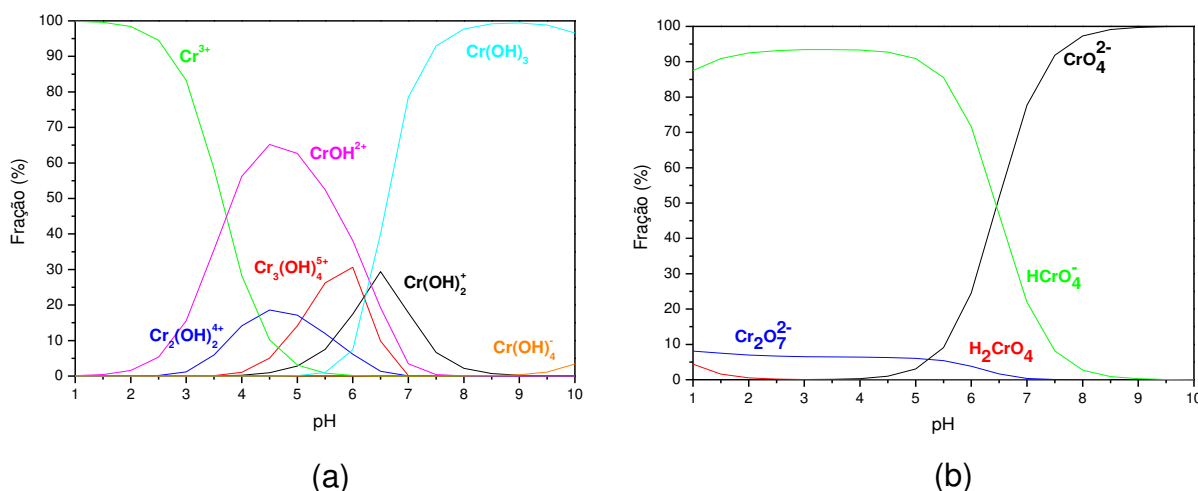


Figura 4.5 - Diagramas de especiação do (a) Cr(III) e (b) Cr(VI) em solução aquosa, obtidos pelo software VMINTEQ 3.0.

Para a *Sargassum filipendula* acidificada, a adsorção do cromo trivalente foi testada em diferentes pHs, conforme mostrado na Figura 4.6. A adsorção aumenta gradativamente com o aumento do pH, sendo significativamente baixa a $\text{pH} = 2$, comportamento similar ao observado por Yun et al. (2001). Em valores de $\text{pH} < 3$ ocorre a concorrência com íons H^+ em solução por sítios da biomassa resultando na diminuição da adsorção do Cr(III). Neste trabalho, o $\text{pH} = 3$ foi escolhido, pois apresentou uma capacidade de adsorção máxima, obtida pelo ajuste de Langmuir ($q_{\text{máx}} = 0,657 \text{ mmol/g}$) relativamente próxima ao $q_{\text{máx}}$ dado para $\text{pH} = 4$ ($0,769 \text{ mmol/g}$). Além disso, de acordo com o diagrama de especiação do cromo trivalente na faixa de concentração deste estudo (Figura 4.5(a)), a $\text{pH} = 3$ a maior parte dos íons estão na

forma trivalente (Cr^{3+}) ou no produto de sua primeira hidrólise (CrOH^{2+}) que é altamente adsorvido (LEYVA-RAMOS et al., 1995). Trabalhando em $\text{pH} = 3$ evita-se a interferência da precipitação do cromo na forma $\text{Cr}(\text{OH})_3$, tendo em vista que durante o processo de bioadsorção pode ocorrer o aumento do pH para baixas concentrações, decorrente da interação dos bioadsorventes com a solução do metal (comportamento verificado, no item acidificação da alga e resíduo, Tabela 4.1).

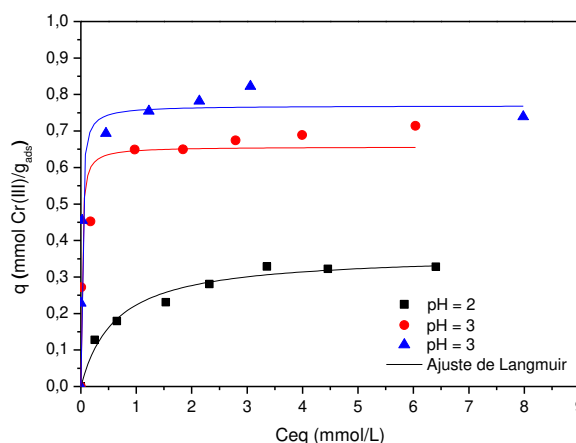


Figura 4.6 - Isoterma da *Sargassum filipendula* a 20 °C para o cromo trivalente a diferentes valores de pH.

Para cromo hexavalente o $\text{pH} = 2$ foi escolhido com base em estudos como o de Murphy, Hughea e McLoughlin (2008), onde diferentes espécies de alga marrom, na faixa de pH de 1,5 a 6, tiveram a capacidade de adsorção do $\text{Cr}(\text{VI})$ avaliada, e no $\text{pH} = 2$ obtiveram-se maiores valores. Aksu, Ertugrul e Dönmez (2009) também indicaram o $\text{pH} = 2$ como responsável pela maior adsorção de $\text{Cr}(\text{VI})$, independentemente da concentração de metal. Como se observa no diagrama da Figura 4.5(b), a $\text{pH} = 2$ o cromo está nas formas hidrogênio cromato (HCrO_4^-) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

4.4 CINÉTICAS DE BIOADSORÇÃO DO CROMO NOS DIFERENTES BIOADSORVENTES

A Figura 4.7 apresenta as cinéticas de bioadsorção em sistema estático para o cromo trivalente (a), a partir de solução de nitrato de cromo (III), e para cromo total (b)

de solução de dicromato de potássio, para os quatro diferentes bioadsorventes estudados: *Sargassum filipendula*, alginato extraído, alginato comercial e resíduo da extração.

Observa-se uma cinética de bioadsorção mais rápida dos bioadsorventes com o cromo trivalente quando comparada com o cromo total, o equilíbrio foi atingido em uma hora para alga, para o resíduo e para o alginato extraído e em 7 horas para o alginato comercial. Por outro lado, na cinética de bioadsorção do cromo total a alga, assim como o resíduo, atingem o equilíbrio somente após 24 horas de contato. Os alginatos, extraído da alga e comercial, apresentam baixa interação com o cromo hexavalente. Yang e Chen (2008) trabalhando com *Sargassum* sp. coletada em Singapura obtiveram tempos de equilíbrio de 20 horas em suas cinéticas de adsorção de cromo hexavalente e atribuem esse maior tempo de equilíbrio em relação a bioadsorção de cátions pela *Sargassum* devido à redução do Cr(VI) pelo bioadsorvente, que controla o processo de bioadsorção.

Avaliando o comportamento dos cromos (III) e (VI) separadamente para as cinéticas obtidas a partir do dicromato de potássio, Figura 4.7 (c) a (f), verifica-se a redução do cromo (VI) para a alga e o resíduo. Com o tempo, a concentração de Cr(VI) vai diminuindo, até aproximar-se de zero enquanto a concentração de Cr(III) aumenta. No equilíbrio, todo o cromo presente em solução é encontrado na forma trivalente. Esse comportamento foi observado por diversos autores que estudaram a adsorção de cromo hexavalente em diferentes bioadsorventes (MURPHY et al., 2009; MIRETZKY; CIRELLI, 2010). Park et al. (2007) têm descrito este mecanismo de remoção como uma adsorção acoplada a redução. Para os alginatos o cromo hexavalente se mantém estável durante toda a cinética, não ocorrendo reação de redução e uma baixa adsorção, possivelmente relacionada a interações eletrostáticas. A quantidade de cromo trivalente medida está dentro do erro de 3% da concentração, relacionado a leitura do cromo hexavalente com 1,5 difenilcarbazida.

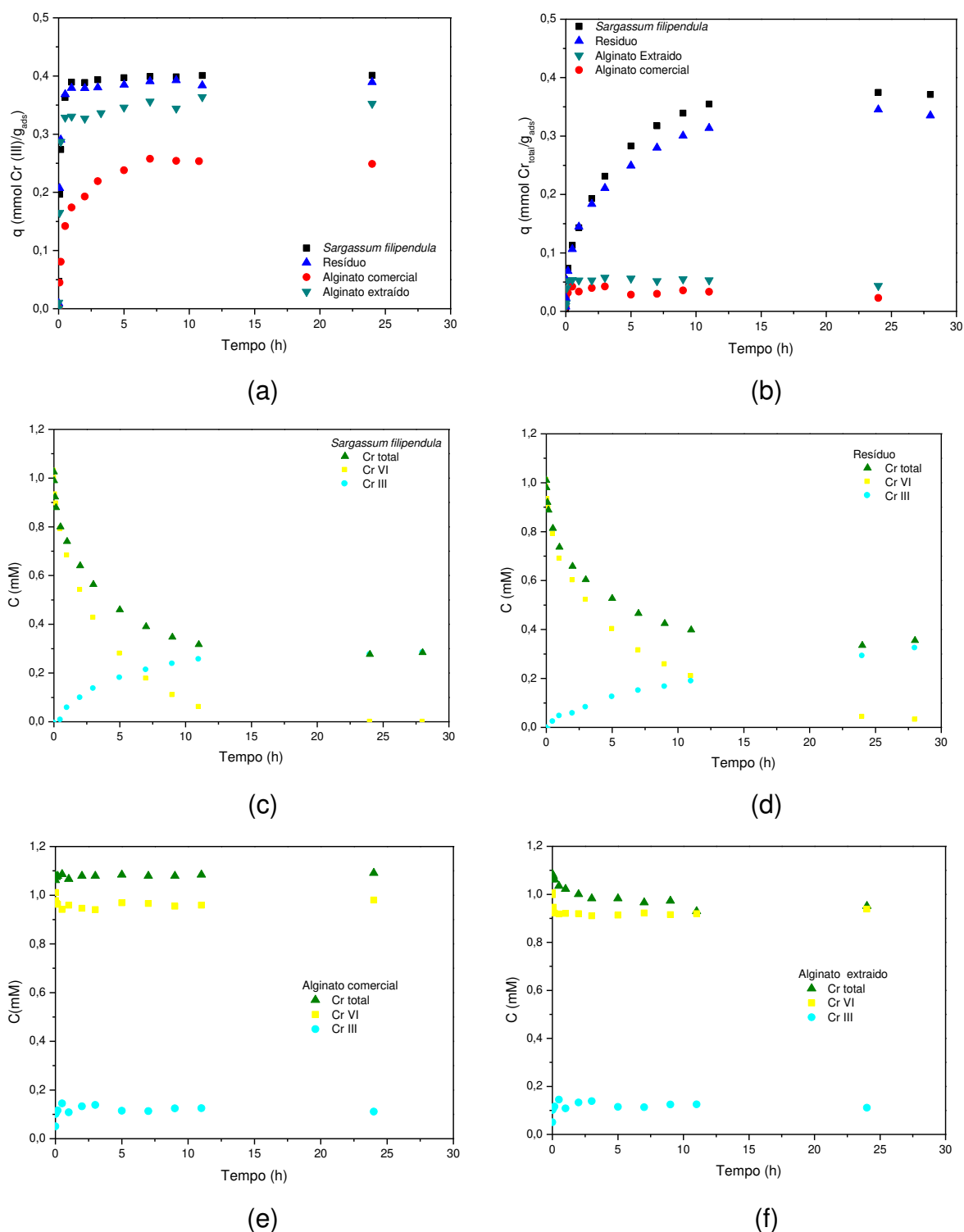


Figura 4.7 - Cinéticas de bioadsorção cromo (a) trivalente e (b) total para os diferentes bioadsorventes estudados. Comportamento das diferentes espécies de cromo (c) alga *Sargassum filipendula*, (d) resíduo da extração do alginato, (e) alginato comercial e (f) alginato extraído.

A Tabela 4.6 e a Figura 4.8 mostram os parâmetros e as curvas dos ajustes de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para os diferentes bioadsorventes e espécies de cromo.

A adsorção em *Sargassum filipendula* e em resíduo apresentaram um ajuste pseudossegunda ordem melhor para o cromo total e um melhor ajuste de pseudoprimeira ordem para o cromo trivalente, assim como o alginato extraído. Por outro lado o alginato comercial apresenta um melhor ajuste ao modelo pseudossegunda ordem para o cromo trivalente. Devido à proximidade entre os parâmetros dos modelos, no APÊNDICE I encontram-se os gráficos das capacidades de adsorção preditas (q_{pred}) para cada um dos modelos *versus* as capacidades de adsorção obtidas experimentalmente no estudo cinético (q_{exp}). Esses gráficos auxiliaram na definição do modelo que melhor se adequou aos dados.

Tabela 4.6 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem. T = 20 °C; $C_0 = 1$ mmol/L; m = 1 g; V = 500 mL; pH_{Cr total} = 2; pH_{Cr(III)} = 3.

Cr total ($K_2Cr_2O_7$)						
Bioadsorvente	Pseudo-1 ordem			Pseudo-2 ordem		
	q (mmol/g)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	q (mmol/g)	k_2 (g/mmol.min)	R ²
<i>Sargassum filipendula</i>	0,355	0,409	0,962	0,396	1,455	0,981
Resíduo	0,308	0,427	0,952	0,345	1,733	0,981
Cr trivalente ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)						
Bioadsorvente	Pseudo-1 ordem			Pseudo-2 ordem		
	q (mmol/g)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	q (mmol/g)	k_2 (g/mmol.min)	R ²
<i>Sargassum filipendula</i>	0,394	7,513	0,996	0,407	28,591	0,996
Resíduo	0,384	8,354	0,991	0,398	31,760	0,979
Alginato extraído	0,344	8,555	0,982	0,357	35,105	0,967
Alginato comercial	0,240	1,565	0,968	0,259	8,668	0,992

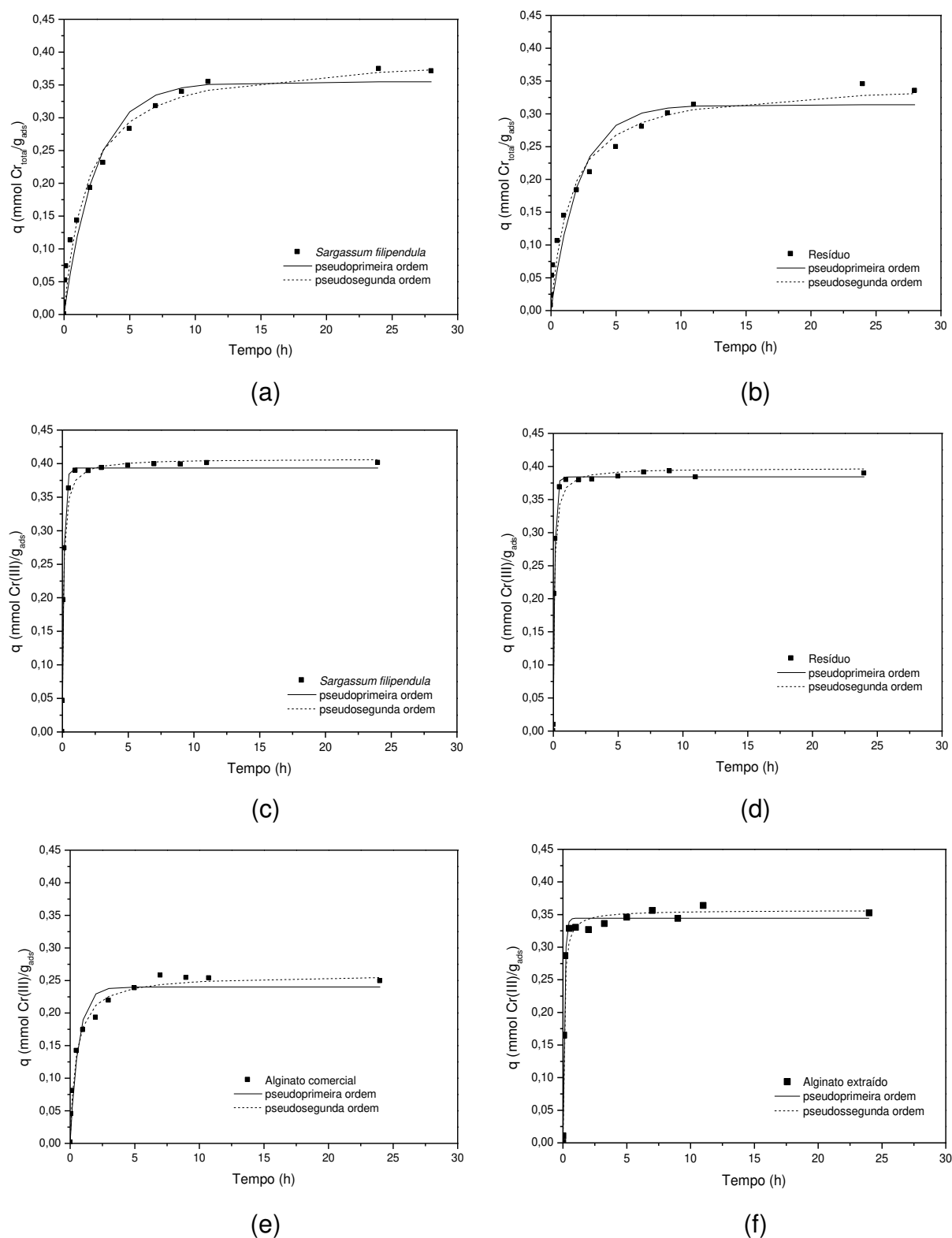


Figura 4.8 - Ajustes pelos modelos de pseudoprimera ordem e pseudosegunda ordem para (a) e (b) cromo hexavalente e de (c) a (f) cromo trivalente.

A forma das curvas de cinética do cromo total é bastante diferente da forma das curvas obtidas para o cromo trivalente, nas quais se verifica a interação mais rápida do adsorvente com adsorbato, confirmada pelas maiores constantes de taxa de adsorção dos modelos (k_1 e k_2) para esta espécie de cromo. Além disso, para o cromo total se tem a redução do Cr(VI) a Cr(III) seguida da adsorção, visualizado quando cada uma das espécies de cromo em solução foi medida. Um melhor ajuste pseudossegunda ordem é esperado para a adsorção do cromo hexavalente, pois este modelo envolve uma etapa de quimissorção controlando o processo (BERMÚDEZ et al., 2012). O modelo pseudossegunda ordem também ajustou mais adequadamente aos dados experimentais de bioadsorção do cromo hexavalente usando as algas marinhas *L. japonica* e *P. yezoensis* Ueda estudadas por Wang et al. (2008) e usando a alga *Hydrilla verticillata* avaliada por Baral et al. (2009).

Os gráficos de q versus $t^{1/2}$ para ajuste do modelo difusão intrapartícula, Figura 4.9, tiveram suas retas construídas a partir do modelo estatístico de regressão linear parcial proposto por Malash e El-Khaiary (2010), reduzindo a subjetividade da análise, pois os pontos de separação para cada etapa linear de adsorção são obtidos através da minimização da soma dos desvios quadrados. As curvas apresentam mais de uma etapa linear característica de um processo de adsorção limitado por dois ou mais estágios (CHEN; WU; CHONG, 2003). Para o cromo total, observa-se uma adsorção em três etapas para a *Sargassum filipendula* e para o resíduo: um primeiro estágio linear passando pela origem, representando a difusão externa que ocorre de forma instantânea; o estágio de difusão intrapartícula (cujos dados do ajuste linear estão apresentados na Tabela 4.7) com adsorção gradual no interior da partícula, nesta etapa o modelo pode apresentar o termo c , o qual fornece uma aproximação do valor da camada limite, sendo que um maior valor da interceptação do eixo y (dada pelo valor de c) representa uma maior resistência à transferência de massa externa. A última etapa corresponde ao equilíbrio com a diminuição da difusão no interior da partícula devido às baixas concentrações do adsorbato na solução. Os valores de k e c foram determinados na região de adsorção de 15 a 477 minutos para a *Sargassum filipendula* e na região de 49 a 506 minutos para o resíduo, correspondentes a etapa de resistência a difusão intrapartícula.

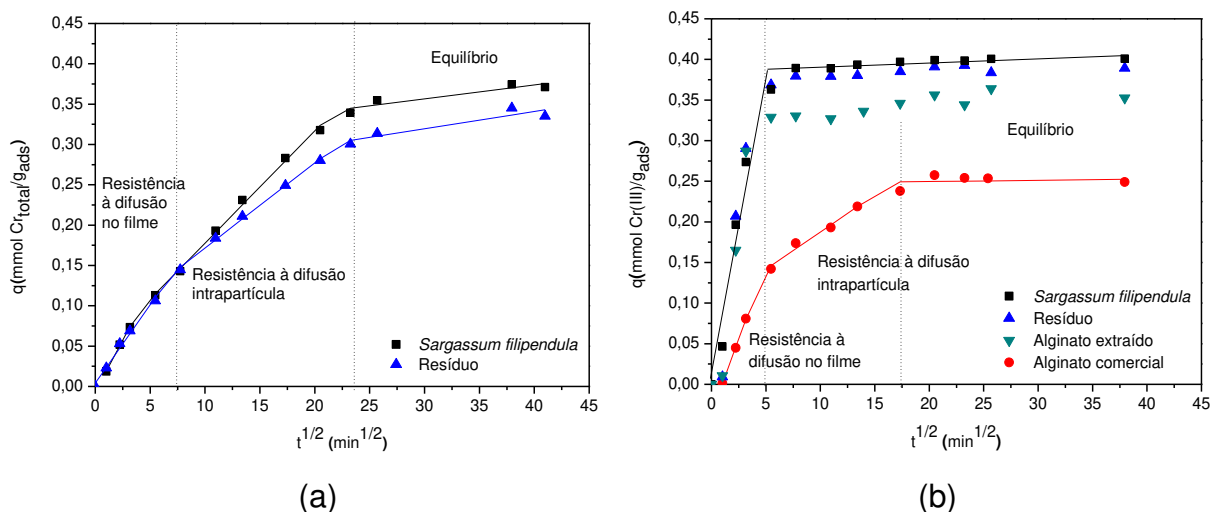


Figura 4.9 - Ajuste do modelo difusão intrapartícula: (a) cinéticas com cromo total (dicromato de potássio) (b) cinéticas com cromo trivalente (nitrato de cromo III).

O alginato comercial apresenta as três etapas para a adsorção do cromo trivalente, com coeficiente de determinação elevado, indicando que a etapa de difusão intrapartícula é limitante do processo de bioadsorção de cromo para esse adsorvente. Os valores de k e c para o alginato comercial foram determinados na região de adsorção de 23 a 280 minutos, Tabela 4.7. Para a *Sargassum filipendula*, o resíduo e o alginato extraído em contato com o cromo trivalente, não se observa a etapa correspondente de difusão no interior do adsorvente, indicando o envolvimento de outro tipo de mecanismo para adsorção do cromo trivalente nestes adsorventes.

Tabela 4.7 - Parâmetros do modelo difusão intrapartícula para os adsorventes que apresentam essa etapa.

Bioadsorvente	Cr total ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)		
	k_i ($\text{mmol/g} \cdot \text{min}^{1/2}$)	c (mmol/g)	R^2
<i>Sargassum filipendula</i>	0,014	0,039	0,997
Resíduo	0,066	0,010	0,997
	Cr trivalente ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)		
	k_i ($\text{mmol/g} \cdot \text{min}^{1/2}$)	c (mmol/g)	R^2
Alginato comercial	0,009	0,096	0,976

4.5 ISOTERMAS DE BIOADSORÇÃO

A Figura 4.10 apresenta os dados de equilíbrio para os adsorventes estudados em contato com cromo total ou cromo trivalente em diferentes temperaturas.

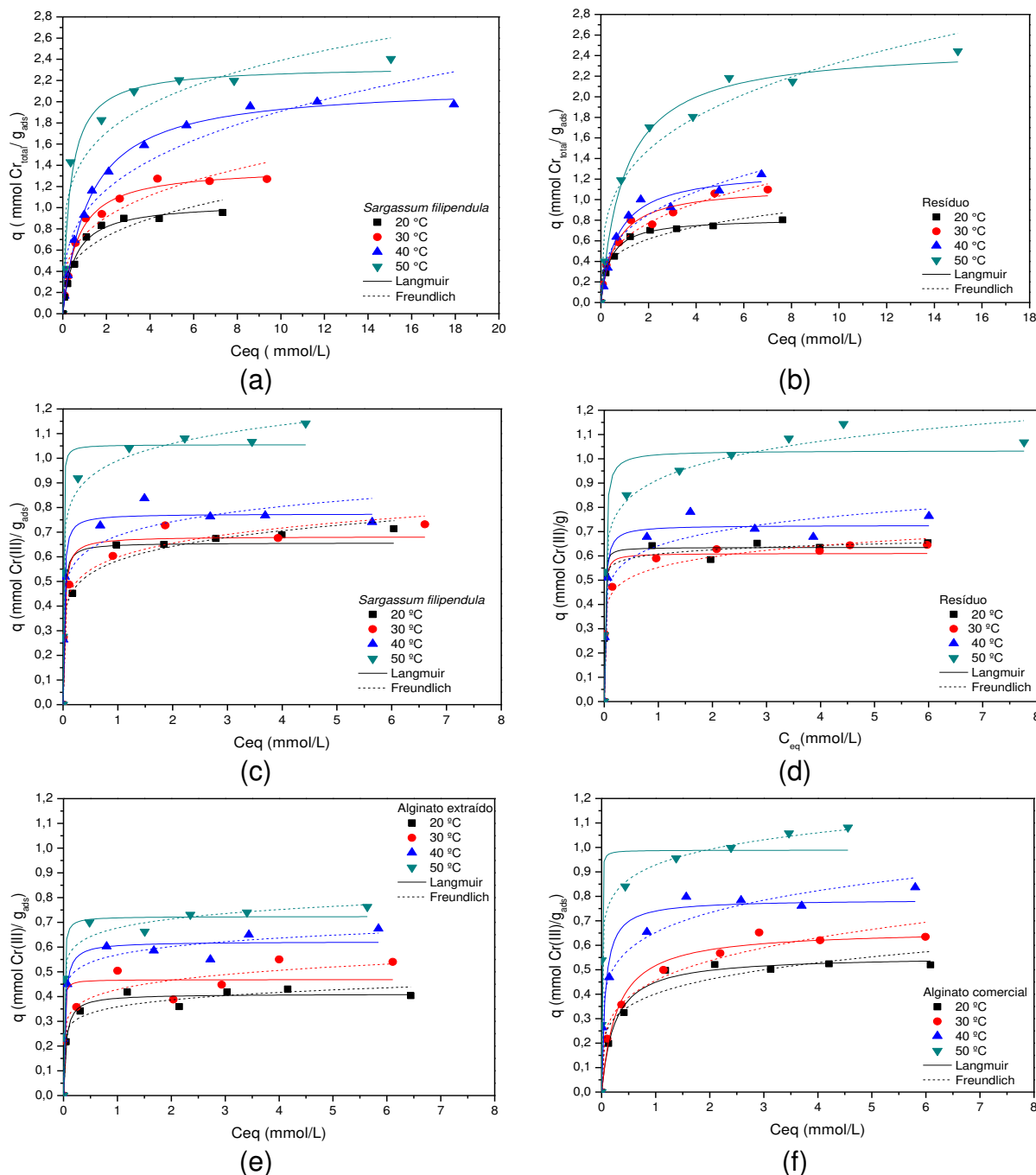


Figura 4.10 - Isotermas em diferentes temperaturas para o cromo hexavalente: (a) *Sargassum filipendula*, (b) resíduo, para o cromo trivalente: (c) *Sargassum filipendula*, (d) resíduo e (e) alginato extraído e (f) alginato comercial.

Os parâmetros do ajuste de Langmuir estão sumarizados na Tabela 4.8. Avaliando os parâmetros obtidos verifica-se uma maior capacidade de adsorção do cromo total em comparação com o trivalente. As capacidades máximas de adsorção do resíduo são próximas as obtidas pela alga e superiores ao alginato, tanto o alginato extraído quanto o comercial, fato que encoraja seu uso como adsorvente, tendo em vista o reaproveitamento de um resíduo, pois o alginato pode ser extraído da alga e vendido para indústrias como a farmacêutica e a alimentícia. Capacidades máximas superiores para o alginato comercial em comparação com o alginato extraído são esperadas, tendo em vista suas razões M/G (Tabela 4.3), com maior quantidade de grupos G para o alginato comercial e consequentemente maior contribuição para remoção do cromo trivalente através da troca de íons cálcio, da estrutura caixa de ovos, pelo Cr(III).

Para todos os adsorventes em ambos os metais estudados, as capacidades máximas dadas pelo ajuste de Langmuir aumentam com o aumento da temperatura. Este comportamento foi contrário para a isoterma de 30 °C referente à remoção de cromo trivalente pelo resíduo da extração, Figura 4.10(d), isso porque para esta pequena diferença de temperatura não há grande influência na capacidade de adsorção, de forma que os pontos experimentais são muito próximos e para algumas concentrações até mesmo coincidentes, as isotermas em maiores temperaturas confirmam o aumento da capacidade com o aumento da temperatura. De acordo com a definição de McCabe, Smith e Harriott (1993) as isotermas são do tipo favorável, pois $0 < R_L < 1$.

Tabela 4.8 - Parâmetros do ajuste Langmuir.

Cr total ($K_2Cr_2O_7$)					
Bioadsorvente	Temperatura (°C)	$q_{m\acute{a}x}$ (mmol/g)	b (L/mmol)	R^2	R_L
<i>Sargassum filipendula</i>	20	1,046	1,799	0,992	0,057
	30	1,381	1,521	0,992	0,052
	40	2,161	0,824	0,997	0,052
	50	2,336	3,032	0,977	0,016
Resíduo	20	0,819	2,604	0,988	0,040
	30	1,131	1,579	0,967	0,064
	40	1,296	1,428	0,975	0,053
	50	2,493	1,007	0,988	0,048
Cr trivalente ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)					
Bioadsorvente	Temperatura (°C)	$q_{m\acute{a}x}$ (mmol/g)	b (L/mmol)	R^2	R_L
<i>Sargassum filipendula</i>	20	0,657	60,051	0,926	$22,230 \cdot 10^{-4}$
	30	0,682	41,179	0,953	$29,987 \cdot 10^{-4}$
	40	0,774	61,643	0,987	$22,701 \cdot 10^{-4}$
	50	1,055	251,397	0,911	$4,008 \cdot 10^{-4}$
Resíduo	20	0,635	166,154	0,793	$8,046 \cdot 10^{-4}$
	30	0,611	106,454	0,957	$11,621 \cdot 10^{-4}$
	40	0,726	53,211	0,976	$25,051 \cdot 10^{-4}$
	50	1,034	58,998	0,898	$17,055 \cdot 10^{-4}$
Alginato comercial	20	0,557	4,170	0,987	0,031
	30	0,664	3,522	0,983	0,034
	40	0,787	15,539	0,939	0,009
	50	0,989	439,166	0,887	$2,295 \cdot 10^{-4}$
Alginato extraído	20	0,411	22,140	0,974	0,006
	30	0,469	162,609	0,857	0,001
	40	0,622	35,903	0,815	0,004
	50	0,724	120,999	0,968	0,001

Diversos grupos de pesquisa têm testado diferentes espécies de algas marrons para bioadsorção de cromo trivalente e total e esferas de alginato na bioadsorção do cromo trivalente. A Tabela 4.9 mostra algumas das capacidades máximas obtidas por outros autores, variando de 0,673 a 1,277 mmol/g para o cromo total e de 0,411 a 1,442 mmol/g para o cromo trivalente. Para o cromo trivalente a influência do pH é marcante, observando-se maiores capacidades de adsorção em função do maior pH de trabalho. Os resultados deste trabalho situam-se entre os valores encontrados pelos demais autores, mostrando o potencial da alga brasileira e seus derivados, em especial o resíduo, como bioadsorvente. Este fato é mais evidente quando as capacidades máximas de adsorção obtidas neste estudo são comparadas com outros adsorventes alternativos como mostrado na Tabela 4.10.

A Tabela 4.11 apresenta os parâmetros da isoterma de Freundlich, a qual considera que os sítios ativos mais fortes são inicialmente ocupados e a força das ligações vai diminuindo a medida que os demais sítios são ocupados. Os ajustes estão representados pela linha pontilhada na Figura 4.10.

Para todos os adsorventes e metais estudados a intensidade de remoção é favorável ($n < 1$). Maiores valores para o parâmetro k é indicativo de maior capacidade de adsorção, mas não está relacionado a capacidade máxima de adsorção, como dada pelo ajuste de Langmuir, uma vez que o ajuste de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente.

Tabela 4.9- Capacidades máximas de adsorção do Cr(VI) e Cr(III) em algas marinhas marrons e de Cr(III) em alginato.

	Bioadsorvente	q _{máx}	Condições	Origem	Referência
Cr total	<i>Sargassum siliculosum</i>	1,277	Protonada; pH 2,1-2,8; 30 °C	Filipinas	Cabatingan et al. (2001)
	<i>Sargassum wightii</i>	0,673	Protonada; pH 3,5-3,8; 25 °C	Índia	Aravindhana et al. (2004)
	<i>Fucus vesiculosus</i>	0,820	pH 2; 21 °C	Irlanda	Murphy et al. (2008)
	<i>Fucus spiralis</i>	0,680			
	<i>L. japonica</i>	1,140	pH 1; 30 °C	China	Wang et al. (2008)
	<i>Sargassum</i> sp.	1,123	Formaldeído 0,2%; pH 2	Singapura	Yang e Chen (2008)
	<i>Sargassum filipendula</i>	1,046	Protonado; pH 2; 20 °C	Brasil	Este estudo
	Resíduo	0,819			
Cr(III)	<i>Sargassum</i> sp.	0,769	Protonada; pH 4	Estados Unidos	Kratochvil et al. (1998)
	<i>Ecklonia</i> sp.	0,656	Protonada; pH 4	Korea	Yun et al. (2001)
	Alginato	1,442	Esferas 2% protonada; pH 5; 25 °C	-	Ibáñez e Umetsu (2002)
	<i>Fucus vesiculosus</i>	1,210	pH 4,5; 21°C	Irlanda	Murphy et al. (2008)
	<i>Fucus spiralis</i>	1,170			
	<i>M. pyrifera</i>	0,770	CaCl ₂ 0,2 mol/L à pH 5; pH 4	Argentina	Cazón et al. (2012)
	<i>U. pinnatifida</i>	0,740			
	<i>Laminaria digitata</i>	0,788	Protonada; pH 4; 25 °C	Portugal	Dittert et al. (2012)
	<i>Sargassum filipendula</i>	0,657	Protonado; pH 3; 20 °C	Brasil	Este estudo
	Resíduo	0,635			
	Alginato comercial <i>Protanal LF 200 S</i>	0,557	Esferas 2%; pH 3; 20 °C	-	
	Alginato extraído	0,411		Brasil	

Tabela 4.10 - Comparação entre capacidades máximas de adsorção de Cr(VI) e Cr(III) em diferentes adsorventes.

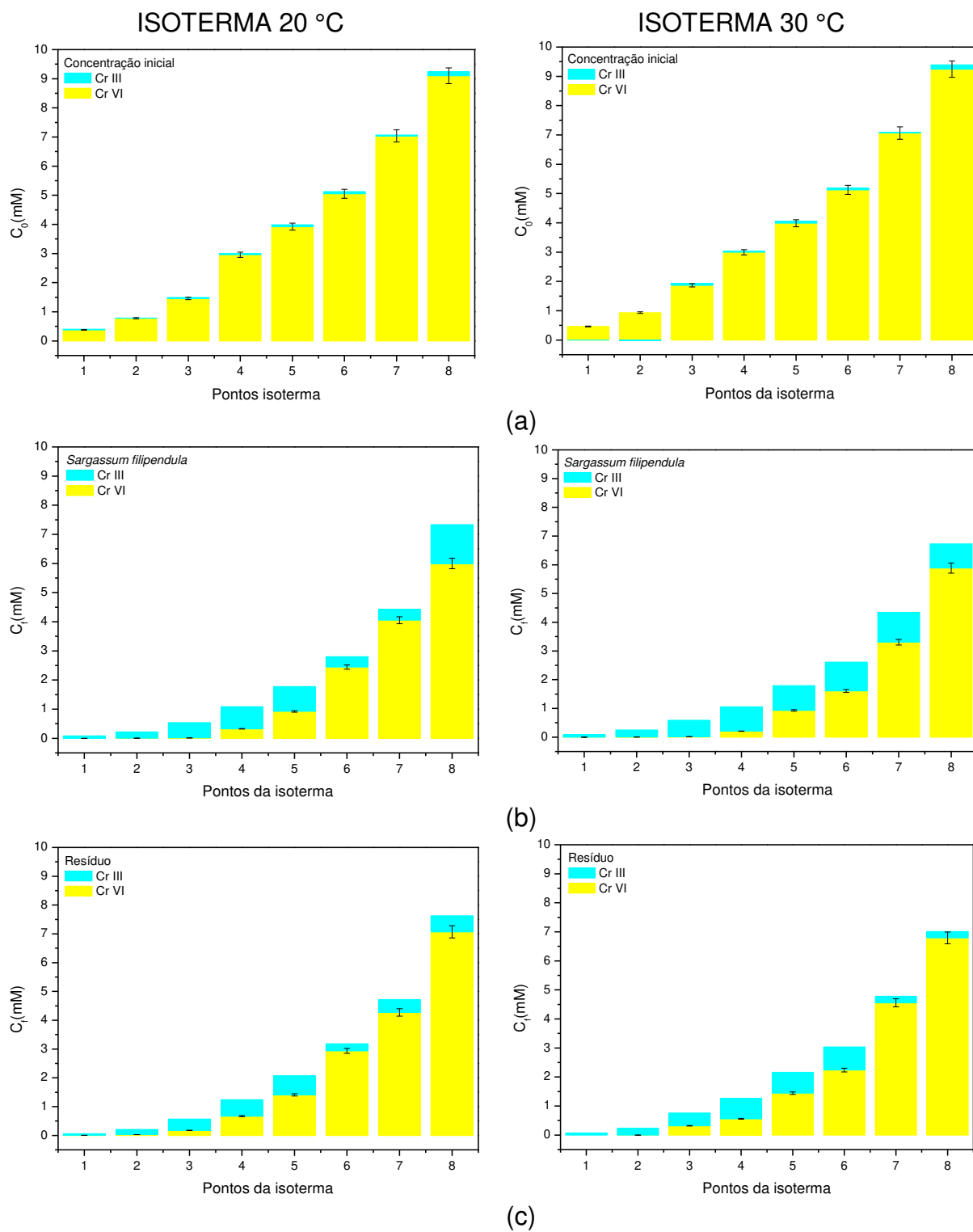
	Bioadsorvente	q _{máx}	Condições	Referência
Cr total	Turfa	0,590	pH 2; 25 °C	Dean e Tobin (1999)
	Lama vermelha	0,437	pH 2; 30 °C	Gupta et al. (2001)
	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	0,627	pH 1; 25 °C	Özer e Özer (2003)
	Pó de café	0,750	pH 4	Prabhakaran et al. (2009)
	Pó de chá	0,863		
	<i>Sargassum filipendula</i>	1,046	Protonado; pH 2; 20 °C	Este estudo
	Resíduo	0,819		
Cr(III)	Turfa	0,269	pH 4; 25 °C	Dean e Tobin (1999)
	Lodo do tratamento de efluentes da fabricação de vinho	0,202	pH 4; 20 °C	Li et al. (2004)
	Flores de <i>Atriplex canescens</i>	0,519	pH 5	Sawalha et al. (2005)
	Resíduo de cenoura	0,867	pH 4,5; 25 °C	Nasernejad et al. (2005)
	Fibra de coco	0,222	pH 3,3 27 °C	Parab et al. (2006)
	Bagasso de Agave	0,552	pH 4; 25 °C	Bernardo et al. (2009)
	<i>Sargassum filipendula</i>	0,657	Protonado; pH 3; 20 °C	Este estudo
	Resíduo	0,635		
	Alginato comercial <i>Protanal LF 200 S</i>	0,557	Esferas 2%; pH 3; 20 °C	
	Alginato extraído	0,411		

Tabela 4.11 - Parâmetros do ajuste de Freundlich.

Cr total ($K_2Cr_2O_7$)				
Bioadsorvente	Temperatura (°C)	k (mmol/g)	n	R ²
<i>Sargassum filipendula</i>	20	0,593	0,297	0,913
	30	0,745	0,291	0,923
	40	0,947	0,304	0,932
	50	1,478	0,209	0,908
Resíduo	20	0,516	0,257	0,948
	30	0,619	0,320	0,969
	40	0,678	0,334	0,919
	50	1,220	0,282	0,948
Cr trivalente ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)				
Bioadsorvente	Temperatura (°C)	K (mmol/g)	n	R ²
<i>Sargassum filipendula</i>	20	0,584	0,136	0,982
	30	0,599	0,130	0,962
	40	0,685	0,115	0,907
	50	0,990	0,098	0,925
Resíduo	20	0,607	0,041	0,792
	30	0,552	0,109	0,982
	40	0,642	0,119	0,929
	50	0,915	0,115	0,923
Alginato comercial	20	0,401	0,199	0,923
	30	0,456	0,234	0,964
	40	0,653	0,167	0,970
	50	0,928	0,095	0,922
Alginato extraído	20	0,358	0,109	0,943
	30	0,428	0,120	0,926
	40	0,569	0,081	0,968
	50	0,677	0,075	0,869

No estudo da adsorção de cromo total com solução sintética de dicromato de potássio, foram medidas as diferentes espécies de cromo em solução. A Figura 4.11 mostra a concentração final para cada ponto da isoterma com as respectivas quantidades de cada espécie de cromo (III e VI). O erro na medida do cromo hexavalente pelo espectrofotômetro UV está indicado pela barra de erros. A quantidade de cada espécie de cromo também foi determinada para as concentrações iniciais de cada um dos pontos das isotermas. Como se observa na Figura 4.11(a), isoterma a 20 °C, o cromo inicialmente em solução está na forma hexavalente, a pequena quantidade de cromo trivalente observada no gráfico corresponde à faixa de erro da medida. Após a adsorção uma parte do cromo total que resta em solução está na forma trivalente, sendo que para baixas concentrações (inferiores a 1 mM) praticamente somente o cromo trivalente é encontrado em solução. Cui et al. (2011), avaliando a adsorção do cromo hexavalente em bioproduto da produção de cerveja modificado quimicamente, verificou que praticamente todo Cr(VI) foi reduzido a Cr(III) para concentrações iniciais menores que 100 mg/L (aproximadamente 0,5 mmol/L).

Durante as cinéticas de adsorção todo o Cr(VI) foi convertido em Cr(III), mas para os pontos das isotermas em maiores concentrações, apenas uma parte do cromo total que resta em solução foi convertida a cromo trivalente, portanto os bioadsorventes, alga e resíduo, apresentam um agente redutor que promove a redução do cromo hexavalente na superfície do adsorvente. Algas marrons como as da espécie *Sargassum* têm entre seus componentes polissacarídeos, carboidratos de baixa massa molecular e proteínas cujos potenciais de oxidação padrão são geralmente inferiores ao do cromato em condições ácidas. Além disso, essas algas podem conter traços de metais como Fe que podem ser oxidados pelo cromato (SIEGEL; SIEGEL, 1973; CLARK, 1960; SIVALINGAM, 1978). Cabatingan et al. (2001), estudando a *S. siliquosum*, comprovaram que a redução do Cr(VI) ocorre no bioadsorvente e não na fase líquida devido à lixiviação de algum composto da biomassa. A redução do Cr(VI) a Cr(III) ocorre depois que o Cr(VI) é adsorvido por plantas, bactérias, biomassa, fungos e casca de arroz sobre condições ácidas devido ao alto potencial redox (MIRETZKY; CIRELLI, 2010).



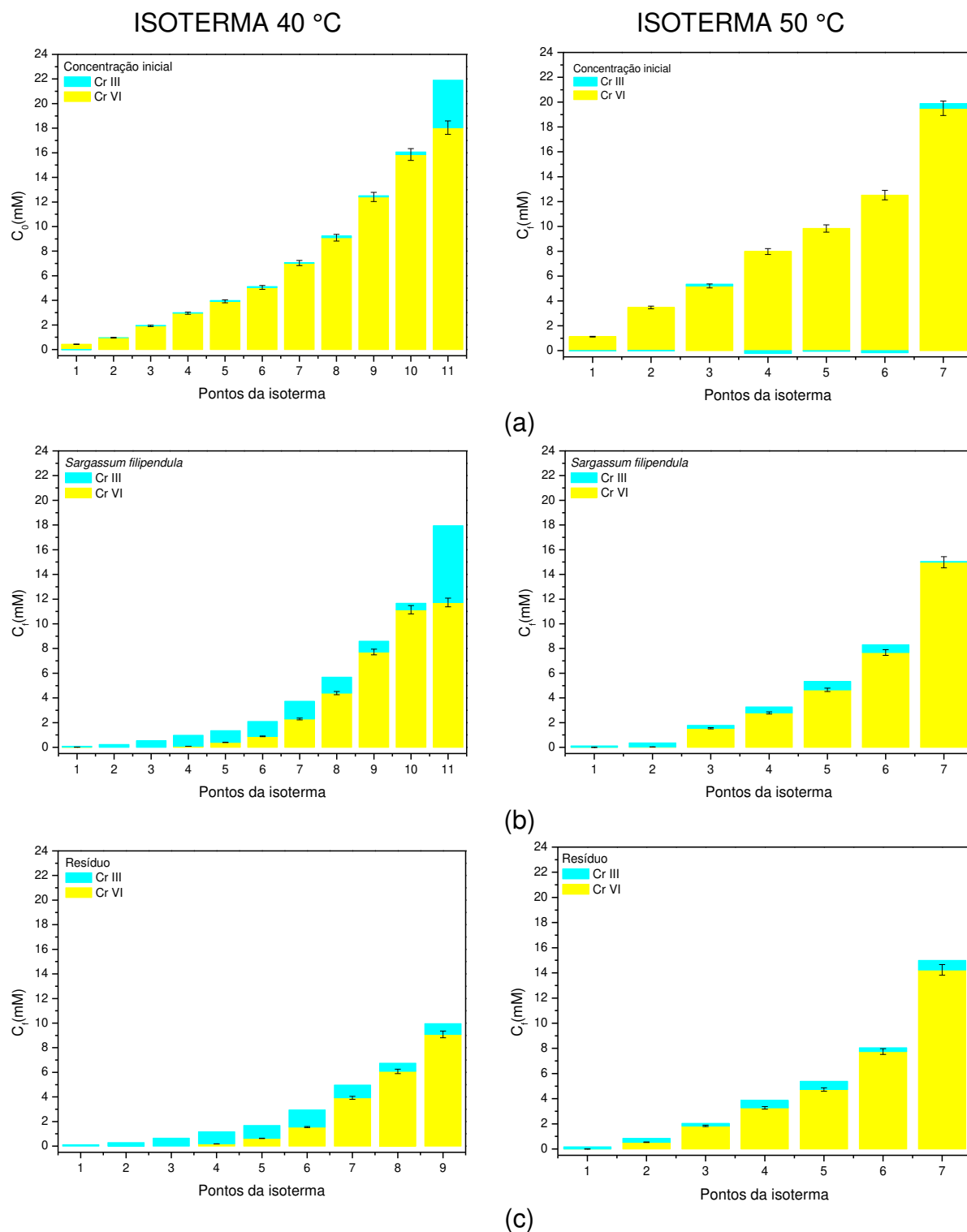


Figura 4.11 - Quantificação das espécies de cromo. (a) concentração inicial, (b) *Sargassum filipendula* e (c) resíduo.

A redução do Cr(VI) para Cr(III) durante a bioadsorção pela *Sargassum* pode reduzir os custos do tratamento de efluentes devido a redução do volume de lodo tóxico a ser disposto, tendo em vista que a alga funciona como um agente redutor do cromo, substituindo total ou parcialmente o uso de agentes redutores convencionais como SO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ e FeSO_4 .

A adsorção do cromo hexavalente envolve reações de oxi-redução devido a componentes presentes tanto na alga quanto no resíduo. Quando estudada a adsorção do cromo trivalente não foi observada a presença de cromo hexavalente em solução. Além disso, as capacidades máximas de adsorção foram muito próximas para alga e o resíduo o que sugere o envolvimento de outros grupos funcionais além dos grupos carboxílicos, reconhecidos como responsáveis pela adsorção de metais pesados em alginato, tendo em vista que no resíduo o alginato não está presente, ou está presente em baixa quantidade, para contribuir na remoção do cromo trivalente. Na tentativa de descobrir o grupo funcional responsável pela adsorção das diferentes formas de cromo na alga e no resíduo, a celulose, um dos componentes da parede celular da alga (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003) presente em grande quantidade na *Sargassum* (DODGE, 1973), foi testada como adsorvente para as diferentes espécies de cromo nas mesmas condições dos ensaios de equilíbrio a 20 °C. Como se observa na Figura 4.12, não ocorreu adsorção de cromo na celulose, excluindo-a como responsável pela remoção do cromo no resíduo. A celulose contém grupos hidroxila que estariam carregados somente em $\text{pH} > 10$, apresentando portanto pouca interação com íons metálicos em baixos valores de pH (BHATNAGAR et al., 2012).

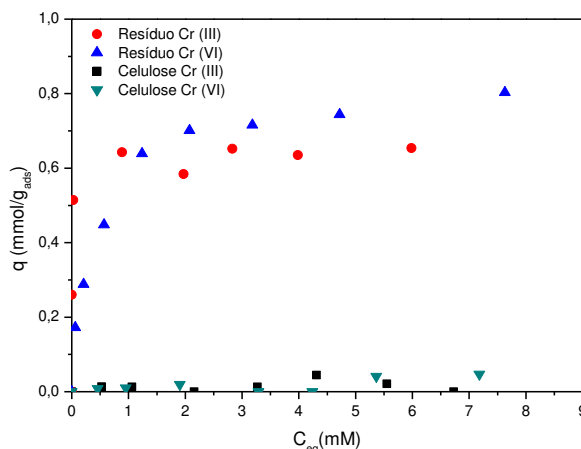


Figura 4.12 - Comparação entre as isotermas a 20°C para celulose e para o resíduo.

4.6 VARIAÇÃO DO pH COM A BIOADSORÇÃO

A bioadsorção do cromo total foi realizada em pH = 2 enquanto o cromo trivalente foi estudado no pH = 3, definidos de acordo com especiação metálica e trabalhos de outros autores. O pH também foi medido após a bioadsorção (pH_{eq}) a fim de auxiliar a compreensão dos mecanismos de bioadsorção. As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam a variação do pH da solução durante a bioadsorção como função da concentração inicial de metal ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{eq}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$), para o cromo total e trivalente, respectivamente, em cada um dos bioadsorventes estudados.

Para o cromo total, observou-se um aumento do ΔpH com a concentração, para todas as amostras. A redução do cromo é facilitada pelo baixo pH de trabalho e o fenômeno provoca um consumo de H⁺ da solução, levando ao aumento do pH. As Equações (4.1) e (4.2) mostram as reações de redução das espécies de cromo predominantes no pH de trabalho. López-García e colaboradores (2012) estudando a *Sargassum muticum* sugeriram a ocorrência da reação de redução dada pela Equação (4.2) devido a grande quantidade de prótons em solução.

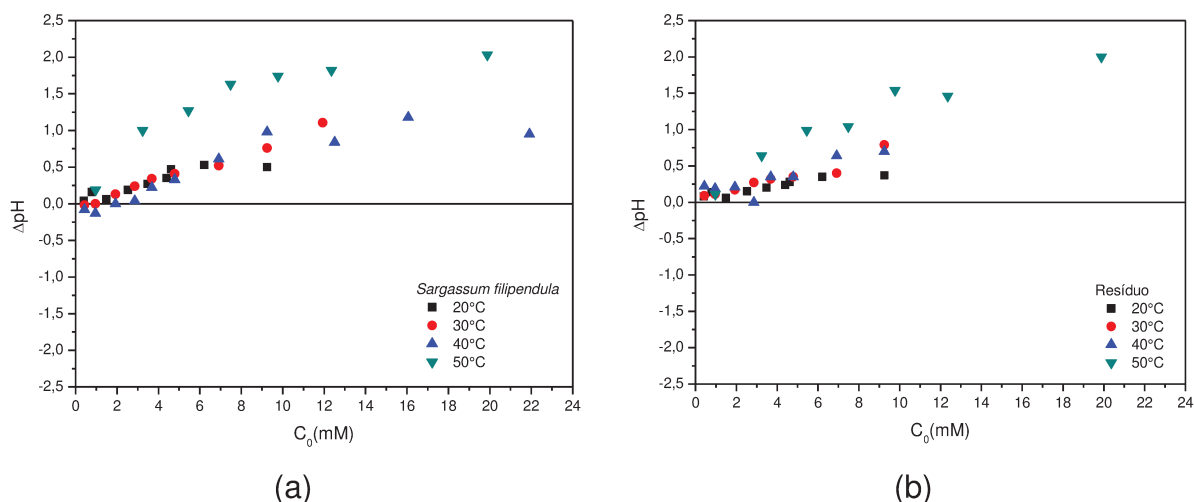


Figura 4.13 - Variação do pH para cada ponto das isotermas em diferentes temperaturas de cromo total. (a) *Sargassum filipendula* e (b) Resíduo.

Pela equação de Nernst o potencial redox do $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}$, espécie dominante no $\text{pH} = 2$, é calculado pela Equação (4.3) a qual indica o aumento do potencial redox $E(\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+})$ com a diminuição do pH e consequentemente a maior redução do Cr(VI) a Cr(III) .

$$E(\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}) = E^0(\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}) + 1,97 \times 10^{-2} \log(\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}) - 0,138 \text{ pH} \quad (4.3)$$

Sendo:

E^0 : potencial de oxi-redução padrão.

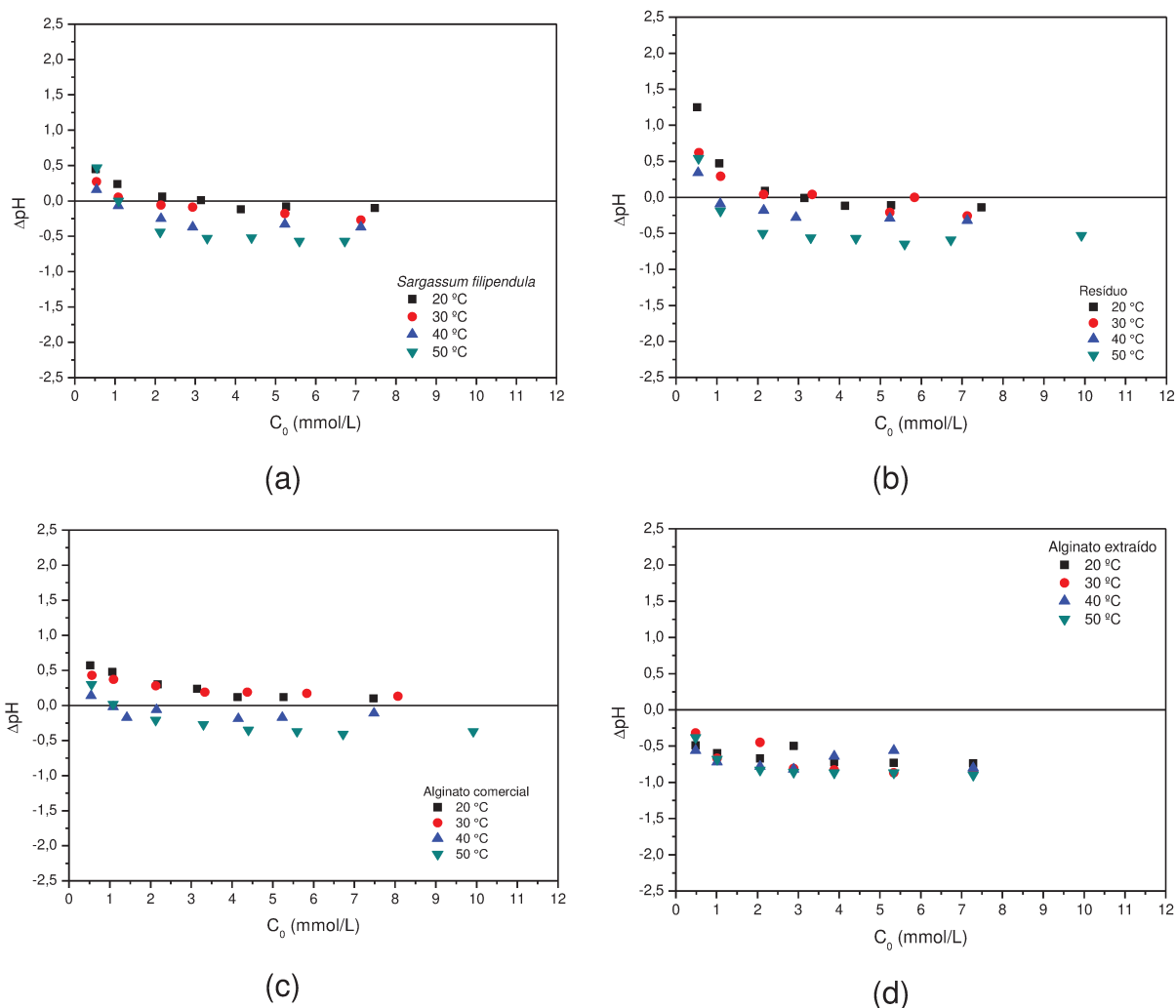


Figura 4.14 - Variação do pH para cada ponto das isotermas em diferentes temperaturas de cromo trivalente. (a) *Sargassum filipendula*, (b) Resíduo, (c) alginato comercial e (d) alginato extraído.

No cromo trivalente a variação do pH é menos significativa, com um aumento a baixas concentrações e subsequente diminuição e estabilização do ΔpH com o aumento da concentração de trabalho. Para as concentrações iniciais, antes da acidificação para o pH de trabalho, foram observados pH mais elevados a baixas concentrações de cromo trivalente na solução e a diminuição do pH com aumento da concentração de metal, ou seja, comportamento similar ao observado após adsorção.

4.7 ESTUDO TERMODINÂMICO

As isotermas a diferentes temperaturas mostraram que a adsorção do cromo é favorecida pelo aumento da temperatura. A curva dada pela Equação (2.10), do logaritmo neperiano da constante de equilíbrio termodinâmico ($\ln K$) *versus* o inverso da temperatura ($1/T$) foi construída para determinação dos parâmetros termodinâmicos entropia (ΔS°), entalpia (ΔH°) e energia de Gibbs (ΔG°), conforme Figura 4.15 e Tabela 4.12.

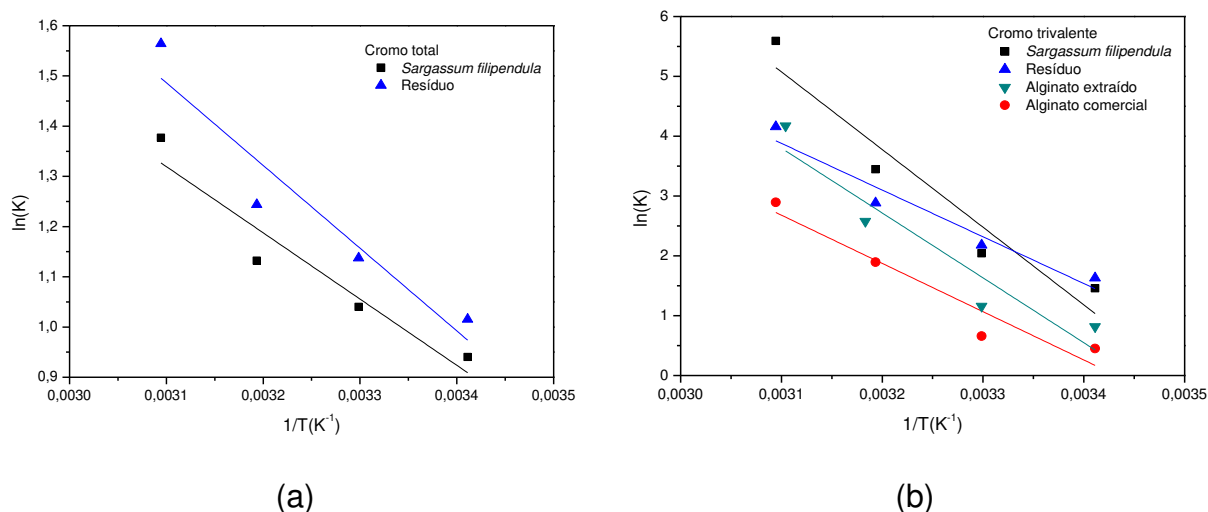


Figura 4.15 - Ajuste linear dos valores de $\ln K$ *versus* o inverso da temperatura, para adsorção do cromo. (a) Cromo total e (b) Cromo trivalente.

Devido às pequenas variações das constantes de Langmuir a 20 °C e 30 °C, os coeficientes de determinação para a Equação (2.10) foram relativamente baixos (entre 0,858 e 0,923) e os valores apresentados na Tabela 4.12 são utilizados como

indicativos da ordem de grandeza das constantes termodinâmicas. Para todas as combinações cromo+adsorvente os valores de ΔG° são negativos indicando que o processo de bioadsorção é espontâneo. Com o aumento da temperatura os valores de ΔG° aumentam em módulo, indicando uma grande força motriz e, portanto, maior capacidade de adsorção a maiores temperaturas. Os valores positivos de ΔH° e ΔS° confirmam a natureza endotérmica do processo e aumento da aleatoriedade na interface sólido/soluto durante a adsorção do cromo trivalente e do cromo hexavalente, respectivamente. Valores positivos de ΔS° também podem indicar que reações de troca iônica ocorrem (HELFFERICH, 1962; LYUBCHIK et al., 2004).

Tabela 4.12 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção de cromo trivalente e total nos diferentes adsorventes em estudo.

	Bioadsorvente	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔG° (kJ/mol)				R^2
				20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	
Cr _{total}	<i>Sargassum filipendula</i>	+10,97	+44,98	-2,29	-2,62	-2,95	-3,70	0,887
	Resíduo	+13,70	+54,82	-2,47	-2,87	-3,24	-4,20	0,866
Cr(III)	<i>Sargassum filipendula</i>	+107,95	+376,85	-3,55	-5,15	-8,98	-15,03	0,888
	Resíduo	+64,91	+233,49	-3,97	-5,49	-7,51	-11,18	0,923
	Alginato comercial	+67,07	+230,20	-1,09	-1,66	-4,93	-7,78	0,891
	Alginato extraído	+90,13	+311,00	-1,99	-2,92	-6,73	-11,17	0,858

A espontaneidade e natureza endotérmica do processo de bioadsorção do cromo trivalente e hexavalente também foi observada por diversos autores estudando diferentes tipos de bioadsorventes (LI et al., 2004; WANG et al., 2008; BARAL et al., 2009). Os parâmetros termodinâmicos obtidos por Romero-González et al., 2005 (ΔG° entre -0,128 e -1,599 kJ/mol; ΔH° = 13,46 kJ/mol; ΔS° = 47,88 J/mol.K) no estudo do cromo hexavalente com *Agave lechuguilla*, assim como os obtidos por Pehlivan e Cetin (2009) (ΔG° entre -2,938 e -4,482 kJ/mol; ΔH° = 20,05 kJ/mol; ΔS° = 77,16 J/mol.K) no estudo do cromo hexavalente com resinas de troca iônica (*Lewatit*), apresentaram a

mesma ordem de grandeza dos parâmetros desse estudo (Tabela 4.12) e aumento em módulo do ΔG° com a temperatura.

Para o cromo trivalente, Romero-González et al. (2006) encontraram valores de ΔH° (52,77 kJ/mol) e ΔS° (153,36 J/mol.K) com a mesma ordem de grandeza desse estudo (Tabela 4.12), enquanto os valores de ΔG° encontrados pelos autores (variam de -1,5999 a -0,1288 kJ/mol) indicaram que o processo foi espontâneo, com diminuição da espontaneidade com o aumento da temperatura. Esses valores de ΔG° foram inferiores aos apresentados para o cromo trivalente na Tabela 4.12, possivelmente devido a natureza do material caracterizando outro tipo de sistema.

4.8 COMPARAÇÃO ENTRE CAPACIDADES DE BIOADSORÇÃO DA *Sargassum filipendula* COLETADA EM DIFERENTES ESTAÇÕES DO ANO

Paralelamente aos estudos de bioadsorção realizados com a *Sargassum filipendula* coletada em novembro de 2010 (estação de primavera), outro lote de alga foi coletado em fevereiro de 2011 (estação de verão) na Praia de Cigarras e teve sua capacidade máxima de adsorção obtida usando ajuste de Langmuir, assim como o resíduo da extração do alginato desta alga.

As isotermas obtidas a 20 °C para os cromos total e trivalente, e o ajuste de Langmuir aos dados experimentais estão apresentados na Figura 4.16. A forma das isotermas é similar às obtidas para a alga de novembro de 2010 (Figura 4.10(a) a (d)), e com formato diferente quando comparadas as duas espécies de cromo estudadas.

Na Tabela 4.13 se verifica, tanto para o cromo hexavalente como para o trivalente, capacidades de bioadsorção muito próximas, com aumento máximo na capacidade de remoção de 10% para o cromo total pela *Sargassum* de fevereiro de 2011. Os bioadsorventes de fevereiro de 2011, assim como os de novembro de 2010, apresentam maior capacidade de adsorção para o cromo total quando comparado ao trivalente e capacidades muito próximas entre si para o cromo trivalente. Uma capacidade de adsorção do cromo trivalente superior é esperada para *Sargassum* de fevereiro, tendo em vista a menor razão M/G de seu alginato, em comparação com a razão obtida para o alginato extraído da alga de novembro (Tabela 4.3). Maiores

quantidades do grupo G favorecem a remoção de metais pesados devido a formação da estrutura caixa de ovos aprisionando cátions (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

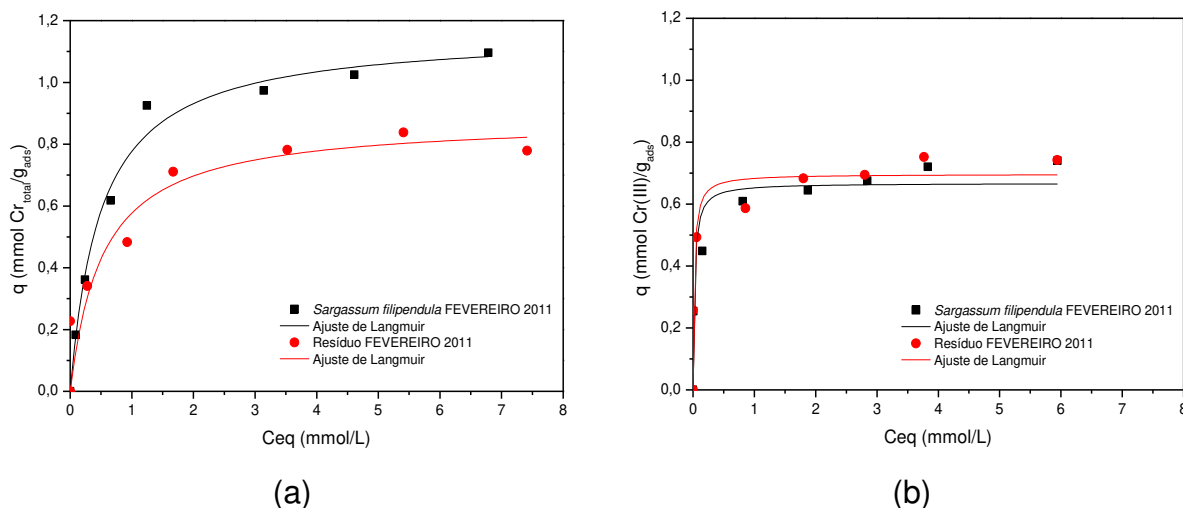


Figura 4.16 - Isoterma a 20 °C para *Sargassum filipendula* e resíduo de fevereiro de 2011, (a) cromo total e (b) cromo trivalente.

Tabela 4.13 - Parâmetros do ajuste de Langmuir para alga e resíduo de diferentes estações do ano.

Cr total ($K_2Cr_2O_7$)				
Bioadsorvente		q_{\max} (mmol.g ⁻¹)	b (L.mmol ⁻¹)	R^2
Fevereiro 2011	<i>Sargassum filipendula</i>	1,163	2,013	0,988
	Resíduo	0,881	1,897	0,888
Novembro 2010	<i>Sargassum filipendula</i>	1,046	1,799	0,992
	Resíduo	0,819	2,604	0,988
Cr trivalente ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)				
Bioadsorvente		q (mmol.g ⁻¹)	b (L.mmol ⁻¹)	R^2
Fevereiro 2011	<i>Sargassum filipendula</i>	0,668	42,322	0,917
	Resíduo	0,697	49,106	0,835
Novembro 2010	<i>Sargassum filipendula</i>	0,657	60,051	0,926
	Resíduo	0,635	166,154	0,793

Kleinübing et al. (2013) estudaram a adsorção de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} pela *Sargassum* coletada em maio de 2009 e observaram capacidades de adsorção máximas a 25 °C entre 0,71 e 0,95 mmol/g de adsorvente. Não é possível fazer a correlação direta entre a razão M/G dos alginatos presentes nas algas com as capacidades de adsorção obtidas, pois não foram avaliados os mesmos metais, mas os valores de remoção superiores, para alga de maio 2009, aos obtidos para remoção do cromo trivalente pela *Sargassum* de novembro 2011, sugerem essa correlação, tendo em vista que o Cr(III), por ser uma espécie catiônica deve interagir com o ácido gulurônico formando a estrutura caixa de ovos, assim como os cátions divalentes avaliados por Kleinübing et al. (2013).

Assim como a capacidade de adsorção do resíduo da extração do alginato, a relação entre sazonalidade e ciclo de vida da alga com a bioadsorção ainda não foi explorada, muito embora diversos trabalhos (SOUTH, 1979; DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003) destaquem a influência da estação do ano com a quantidade de alginato presente na alga. A avaliação do ciclo de vida e da sazonalidade da alga é de grande importância para sua aplicação tanto como fonte industrial de alginato quanto como bioadsorvente, tendo em vista a continuidade da produção ao longo do ano e as características do produto final.

4.9 ENSAIOS DE BIOADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO

Com base nos dados cinéticos e de equilíbrio em batelada foram definidas as condições do estudo em coluna e efetuado um ensaio para cada espécie de cromo com a alga e o resíduo acidificados.

As curvas de ruptura para o cromo trivalente, Figura 4.17(a), apresentam comportamento similar para ambos os bioadsorventes, com a ocorrência da ruptura ($C/C_0 = 0,10$) em 540 minutos para alga e 521 minutos para o resíduo. Os resultados das capacidades de remoção em coluna para o cromo trivalente estão apresentados na Tabela 4.14, na qual se observam melhores capacidade útil ($q_{\text{útil}}$) e total (q_{total}) e maior porcentagem de remoção do metal (%R) para a *Sargassum filipendula*, em concordância com os resultados do estudo em sistema estático. A alga apresentou uma

menor ZTM, indicando, segundo Geankoplis (1993), que o processo é mais próximo da idealidade, com menor resistência à difusão e consequentemente mais favorável.

A Figura 4.17(b) mostra que aos dados experimentais foram bem descritos pelo ajuste de Thomas com elevados coeficientes de determinação para ambos os bioadsorventes em contato com o cromo trivalente. As capacidades de adsorção dadas pelo modelo (Tabela 4.14) foram muito próximas as capacidades de adsorção total obtidas experimentalmente pela integração das curvas de ruptura.

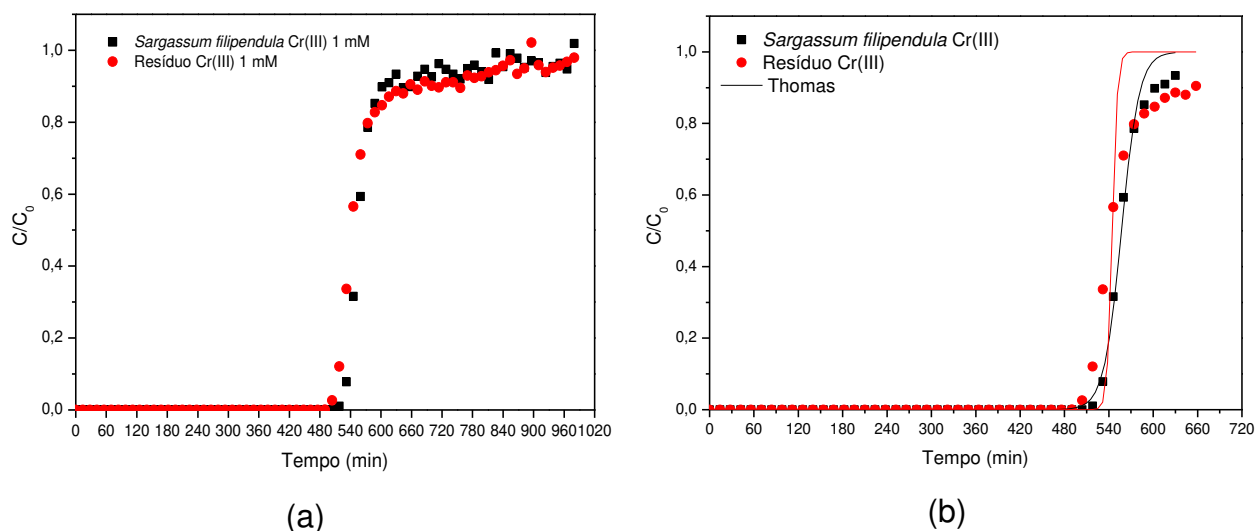


Figura 4.17 - (a) Curvas de ruptura obtidas para os ensaios de adsorção da alga e do resíduo acidificados em cromo trivalente. (b) Ajuste de Thomas. $T = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_0 = 1\text{ mmol/L}$; $m = 1\text{ g}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $\text{pH} = 3$.

Tabela 4.14 - Dados obtidos da curva de ruptura do cromo trivalente.

Adsorvente	Parâmetros						
	ZTM (cm)	%R	$q_{\text{útil}}$ (mmol/g)	q_{total} (mmol/g)	Thomas		
					$q_{\text{máx}}$ (mmol/g)	K_{Th} (L/mmol.min)	R^2
<i>Sargassum filipendula</i>	0,599	78	0,267	0,292	0,278	0,081	0,992
Resíduo	0,741	64	0,234	0,255	0,253	0,277	0,929

As curvas de ruptura do cromo total, Figura 4.18, apresentam comportamento diferente das curvas para o cromo trivalente, com grande resistência a transferência de massa, demorando longos períodos de tempo para atingir a saturação do leito. A diferença entre cromo total e Cr(VI) indica que o cromo hexavalente foi reduzido a trivalente durante o contato com o bioadsorvente empacotado na coluna, com ambas as formas de cromo sendo adsorvidas. Até aproximadamente 500 minutos para alga e 330 minutos para o resíduo todo o cromo que sai da coluna está na forma trivalente, ou seja, não foi detectado o metal na forma hexavalente, indicando a presença de um agente redutor na alga que promove a diminuição da toxicidade do efluente que deixa a coluna.

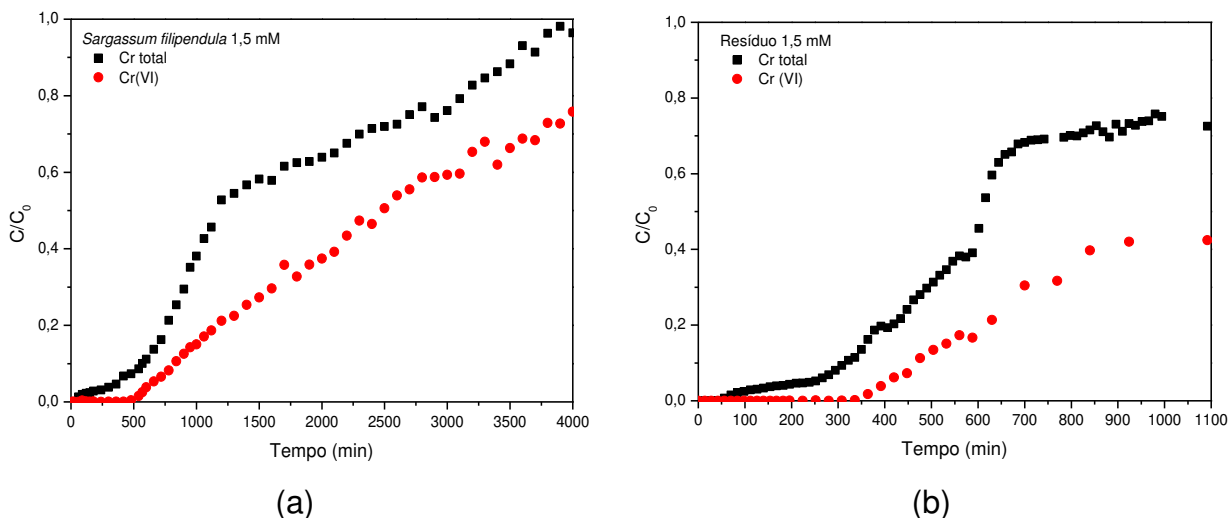


Figura 4.18 - Curvas de ruptura obtidas para os ensaios de adsorção da alga e do resíduo acidificados em cromo total. (a) *Sargassum filipendula* (b) Resíduo da extração. $T = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_0 = 1,5\text{ mmol/L}$; $m = 1\text{ g}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $\text{pH} = 2$.

Park et al. (2006) estudaram a adsorção do cromo total em coluna de leito fixo pela alga marinha *Ecklonia* sp.. As curvas de ruptura apresentadas por eles também apresentaram rompimento precoce, grande resistência à transferência de massa e ocorrência de redução do cromo hexavalente a trivalente.

Conforme se pode observar na Figura 4.19 o modelo de Thomas não se ajusta tão adequadamente as curvas referentes à remoção do cromo total, especialmente para porção inicial do experimento, na qual o modelo previu a ruptura do leito logo no início

do ensaio. Uma maior dificuldade para ajuste do modelo aos dados do cromo total era esperada, tendo em vista que ele não considera a ocorrência da redução do cromo hexavalente a trivalente durante o processo de adsorção, fato verificado experimentalmente.

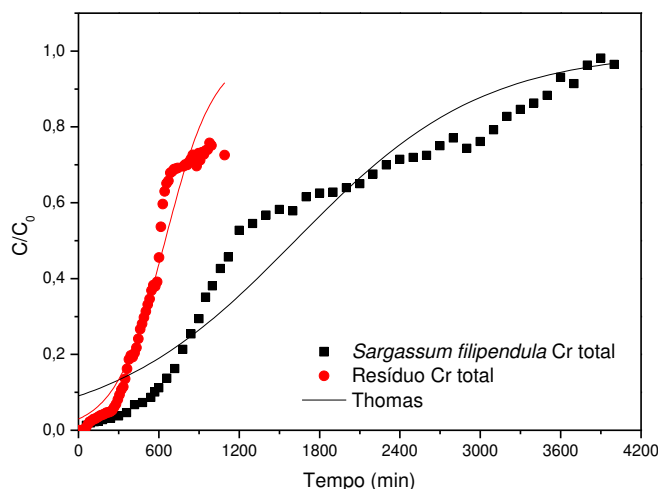


Figura 4.19 - Ajuste de Thomas as curvas de ruptura obtidas para os ensaios de adsorção da alga e do resíduo acidificados em cromo total.

4.10 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOADSORVENTES ANTES E APÓS ADSORÇÃO

4.10.1 Morfologia e composição química dos bioadsorventes

A Figura 4.20 apresenta as micrografias da alga e resíduo antes e após tratamento ácido. As imagens são muito similares, com a presença de diatomáceas após acidificação mesmo para o resíduo cuja alga passou pelo processo de extração do alginato. Figura 4.20(e) e (f) são imagens de contraste, onde elementos mais pesados têm tonalidade mais escura e elementos mais leves mais claras, essas imagens permitem avaliar a homogeneidade do adsorvente. Para alga, a região mais clara corresponde às diatomáceas, com maior concentração de silício.

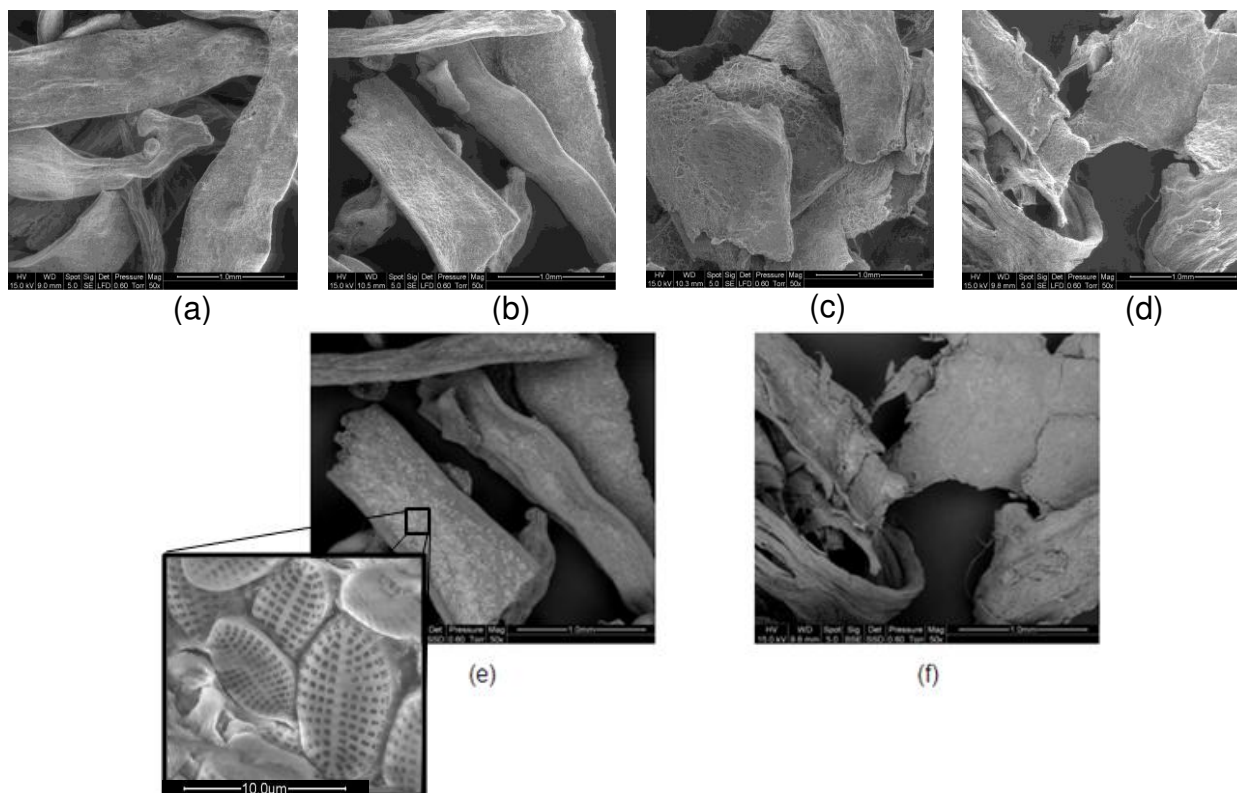


Figura 4.20 - Micrografias com aumento de 50 vezes para alga e resíduo. (a) *Sargassum filipendula*, (b) *Sargassum filipendula* acidificada, (c) Resíduo, (d) Resíduo acidificado, (e) e (f) são imagens de contraste da alga e resíduo acidificados, respectivamente, com detalhe de uma colônia de diatomáceas (aumento de 4000 vezes).

A análise química proveniente da espectroscopia de raios-X por energia dispersiva, apresentada na Tabela 4.15, permitiu avaliar os constituintes dos bioadsorventes antes e após a adsorção. Pode-se observar na alga e no resíduo *in natura* íons Ca, Mg, Na, P, Al, Fe, K e Cl que compõem a estrutura da alga devido o contato com a água do mar e a interação destes íons com o alginato. O silício (Si), proveniente das colônias de diatomáceas da alga, está presente no resíduo, mesmo tendo passado pelos tratamentos químicos que levam à extração do alginato e após a bioadsorção do cromo. A Figura 4.21 apresenta o mapeamento do Si na superfície da alga e do resíduo, comparando a distribuição do elemento com a imagem, observa-se sua concentração nas regiões de colônias de diatomáceas. A bioadsorção de ambas as formas de cromo pela alga e resíduo acidificados levou à redução ou desaparecimento

dos íons Ca, Mg, Na, P, Al, Fe, K e Cl presentes nos bioadsorventes, indicando uma parcela de contribuição da troca iônica na remoção no metal.

As esferas de alginato de cálcio obtidas a partir do alginato extraído contêm os mesmos elementos constituintes das esferas do alginato comercial e porcentagens similares de íons Ca, exceto pela presença de traços de Si, possivelmente de resquícios das diatomáceas remanescentes do processo de extração. Como observado para alga e resíduo, também para as esferas de alginato após a bioadsorção do cromo ocorre a redução ou desaparecimento dos íons Na, Ca e Cl e a presença de cromo.

O mapeamento do cromo presente nas amostras também foi realizado, e está apresentado nas Figuras 4.21 e 4.22, juntamente com as micrografias a partir das quais o mapeamento foi realizado. Verifica-se uma distribuição homogênea do metal em todos os bioadsorventes, para alga e o resíduo não há variação na distribuição do metal devido a presença de diatomáceas. Kleinübing (2009) já havia observado este comportamento, trabalhando com a mesma espécie de *Sargassum* para bioadsorção de cobre e níquel. Para as esferas de alginato comercial o cromo está homogeneamente distribuído, não havendo concentração do metal nas depressões ou fissuras observadas na micrografia da esfera.

Tabela 4.15 - Composição elementar dos bioadsorventes em estudo.

Elemento	% mássica											
	<i>Sargassum filipendula</i>				Resíduo				Alginato comercial		Alginato extraído	
	<i>In natura</i>	acidificada	Cr(III)	Cr(VI)	<i>In natura</i>	acidificado	Cr(III)	Cr(VI)	esferas	Cr(III)	esferas	Cr(III)
C	41,94	43,81	33,35	32,60	48,35	50,84	41,51	41,20	28,50	31,94	25,05	31,05
O	42,84	46,66	49,12	53,62	42,10	41,88	50,64	44,60	17,30	58,53	11,81	60,13
Na	0,33	0,15	-	-	2,94	1,36	-	-	16,52	0,14	21,33	0,27
Mg	0,69	0,43	-	-	0,19	0,25	-	-	-	-	-	-
Al	1,74	0,49	1,44	0,24	0,72	0,82	0,73	0,72	-	-	-	-
Si	5,95	5,89	10,78	6,84	2,60	2,37	2,45	5,06	-	-	0,10	0,14
P	0,46	0,15	-	-	0,17	0,14	-	-	-	-	-	-
S	0,90	1,10	2,04	2,43	1,79	1,46	1,79	1,92	-	-	-	-
Cl	0,80	-	-	-	-	-	-	0,42	31,19	0,18	35,60	-
K	1,58	0,45	-	-	0,17	0,19	-	-	-	-	-	-
Ca	1,83	0,58	-	0,10	0,45	0,23	-	-	6,49	1,21	6,10	0,85
Fe	0,93	0,29	-	-	0,51	0,47	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	3,27	4,18	-	-	2,89	6,09	-	8,00	-	7,56

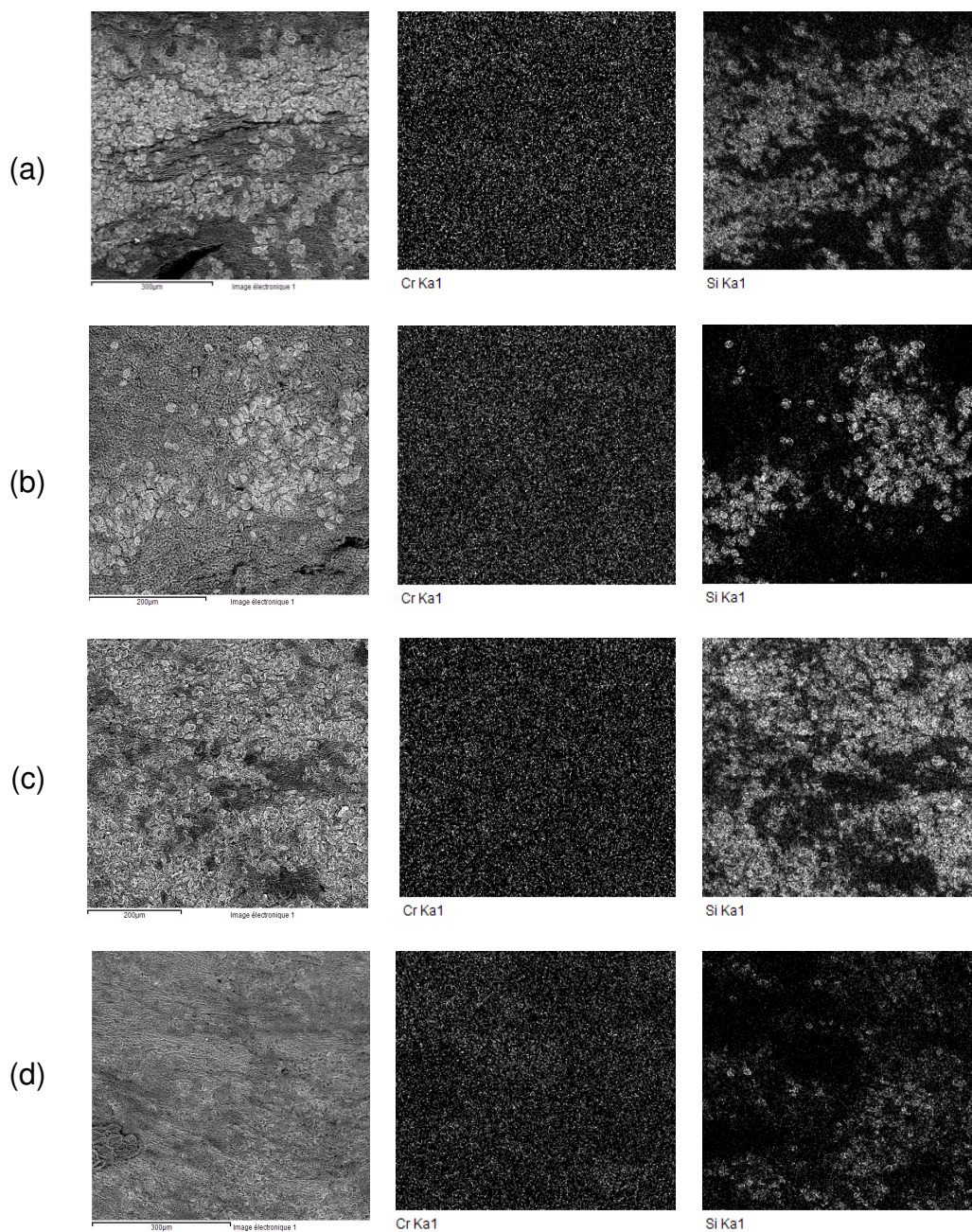


Figura 4.21 - Mapeamento do cromo e silício nos bioadsorventes. (a) Alga + Cr(VI), (b) Resíduo + Cr(VI), (c) Alga + Cr(III), (d) Resíduo + Cr(III).

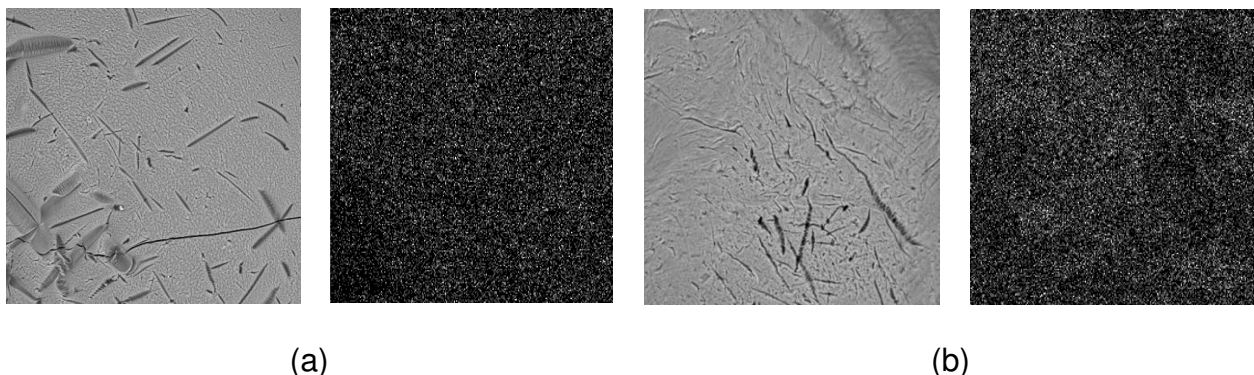


Figura 4.22 - Mapeamento do cromo nos bioadsorventes. (a) Alginato comercial + Cr(III) e (b) Alginato extraído + Cr(III).

4.10.2 Determinação dos grupos ácidos

As curvas titulométricas da biomassa apresentam características diferentes dependendo da quantidade e dos tipos de grupos funcionais que essa biomassa apresenta (YUN et al., 2001). Para os bioadsorventes avaliados neste estudo, as curvas de titulação potenciométrica e condutivimétrica resultantes da adição de NaOH são mostradas nas Figura 4.23(a) e (b), respectivamente.

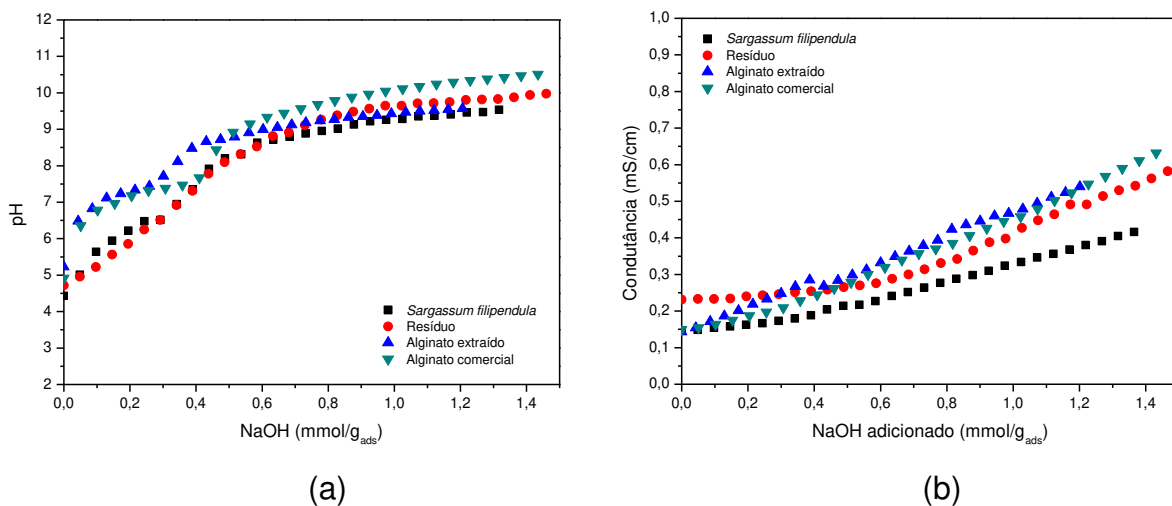


Figura 4.23 - Titrções (a) potenciométrica e (b) condutivimétrica dos diferentes adsorventes estudados.

A quantidade de grupos ácidos presentes no bioadsorvente foi determinada a partir dos pontos de inflexão da curva potenciométrica (Figura 4.23(a)), melhor

visualizados na Figura 4.24, correspondente à primeira derivada do pH. O primeiro pico (I) da derivada do pH pelo volume de NaOH representa a quantidade de ácidos fortes presente na amostra (0,05 e 0,19 mmol/g para alga e resíduo, respectivamente), enquanto o total de grupos ácidos é representado pelo último pico (IV) (0,88 e 0,73 mmol/g para alga e resíduo, respectivamente). A quantidade de grupos ácidos fracos corresponde à diferença entre ácidos totais e ácidos fortes. Algas e, conseqüentemente, seu resíduo, podem apresentar um grande número de funções ácidas na sua superfície (MURPHY; HUGHES; MCLOUGHLIN, 2007). Estas funções como grupos carboxílicos, sulfônicos, hidroxilas e proteínas da alga contribuem para adsorção de metais pesados.

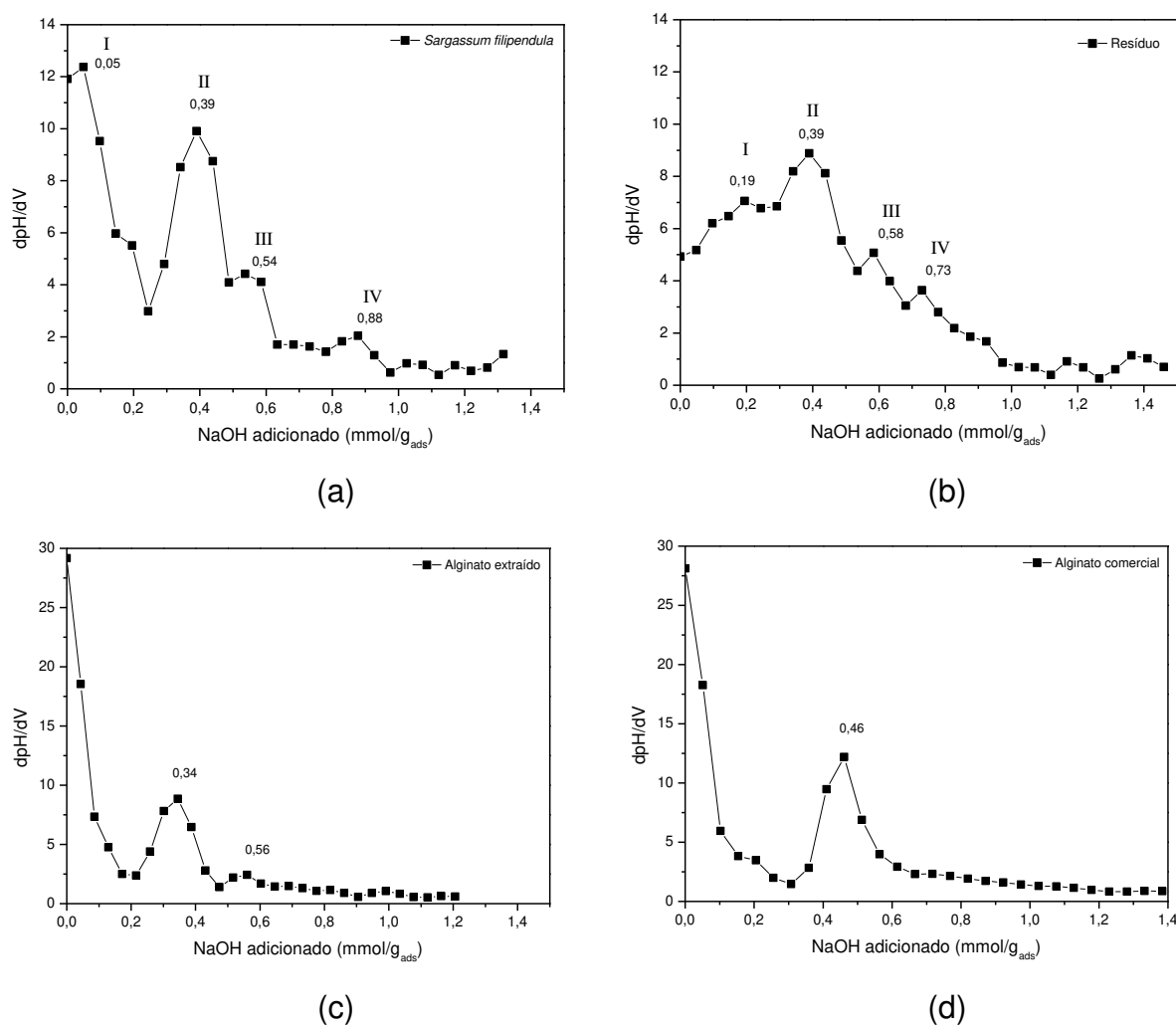


Figura 4.24 - Primeira derivada da potenciometria. (a) *Sargassum filipendula*, (b) Resíduo, (c) Alginato extraído e (d) Alginato comercial.

As curvas condutivimétricas, Figura 4.23(b), mostram o aumento da condutividade proporcionalmente à adição de NaOH. Essas curvas têm sido utilizadas como procedimento padrão em trabalhos como de Fourest e Volesky (1996) para verificação da ocorrência de uma etapa de diminuição da condutividade, característica da neutralização de prótons livres de grupos ácidos fortes. Esta etapa não foi observada neste estudo.

A dependência da remoção dos íons metálicos com o pH está relacionada à química do metal em solução e aos grupos funcionais na superfície do bioadsorvente. Os grupos ácidos presentes no bioadsorvente podem ser identificados pelas inflexões da curva de titulação potenciométrica e o conhecimento da constante ácida (pK_a) dos grupos em estudo. Em ensaios de adsorção realizados em pH menor do que o pK_a de um determinado grupo funcional, que se encontrará protonado, diminuindo a interação com íons metálicos, presentes normalmente na forma catiônica (RAKHSHAEI; GIAHI; POURAHMAD, 2009).

Os grupos sulfônicos apresentam pK_a aparente entre 1 e 2,5, sendo importantes para a remoção de metais a baixo pH (SHENG et al., 2004). Esses grupos não foram detectados na titulação, mas sua presença e importância têm sido identificadas por análises de XPS. Murphy, Hughes e McLoughlin (2007) e Vilar et al. (2012) também não observaram a presença desses grupos por titulação. Os grupos carboxila (pK_a 3,5 - 5) também têm sido apontados por terem papel importante na remoção de íons metálicos em baixos valores de pH, onde geram uma carga negativa na superfície da alga permitindo interações eletrostáticas com os íons do metal (SHENG et al., 2004; MURPHY; HUGHES; MCLOUGHLIN, 2007). Na Figura 4.24(a) verifica-se um primeiro pico (I) correspondente a inflexão da curva em $pH \leq 5$ e conseqüentemente a neutralização de parte dos grupos carboxílicos presentes na alga, tendo em vista que o pH de início da análise foi 4,5 (pH inicial de estabilização da solução).

Os grupos hidroxila presentes em polissacarídeos da parede celular das algas são consideravelmente mais fracos do que os grupos carboxílica, interagindo com cátions somente em valores de pH mais elevados ($pH > 10$) (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003). A interação com íons metálicos a pH relativamente alto também ocorre para proteínas (pH entre 6 - 9) e grupos amino pH > 8 (PERCIVAL; MCDOWELL, 1967). Na Figura

4.24(a) os três últimos picos (II, III e IV) de grupos ácidos se encontram nesta faixa de pH, correspondendo a grupos amido e proteínas da alga, enquanto para o resíduo (Figura 4.24(b)) todos os grupos presentes (I, II, III e IV) estão nessa faixa de pH, indicando a permanência do alginato após o processo de extração.

O cromo trivalente em solução a pH = 3, conforme visto pela especiação metálica, está majoritariamente nas formas catiônicas Cr^{3+} e CrOH^{2+} . Na faixa entre $3 < \text{pH} < 5$ os grupos carboxílicos geram uma carga negativa na superfície das algas permitindo interações eletrostáticas com estes íons (MURPHY; HUGHES; MCLOUGHLIN, 2007). Já a ligação do bioadsorvente com as formas aniônicas do cromo hexavalente poderia se dar por interação eletrostática com grupos amino e carboxílico das algas marinhas que estariam protonados a baixos valores de pH, como o pH 2 utilizado para o estudo do cromo total (MURPHY et al., 2008). Rakhshaei, Giahi e Pourahmad (2009), estudando a bioadsorção de ambas as formas de cromo na macroalga *Lemna minor*, acreditam em interações eletrostáticas entre grupos funcionais protonados da macroalga com o cromo total na forma aniônica e demonstraram que o aumento do pH resultou em considerável redução da capacidade de adsorção.

A titulação potenciométrica de esferas de alginato de cálcio revela dois valores distintos de pK_a , o primeiro referente aos ácidos carboxílicos e o segundo a alcoóis saturados (FUKS; FILIPIUK; MAJDAN, 2006). Pelas curvas potenciométricas dos alginatos obtidas neste estudo não foi possível quantificar os grupos carboxílicos, devido ao elevado pH de estabilização antes do início da adição de NaOH. Para o alginato comercial foi observado um único pico, correspondente aos alcoóis saturados, enquanto o alginato extraído, além deste, apresenta outro pequeno pico, indicando que a extração não foi completamente eficiente, restando uma pequena quantidade de outro grupo ácido remanescente do processo de extração. Lagoa e Rodrigues (2007) realizaram a titulação potenciométrica de esferas protonadas de alginato de cálcio, onde observaram os grupos carboxílicos e um progressivo rompimento das esferas com o aumento do volume de NaOH adicionado até a completa dissolução em pH básico. Para as esferas de alginato deste estudo foi observada a ocorrência de perda de massa das esferas, mas não a completa dissolução com o aumento do pH.

4.10.3 Avaliação dos grupos funcionais

4.10.3.1 Comparações alga e resíduo *in natura* e acidificados

O resíduo tem composição similar à da alga, conforme mostram os espectros da Figura 4.25. O resíduo tem menor quantidade de alginato devido sua remoção durante o processo de extração, mas a banda em 1635 e 1408 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos da ligação C-O, indicam a permanência de grupos carboxílicos dos componentes da parede celular da alga (FOUREST; VOLESKY, 1996). As etapas de lavagem com formaldeído e ácido clorídrico durante o processo de extração, não levaram ao aparecimento de novos picos ou deslocamentos significativos nas posições das bandas do espectro do resíduo.

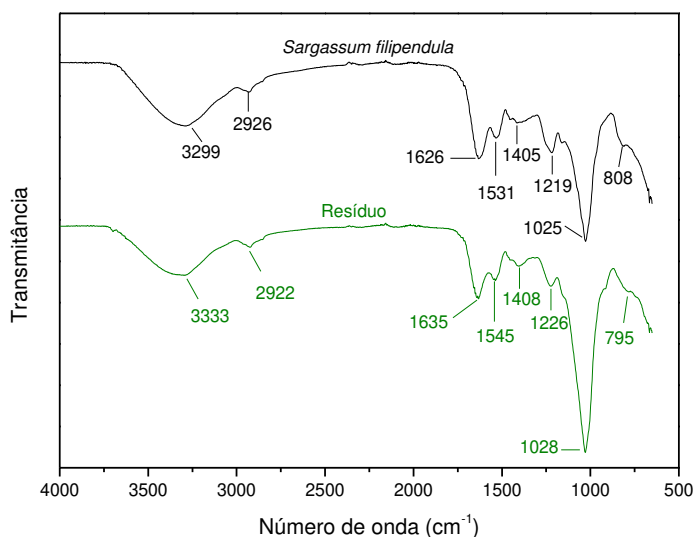


Figura 4.25 - Espectros de infravermelho da alga e resíduo *in natura*.

A Tabela 4.16 apresenta as bandas e respectivos grupos funcionais detectados pela análise de FTIR e identificados para a alga e o resíduo antes e após o tratamento ácido (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990; FOUREST; VOLESKY, 1996; SHENG et al., 2004). Observam-se modificações na posição das bandas 3299 para 3325 cm^{-1} após o tratamento ácido da alga e de 3333 para 3345 cm^{-1} para o resíduo, indicando alteração nas ligações -OH da celulose e -NH de proteínas. Também se observam alterações nas faixas de 1626 para 1641 cm^{-1} na alga e de 1635 para 1606 cm^{-1} no

resíduo, referente aos grupos carboxílicos ligados a cátions como Na^+ , K^+ , Ca^+ ou Mg^+ naturalmente presentes nas algas marinhas (SHENG et al., 2004). No resíduo os grupos carboxílicos devem estar majoritariamente ligados ao Na^+ proveniente do carbonato de sódio utilizado para extração do alginato. O deslocamento das bandas pode ter sido provocado pela adição do ácido levando à troca por íons H^+ . A análise da composição química por EDX mostrou a redução desses cátions após o tratamento ácido para ambos os bioadsorventes. Kleinübing et al. (2010) também observaram essa variação após a acidificação da *Sargassum*.

Tabela 4.16 - Bandas e ligações para os espectros de infravermelho da alga e resíduo antes e após acidificação.

Grupos (ligações)	Posições das bandas (cm^{-1})			
	<i>Sargassum</i>		Resíduo	
	<i>In natura</i>	acidificada	<i>In natura</i>	acidificado
Estiramento O-H e N-H	3299	3325	3333	3345
Estiramento C-H	2926	2926	2922	2916
Estiramento assimétrico do carboxilato	1626	1641	1635	1606
Estiramento -NH	1531	1535	1545	1538
Deformação angular C-OH e estiramento simétrico do carboxilato	1405	1412	1408	1414
Estiramento C-S-O	1219	-	1226	1232
Estiramento -SO ₃	-	-	-	1164
Estiramento C-O de alcoóis	-	-	-	1054
	1025	1040	1028	1031
Estiramento S=O	-	793	-	820

A presença de sulfonatos normalmente ocorre na faixa em torno de 850 e 1235 cm^{-1} , mas esses picos são de difícil detecção, podendo estar presentes, mas em pequenas quantidades. Fourest e Volesky (1996) não os detectaram por

espectroscopia, mas a presença de sulfonatos foi verificada por cromatografia. Portanto o desaparecimento deste pico para alga acidificada pode estar relacionado à pequena quantidade e dificuldade de detecção deste grupo funcional. Os sulfonatos estão presentes no ácido sulfônico de polissacarídeos como a fucoidana (YANG; CHEN, 2008).

4.10.3.2 Comparação bioadsorventes antes e depois da bioadsorção

A Figura 4.26 apresenta os espectros com a identificação de cada uma das bandas presentes na *Sargassum* e no resíduo acidificados, antes e após o processo de bioadsorção. Após o contato com as soluções metálicas de cromo, a posição da banda referente aos carboxilatos da alga muda de 1641 cm^{-1} para 1635 cm^{-1} em contato com Cr(VI) e para 1629 cm^{-1} em contato com Cr(III), enquanto no resíduo a variação é ainda maior de 1606 cm^{-1} para 1632 cm^{-1} e 1641 cm^{-1} , Cr(VI) e Cr(III) respectivamente, sugerindo a coordenação do grupo carboxílico com os íons metálicos. Para o resíduo saturado com dicromato (Resíduo+Cr(VI)) o pico referente aos alcoóis, originalmente em 1031 cm^{-1} e 1054 cm^{-1} (Resíduo acidificado), apresentou além do deslocamento destes dois picos, um novo pico em 1109 cm^{-1} , este fato pode ser resultado da oxidação de alcoóis do bioadsorvente pelo cromo hexavalente que é reduzido a trivalente. Yang e Chen (2008) verificaram a oxidação pelo Cr(VI) de alcoóis secundários da *Sargassum* sp., enquanto o íon foi reduzido a Cr(III).

Os espectros evidenciam a interação de ambas as formas de cromo com grupos sulfonato e amino dos bioadsorventes, as interações podem ser observadas pelo aparecimento do pico 1330 cm^{-1} relativo ao estiramento assimétrico do $-\text{SO}_3$ na amostra *Sargassum*+Cr(III) e pelos deslocamentos da banda 1535 cm^{-1} da *Sargassum* acidificada para maiores posições nos bioadsorventes saturados. No resíduo a interação com sulfonatos é verificada no deslocamento da banda 1232 cm^{-1} do resíduo acidificado para 1250 cm^{-1} e 1219 cm^{-1} nas amostras saturadas com Cr(VI) e Cr(III), respectivamente. Yang e Chen (2008) e Bermúdez et al. (2012) também observaram grande envolvimento dos grupos sulfonato e amino na bioadsorção do cromo com espécies de *Sargassum*.

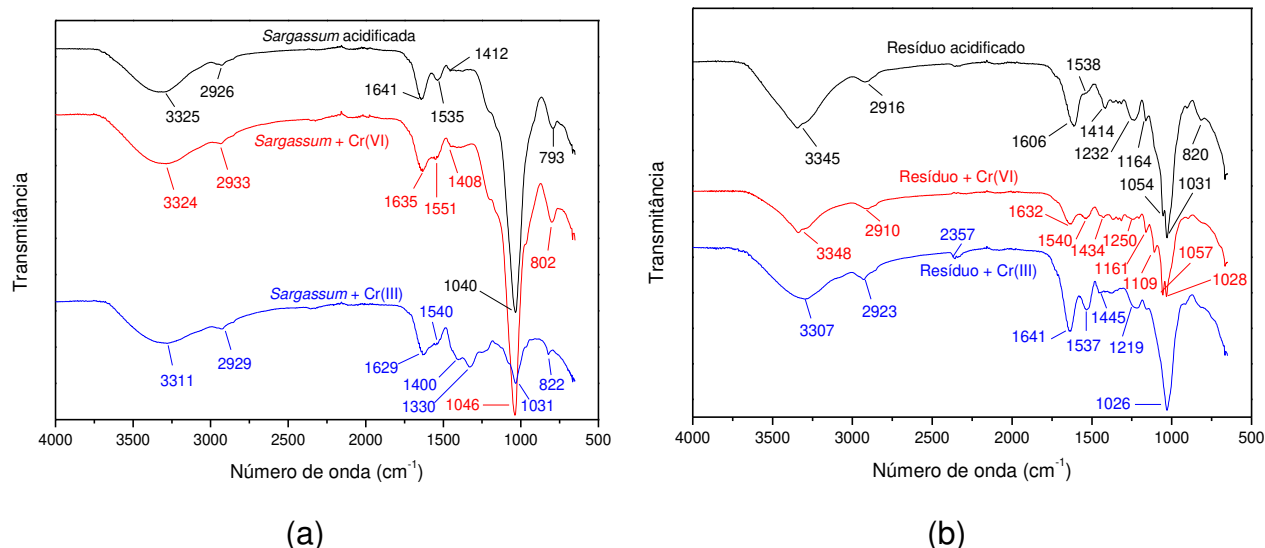


Figura 4.26 - Espectros de infravermelho antes e após bioadsorção (a) alga e (b) resíduo.

Os espectros de infravermelho para esferas de alginato de cálcio, antes e após a saturação com cromo, estão apresentados na Figura 4.27 enquanto na Tabela 4.17 estão identificadas as bandas e grupos funcionais correspondentes. Os picos foram determinados com base em trabalhos de vários autores (CHANDIA; MATSUHIRO; VASQUEZ, 2001; CHANDIA et al., 2004; LEAL et al., 2008 e PAPAGEORGIOU et al., 2010).

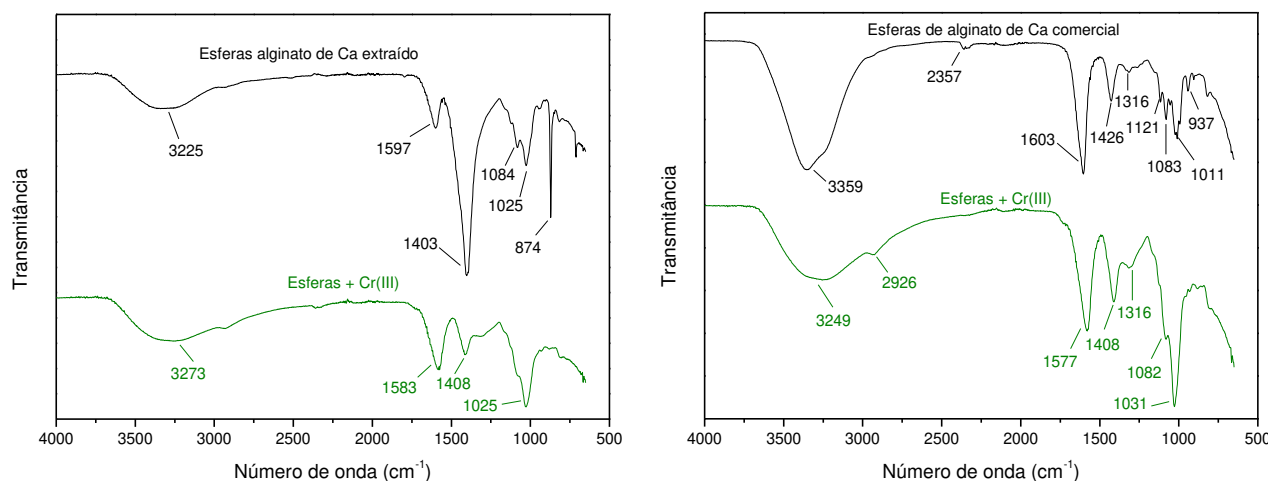


Figura 4.27 - Espectros de infravermelho antes e após bioadsorção (a) alginato extraído e (b) alginato comercial.

Tabela 4.17- Bandas e ligações para os espectros de infravermelho das esferas de alginato de cálcio antes e após bioadsorção.

Grupos funcionais	Esfera alginato Ca extraído	Cr(III)	Esfera alginato Ca comercial	Cr(III)
Estiramento –OH	3225	3273	3359	3249
Estiramento –CH	-	-	-	2926
Estiramento H ₃ O ⁺	-	-	2357	-
Estiramento assimétrico –COO	1597	1583	1603	1577
Estiramento simétrico –COO	1403	1408	1426	1408
Deformação angular (CCH) e (OCH)	-	-	1316	1316
Estiramento –CO	-	-	1121	-
Anel (OCO)	1084	-	1083	1082
Estiramento C–O	1025	1025	1011	1031
Estiramento CO de ácidos urônicos	-	-	937	-
Deformação C1–H de resíduos de ácido manurônico	874	-	-	-

O desaparecimento após a bioadsorção das bandas em 874 cm⁻¹ para as esferas de alginato de Ca extraído e em 937 cm⁻¹ para as esferas do alginato comercial indicam a interação do metal com os ácidos urônicos do biopolímero. O tipo de interação metal-carboxilato pode ser determinado avaliando-se os estiramentos assimétricos e simétricos do COO. Segundo Mehrotra e Bohra (1983) os complexos metal-carboxilato podem se coordenar de quatro diferentes formas, como visto na Figura 4.28. Estudos como de Alcock, Tracy e Waddington (1976) e Tackett (1989) mostram a relação entre estiramentos assimétrico e simétrico das bandas do espectro de FTIR (na região de 1350-1750 cm⁻¹) e o tipo de coordenação metal-carboxilato. As frequências destas bandas são altamente sensíveis à estrutura do grupo carboxilato e natureza do ligante (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990), portanto, a separação das bandas [$\Delta\nu = \nu_{\text{assimétrico}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{simétrico}}(\text{COO}^-)$] também é indicativo da estrutura de um dado

carboxilato. Segundo Nakamoto (1978) se $\Delta v_{\text{complexo}} \ll \Delta v_{\text{Na}}$ a coordenação é do tipo quelante bidentada, para $\Delta v_{\text{complexo}} \approx \Delta v_{\text{Na}}$ a coordenação é do tipo bidentada em ponte e $\Delta v_{\text{complexo}} \gg \Delta v_{\text{Na}}$ do tipo unidentada.

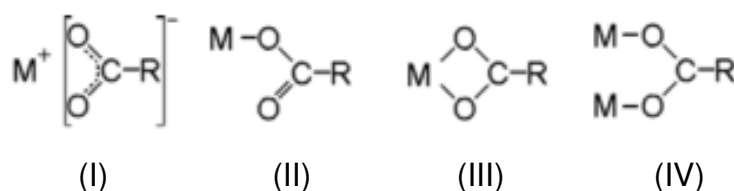


Figura 4.28 - Tipos de coordenação com metal: (I) forma iônica ou sem coordenação; (II) unidentada; (III) coordenação quelante bidentada ou (IV) coordenação bidentada em ponte. Fonte: Mehrotra e Bohra (1983).

A separação das bandas (Δv) foi calculada para os alginatos estudados e estão apresentadas na Tabela 4.18. Os espectros dos alginatos de sódio extraído da alga de novembro de 2010, utilizada nos ensaios de bioadsorção, e do alginato comercial, foram apresentados na Figura 4.4(b) quando avaliada a influência da estação do ano nas características do alginato extraído neste estudo. Os valores de Δv para os íons cálcio e cromo trivalente foram um pouco inferiores à separação encontrada para o sódio, mas como a diferença é pequena, os valores de $\Delta v_{\text{complexo}}$ podem ser considerados similares ao valor de Δv_{Na} indicando coordenação do tipo bidentada em ponte.

Tabela 4.18 - Frequências vibratórias simétricas e assimétricas para diferentes complexos metal-carboxilato.

		$\nu_{\text{assimétrico}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{simétrico}}(\text{COO}^-)$	$\Delta \nu(\text{COO}^-)$
Alginato comercial	Na^+	1598	1408	190
	Ca^{2+}	1603	1426	177
	Cr^{3+}	1577	1408	169
Alginato extraído	Na^+	1609	1399	210
	Ca^{2+}	1597	1403	194
	Cr^{3+}	1583	1408	175

Papageorgiou et al. (2010) obtiveram resultados similares e sugeriram uma interação do tipo pseudoponte unidentada para o complexo poliguluronato-metal, onde um dos oxigênios do carboxilato interage com o íon do metal enquanto o outro participa de uma ligação de hidrogênio com um grupo hidroxila adjacente, conforme Figura 4.29. Este tipo de coordenação estaria de acordo com o modelo caixa de ovos, na qual em cadeias de ácidos poligulurônicos o átomo de metal central interage com um átomo de oxigênio de cada um dos grupos carboxílicos adjacentes, de modo a estabilizar a estrutura. Em regiões polimanuronato nem todos os grupos carboxílicos tem hidrogênio ligado e a coordenação poderia ser do tipo bidentada em ponte.

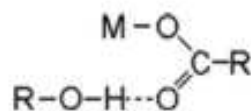


Figura 4.29 - Modelo pseudoponte unidentada proposto por Papageorgiou et al. (2010) para coordenação carboxilato-metal em ácidos algínicos.

4.10.4 Interações cromo + bioadsorvente

Os bioadsorventes, antes e após a adsorção de cromo trivalente e total, foram analisados por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X. A técnica auxilia na compreensão dos mecanismos de remoção do cromo com a avaliação de seu estado de oxidação (DUPONT; GUILLON, 2003; FATHIMA et al., 2005; PARK; YUN; PARK, 2006).

Os elementos que compõem os bioadsorventes estão mostrados na Tabela 4.19, esses elementos já haviam sido detectados na análise de EDX (Tabela 4.15). Verificou-se o aumento na concentração de carbono após a adsorção para todos os bioadsorventes em estudo, indicativo da forte interação do metal com os diferentes grupos orgânicos dos quais o carbono faz parte. O silício, com energia de ligação entre 103 e 104 eV, foi encontrado na forma SiO₂ (EDGEELL; BAER; CASTLE, 1986; FINSTER et al., 1990), indicando a presença das diatomáceas, observadas nas micrografias eletrônicas de varredura (Figura 4.20) da alga e do resíduo, e traços do elemento remanescentes nos alginatos. O nitrogênio dos grupos amino de proteínas presentes na alga e o enxofre proveniente da fucoidana também foram detectados e

observadas variações em suas concentrações após a adsorção. A importância para remoção das espécies de cromo destes grupos funcionais já havia sido verificada na análise de FTIR e foi confirmada em diversos estudos avaliando a interação de metais pesados com algas marinhas (FOUREST; VOLESKY, 1996; YANG; CHEN, 2008; MURPHY; HUGHES; MCLOUGHLIN, 2008). A presença destes dois elementos, enxofre e nitrogênio, nos alginatos indica ineficiência no processo de extração, com resquícios do biopolímero fucoidana e de proteínas da alga no material extraído. A presença dos elementos não havia sido observada para os alginatos na espectroscopia de infravermelho, possivelmente devido a pequena quantidade com presença em certa amostra e não em outra.

Tabela 4.19 - Composição química dos bioadsorventes antes e após adsorção do cromo determinada por XPS.

Elemento	% concentração atômica média									
	<i>Sargassum</i> acidificada	<i>Sargassum</i> + Cr(III)	<i>Sargassum</i> + Cr(IV)	Resíduo	Resíduo + Cr(III)	Resíduo + Cr(VI)	Alginato extraído	Alginato extraído + Cr(III)	Alginato comercial	Alginato comercial + Cr(III)
Al2p	-	-	-	0,3	1,0	0,9	-	-	-	1,5
C1s	52,3	62,9	61,9	63,3	61,5	61,6	44,9	87,5	53,1	63,2
Ca2p	-	-	-	0,3	-	0,1	7,6	-	6,7	0,4
Cl2p	-	-	-	-	-	-	21,7	-	13,7	-
Fe2p	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-
Mg1s	-	-	-	0,2	-	0,1	3,3	-	1,7	-
N1s	3,4	5,0	5,0	2,4	2,9	2,6	1,3	0,7	0,7	-
Na1s	-	-	-	1,9	-	-	6,6	-	3,7	-
O1s	32,9	27,3	28,4	29,2	30,4	30,7	14,0	10,8	19,3	33,2
S2p	0,5	1,6	2,0	1,3	1,7	1,6	0,2	0,5	0,4	0,2
Si2p	10,9	2,6	2,3	1,3	2,0	1,7	0,5	0,4	0,6	-
Cr2p	-	0,4	0,5	-	0,6	0,7	-	0,2	-	1,6

A Tabela 4.19 também mostra a presença de cromo nas amostras contaminadas e evidencia a contribuição de mecanismos de troca iônica para a remoção de ambas as formas de cromo em todos os adsorventes devido à redução ou desaparecimento de íons como Ca, Mg, Na e Fe após o contato com o metal, corroborando o resultado obtido pela análise de EDX (Tabela 4.15). Para os alginatos a participação da troca iônica para remoção do cromo trivalente é ainda mais importante, com grande redução nas porcentagens dos íons cálcio e sódio. Os ácidos gulurônicos dos alginatos aprisionam cátions por meio de interações iônicas com a cavidade eletronegativa formada pela estrutura “caixa de ovos” (GRANT et al., 1973). A remoção de cátions divalentes como Cu, Zn, Ni, Pb e Cd pelo alginato tem sido investigada por diversos pesquisadores que propõem como mecanismo a troca do Ca^{2+} por estes íons (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003; PAPAGEORGIOU et al., 2006; KHOTIMCHENKO; KOVALEV; KHOTIMCHENKO, 2008; KLEINÜBING et al., 2013). Para o cromo trivalente ainda não existem muitos trabalhos, mas o estudo de Araújo e Teixeira (1997) mostrou a troca do Ca^{2+} por Cr^{3+} e/ou Ca^{2+} por CrOH^{2+} , enquanto Cazón et al. (2012) observaram significativa troca do Cr^{3+} com Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} e K^+ .

As Tabelas 4.20 e 4.21 identificam os picos deconvolucionados com base nas energias de ligação para o C 1s, o O 1s e o Cr 2p de todos os bioadsorventes estudados, antes e após a adsorção. A Figura 4.30 exemplifica os espectros de fotoelétrons do C 1s, O 1s, N 1s e S 2p obtidos para o resíduo + Cr(VI).

As características de ligação do carbono foram investigadas pela análise dos espectros XP de alta resolução do C 1s. O pico com energia de ligação (BE) de 285 eV é atribuído à ligação C-C/C-H, estes grupos são usados para a calibração da energia do instrumento (MOULDER et al., 1992). Os demais picos podem ser atribuídos a alcoóis (C-O), éteres (O-C-O) e grupos carboxila (O=C-O) com BE de 286, 288 e 289 eV, respectivamente (CHEN et al., 2002; MOULDER et al., 1992). Estas funções orgânicas são típicas de polissacarídeos de algas e as variações na BE do átomo de carbono se devem as diferentes densidades eletrônicas dos grupos.

Os espectros do O 1s apresentaram componentes abrangendo a região de 530 a 533 eV, cuja identificação dos picos está apresentada nas Tabelas 4.20 e 4.21, proveniente dos diversos grupos funcionais presentes nos bioadsorventes (éter, álcool,

ácido carboxílico, hidroxila). Para os alginatos se observa o aparecimento do pico em 530 eV após o contato com cromo (Tabela 4.20), indicando a existência de óxido de cromo em sua superfície. Dambies et al. (2001) observaram o surgimento deste pico estudando as interações químicas do cromo com o biopolímero quitosana.

Tabela 4.20 - Atribuições dos picos deconvolucionados com base em suas BE para os alginatos.

Elemento	Alginato extraído	Alginato extraído + Cr(III)	Alginato comercial	Alginato comercial + Cr(III)	Identificação
	Energia de ligação (eV)				
C 1s	285,00	285,00	285,00	284,45	C-C/C-H
	286,63	286,73	286,65	285,99	C-O
	287,74	-	287,91	287,41	C=O, O-C-O
	289,00	288,98	288,88	288,53	COO
	-	-	-	289,85	C-H
O 1s	-	530,67	-	530,73	M-O, ex.: Cr ₂ O ₃ /CrO ₃
	531,71	531,74	-	-	M-OH, ex.: Cr(OH) ₃
	532,40	532,92	532,17	532,15	C=O
	533,49	533,93	533,49	533,52	C-O no grupo COO
Cr 2p	-	-	-	577,08	Cr 2p _{3/2} (III)
	-	576,55	-	-	Cr ₂ O ₃
	-	572,75	-	575,61	Cr-S
	-	580,49	-	578,49	Cr 2p _{3/2} (VI)
	-	585,72	-	586,54	

Um aumento na razão O/C foi observado para o resíduo após a adsorção do cromo, este aumento pode ser atribuído à conversão de carbono primário em carbono secundário e terciário e no surgimento de grupos funcionais oxidados como alcoóis (PIZZI, 1990), o que já havia sido observado pelo surgimento de uma nova banda no espectro de FTIR do resíduo + Cr(VI) (Figura 4.26(b)).

Tabela 4.21 - Atribuições dos picos deconvolucionados com base em suas BE para a *Sargassum filipendula* e o resíduo da extração.

Elemento	<i>Sargassum</i> acidificada	<i>Sargassum</i> + Cr(III)	<i>Sargassum</i> + Cr(VI)	Resíduo acidificado	Resíduo + Cr(III)	Resíduo + Cr(VI)	Identificação
	Energia de ligação (eV)						
C 1s	285,00	285,00	285,00	285,00	285,00	285,00	C-C/C-H
	286,45	286,44	286,56	286,61	286,50	286,61	C-O
	288,18	287,85	288,03	287,95	287,84	288,15	C=O, O-C-O
	289,4	288,99	289,09	289,01	289,23	289,25	COO
				290,15	290,84	-	C-H
O 1s	531,70	531,89	531,72	531,76	531,86	532,12	M-OH, ex.: (Cr(OH) ₃)
	533,07	532,88	532,75	532,93	532,86	533,07	C=O, -SO ₃ , SiO ₂
	534,57	534,01	533,65	534,02	534,32	534,36	C-O no grupo COO
Cr 2p	-	577,50	577,62	-	577,60	577,78	Cr 2p _{3/2} (III)
	-	579,42	579,27	-	579,56	579,48	Cr 2p _{3/2} (VI)
	-	586,98	587,15	-	587,37	587,38	Cr 2p _{1/2} (III)
	-	588,36	588,53	-	588,83	-	Cr 2p _{1/2} (VI)
	-	590,69	-	-	-	-	
	-	575,65	575,76	-	575,05	576,15	Cr –S
	-	586,06	585,74	-	586,06	-	

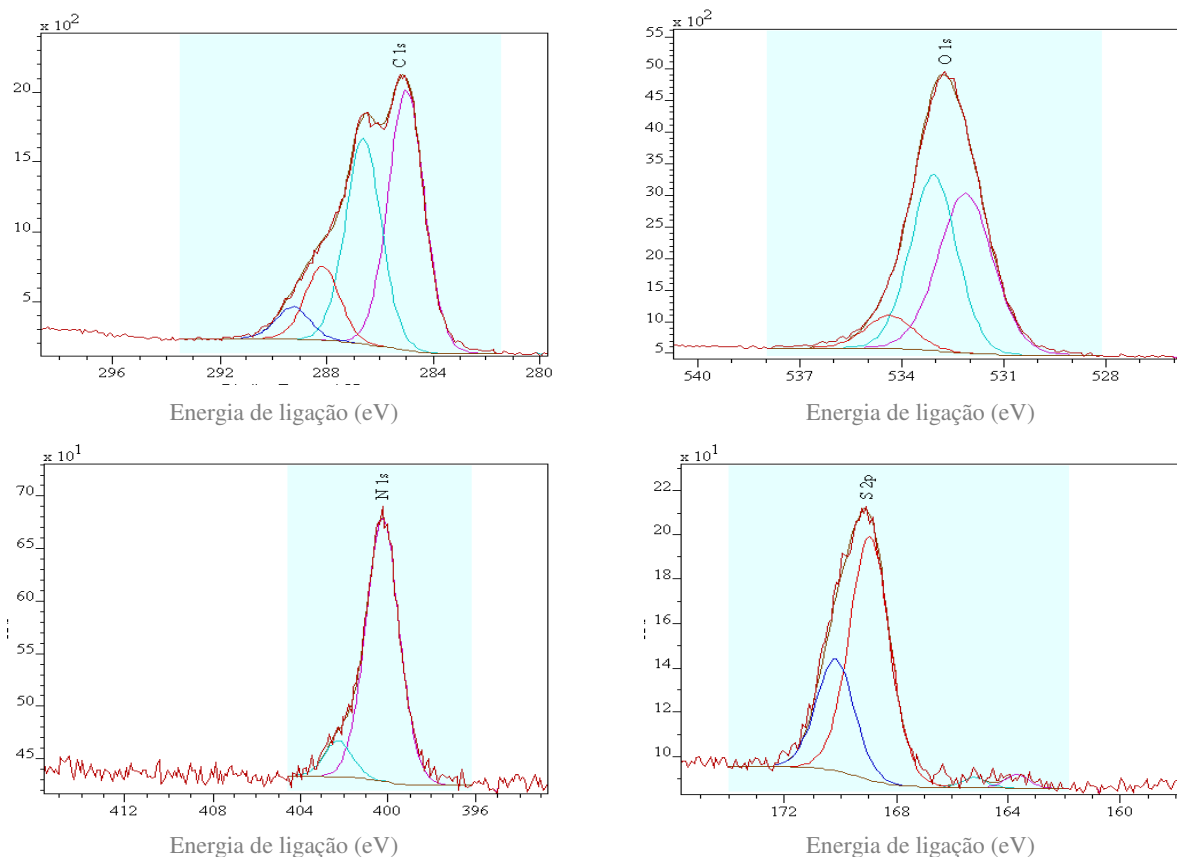


Figura 4.30 - Espectros de fotoelétrons do C1s, O1s, N1s e S2p para o resíduo+Cr(VI).

O nitrogênio presente nas amostras (como, por exemplo, no espectro do resíduo+Cr(VI) apresentado na Figura 4.30) é composto basicamente por duas bandas em aproximadamente 400 e 402 eV, elas podem ser atribuídas a amina protonada ou átomos de nitrogênio do grupo amino oxidados (PARK; YUN; PARK, 2008). Enquanto os picos do S 2p correspondem à presença de enxofre oxigenado sob a forma de grupos de sulfonato.

A presença de cromo foi detectada nos bioadsorventes após contato com o metal, e os picos Cr 2p com contribuições correspondentes aos níveis de energia $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ foram analisados. As bandas a 577,3 eV e 579,8 eV podem ser atribuídas a Cr(III) e Cr(VI), respectivamente (WAGNER et al., 1979). Kushwaha et al. (2012) realizaram tratamentos térmicos e químicos em casca de palmeira para uso na remoção do cromo e encontraram contribuições de picos do Cr 2p referentes a BE do Cr(III) variando entre 577,2 - 577,8 eV e 586,9 - 588,0 eV, enquanto as contribuições de picos do Cr 2p referentes a BE do Cr(VI) variaram entre 578,9 - 581,7 eV e 583,0 - 586,2 eV.

Os resultados de XPS mostram a presença de ambas as formas de cromo nos adsorventes contaminados com metal. Não foi detectada a presença de cromo hexavalente em fase líquida nas soluções de nitrato de cromo (III) nem antes, nem após a bioadsorção, mas dependendo do potencial de oxi-redução do sistema pode ter ocorrido a oxidação do cromo trivalente à hexavalente na superfície do adsorvente. O diagrama termodinâmico do potencial redox (E_h) *versus* pH (diagrama de Pourbaix, Figura 4.31) apresenta as espécies de cromo presentes no meio contaminado. A distribuição das espécies Cr(III) e Cr(VI) no ambiente depende das reações químicas com os componentes da matriz com a qual está em contato e das condições redox do meio (RICHARD; BOURG, 1991). Observando o diagrama verifica-se que no pH = 3, para o qual foram realizados os ensaios de bioadsorção, o cromo pode estar presente na forma hexavalente para elevados potenciais redox ($> 0,9$ V).

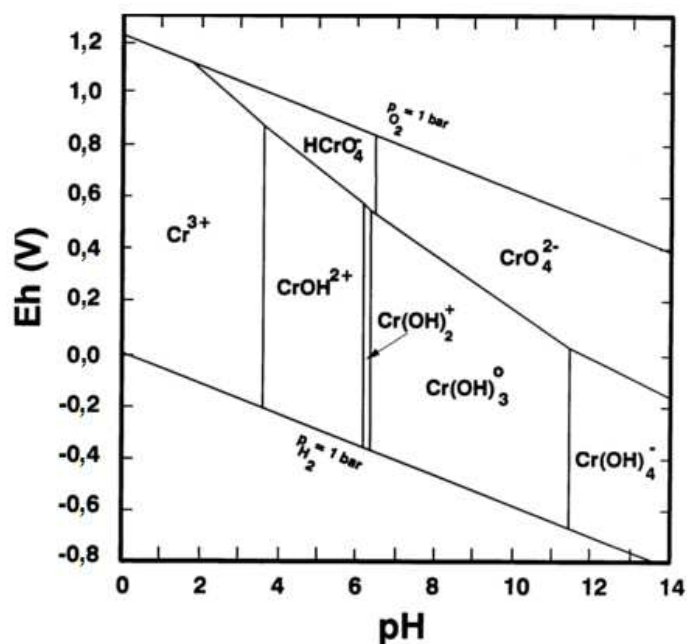


Figura 4.31 - Diagrama de Pourbaix para o cromo (25 °C, 1 bar). Adaptado de Palmer e Wittbrodt (1991).

A razão entre as quantidades de Cr(III) e (VI) presentes na alga e no resíduo foi calculada com base nas energias de ligação em 577 e 579 eV, respectivamente. A alga contaminada com cromo total apresenta uma razão Cr(III)/Cr(VI) de 2,22, e o resíduo de

1,90, indicando que a quantidade de cromo na forma trivalente presente na superfície da alga é maior que o dobro da quantidade de cromo hexavalente. O resultado confirma a ocorrência da redução do cromo na superfície do adsorvente com sua adsorção pela biomassa e também sua liberação na fase líquida, como observado na quantificação das espécies de cromo após a adsorção (Figura 4.11).

Park, Yun e Park (2008), estudando a alga marrom *Ecklonia* sp., verificaram por análises de XPS a completa redução do Cr(VI) a Cr(III), atribuindo aos grupos do biomaterial contendo oxigênio a remoção do cromo trivalente resultante da redução do cromo hexavalente. Os autores afirmam ainda que uma baixa concentração de prótons na biomassa poderia causar a redução apenas parcial do Cr(VI), fato que foi observado neste estudo.

Murphy et al. (2009) avaliaram por meio de XPS a bioadsorção de cromo trivalente e total em algas marinhas marrom, verde e vermelha, constatando a redução do cromo hexavalente a trivalente. Observaram também que a ligação do cromo afeta as quantidades relativas do grupo carboxílico e de alcoóis nos polissacarídeos da biomassa, variando em sua extensão entre as espécies e, portanto, apontam o envolvimento destes grupos na remoção do Cr total. Assim como neste trabalho, a redução do Cr(VI) à Cr(III) foi parcial, com razões Cr(III)/Cr(VI) entre 1,79 e 2,22. Para o cromo trivalente acreditam em mecanismos de troca iônica como responsáveis pela remoção.

Com o objetivo de avaliar o tipo de ligação do cromo ao bioadsorvente, referências de Cr_2S_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, e Cr_2O_3 foram avaliadas por XPS (Figura 4.32). Comparando as energias de ligação dos espectros de referência com os espectros Cr 2p para a alga e o resíduo contaminados com cromo, Figura 4.33, observam-se duas formas do metal: cromo ligado ao enxofre e cromo na forma de Cr_2O_3 . Aproximadamente 13% do cromo presente na biomassa está ligado com enxofre tanto para a *Sargassum* + Cr(III) quanto para a *Sargassum* + Cr(VI), para o resíduo + Cr(VI) a porcentagem foi de 7,5% enquanto para o resíduo + Cr(III) esta porcentagem foi de 29%. As pequenas porcentagens de enxofre presentes nos alginatos também levaram à formação de ligações Cr-S, conforme se verifica na Tabela 4.20, contribuindo para remoção do cromo.

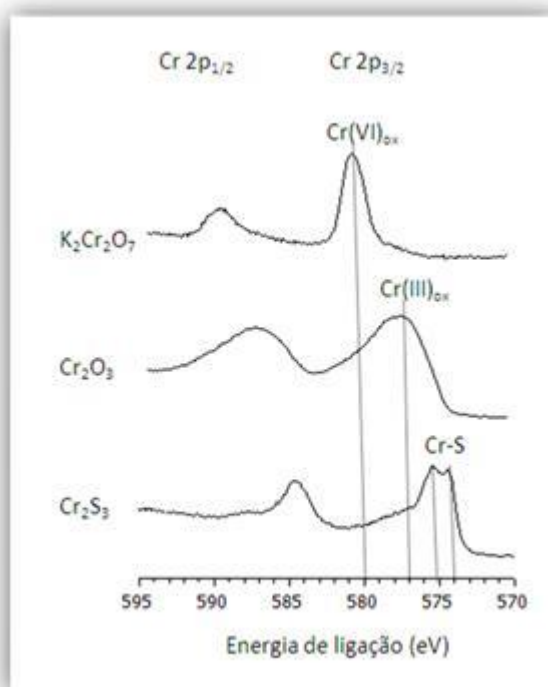


Figura 4.32 - Espectros de XPS do Cr 2p para os compostos referência.

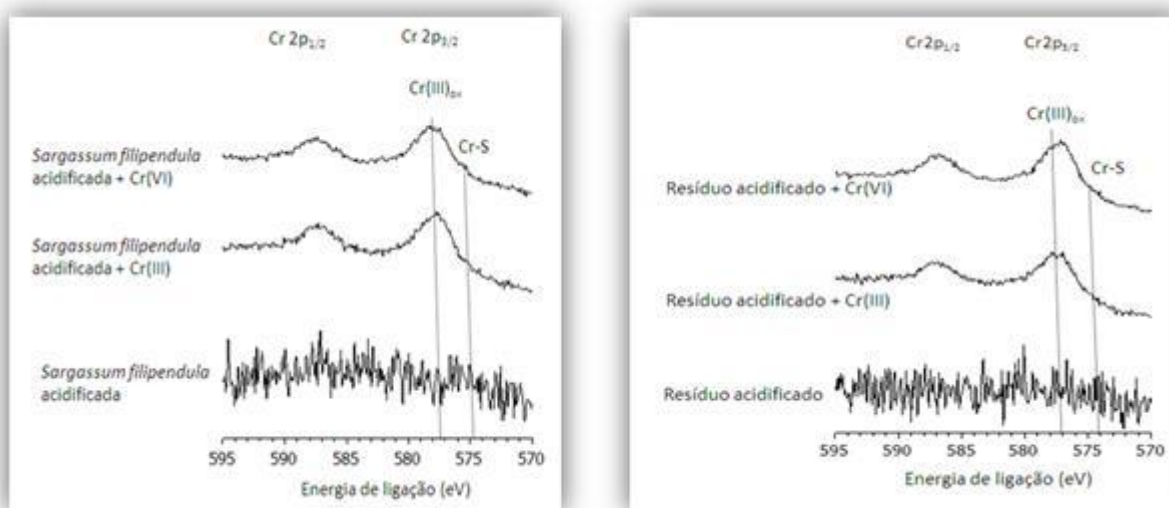


Figura 4.33 - Espectros de XPS do Cr 2p para alga e o resíduo antes e após a bioadsorção.

Avaliando os resultados experimentais obtidos, as análises de caracterização do bioadsorvente e a literatura (YANG; CHEN, 2008; PARK; YUN; PARK, 2006; PARK;

YUN; PARK, 2008) foi proposto o mecanismo apresentado na Figura 4.34 para a remoção das espécies de cromo pelos adsorventes estudados. A dificuldade na previsão de interações entre adsorventes orgânicos naturais e íons metálicos se deve à grande heterogeneidade química da biomassa e às interações eletrostáticas entre sua carga e os íons metálicos (BOUANDA et al., 2002). A remoção do cromo total, presente em solução na forma aniônica é um processo complexo que envolve a redução do metal, formação de complexos na superfície do adsorvente e troca iônica. O cromo hexavalente pode formar complexos com grupos funcionais protonados na superfície da alga e do resíduo acidificados, como -COOH , -NH_2 e $\text{-SO}_3\text{H}$. O Cr(VI) pode também oxidar os grupos de alcoóis secundários do bioadsorvente, enquanto é reduzido a Cr(III) . Os cátions de Cr(III) , formados pela reação redox ou diretamente nesta forma quando do estudo com nitrato de cromo (III), interagem por troca iônica com íons de metais alcalinos como Ca^{2+} presentes nos bioadsorventes, ou ainda formando complexos devido a reações de coordenação (CHEN; YANG, 2005), em especial com grupos sulfônicos e carboxílicos (Figura 4.33).

Ao avaliar os experimentos, em especial para o cromo total, verifica-se que o mecanismo de bioadsorção é fortemente dependente das condições do sistema: um baixo pH de trabalho facilita a remoção do cromo total e o fenômeno provoca um consumo de H^+ da solução, levando ao aumento do pH. A reação redox é endotérmica, o aumento da temperatura leva ao aumento da redução e adsorção, dependendo ainda da concentração de cromo em solução e da composição do bioadsorvente. Observou-se que, dependendo da concentração inicial de cromo hexavalente em solução e de prótons na superfície do bioadsorvente, pode ocorrer a redução parcial ou total do cromo hexavalente a cromo trivalente. A libertação do Cr(III) , proveniente da redução na fase aquosa (após adsorção do cromo total grande parte do metal estava presente em solução na forma trivalente, Figura 4.11) ocorre devido à repulsão eletrônica entre os grupos carregados positivamente e o Cr(III) .

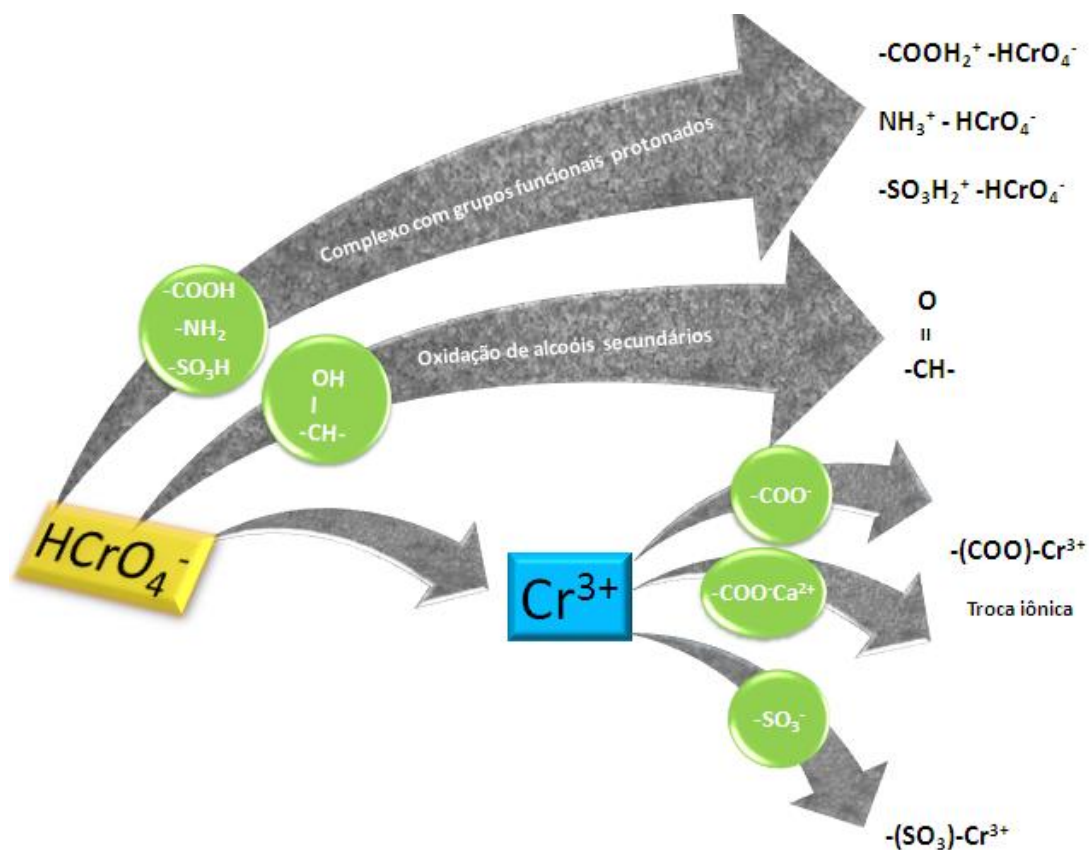


Figura 4.34 - Esquema da bioadsorção das espécies de cromo pelos bioadsorventes em estudo.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Com o desenvolvimento deste trabalho pode-se destacar as seguintes conclusões:

Os alginatos extraídos da alga marinha brasileira *Sargassum filipendula* apresentam baixas razões M/G e estão de acordo com a literatura, indicando forte potencial para uso industrial do biopolímero.

Os ensaios de cinética mostraram a existência de diferentes mecanismos para bioadsorção das diferentes espécies de cromo pelos bioadsorventes, com cinéticas mais rápidas para o cromo trivalente e mais lentas para o cromo total. Várias etapas de transferência de massa limitam a difusão dos íons e não somente a difusão intrapartícula. Para o cromo total verificou-se a redução do Cr(VI) a Cr(III) no estudo cinético.

Os bioadsorventes avaliados apresentaram altas afinidades por ambas as formas de cromo estudadas. As capacidades máximas dadas pelo ajuste de Langmuir variaram de 0,411 a 2,493 mmol/g com maior capacidade de remoção do cromo total em comparação ao cromo trivalente. Os alginatos apresentaram baixa interação com o cromo total e capacidades de remoção inferiores as da alga e resíduo para o cromo trivalente. As capacidades de adsorção da alga e do resíduo foram próximas para ambas as formas do cromo, incentivando o uso do resíduo da extração do alginato como um adsorvente alternativo e de baixo custo para remoção de cromo de efluentes industriais.

A influência da razão M/G na remoção do cromo pela mesma espécie de *Sargassum* coletada em diferentes estações do ano foi evidenciada.

Os ensaios em sistema dinâmico mostraram boa resistência mecânica da alga e do resíduo acidificados durante a remoção de ambas as espécies de cromo. As curvas de ruptura do Cr(III) para ambos os bioadsorventes tem formato similar e assim como nos ensaios em sistema estático, a *Sargassum filipendula* apresentou capacidade de adsorção ligeiramente superiores à obtida para o resíduo na remoção do cromo trivalente. Para o cromo total, observa-se a redução do Cr(VI) a Cr(III) ao longo do ex-

perimento aumentando a resistência à transferência de massa e retardando a saturação do leito.

As análises de microscopia mostraram que o processo de bioadsorção foi homogêneo. Análises de FTIR e XPS indicaram um processo de bioadsorção complexo para o Cr(VI), com grupos carboxila, amino e sulfônico envolvidos e a redução do Cr(VI) a Cr(III) durante o processo de bioadsorção. A remoção do cromo trivalente pela alga e o resíduo também envolveu os grupos carboxila, amino e sulfúrico e mecanismos de troca iônica. Mecanismos de troca iônica foram os principais responsáveis pela remoção do cromo trivalente com os alginatos.

Este trabalho apresenta novos adsorventes alternativos e renováveis para a remoção de metais pesados, em especial do cromo em suas diferentes formas, incentivando ainda o uso de um alginato brasileiro industrialmente e o reaproveitamento do resíduo de sua extração. A tese também permitiu melhor compreender a adsorção das diferentes espécies de cromo, propondo mecanismos para remoção do metal pelos adsorventes estudados.

5.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade ao presente trabalho e obter avanços na área apresentam-se as sugestões:

- Acompanhar o crescimento dos bancos de *Sargassum* ao longo do ano para ratificação do potencial para uso industrial do alginato extraído desta alga e conhecimento da recuperação da planta após colheita.
- Estudar técnicas para purificação e neutralização do alginato extraído, com determinação de propriedades reológicas e massa molar para melhor avaliação da sua qualidade.
- Testar diferentes eluentes para o estudo da dessorção do cromo, em especial do cromo hexavalente, que devido a ocorrência da redução juntamente com a adsorção pode dificultar sua recuperação. Uma vez definido o eluente adequado, estudar ciclos de adsorção/dessorção.

- Desenvolver modelos matemáticos para descrever os dados experimentais, considerando a ocorrência da redução acoplada a adsorção para o cromo hexavalente.
- Estudar o resíduo da extração do alginato como bioadsorvente para outros metais e em sistemas binários.
- Estudar o comportamento do potencial redox ao longo dos experimentos para melhor compreensão de reações de oxi-redução do cromo.
- Otimizar o processo contínuo para remoção do cromo hexavalente, através da variação de parâmetros como vazão, concentração, etc.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKSU, Z.; ERTUGRUL, S.; DÖNMEZ, G. Single and binary chromium (VI) and remazol black B biosorption properties of *Phormidium* sp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 1, p. 310-318, ago. 2009.
- ALCOCK, N. W.; TRACY, V. M.; WADDINGTON, T. C. Acetates and acetato-complexes. Part 2. Spectroscopic studies. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 21, p. 2243, 1976.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D1687: Standard Test Methods for Chromium in Water, West Conshohocken, 2007, 7 p.
- AMORIM, W. B. DE. **Estudo do processo de dessorção de cromo hexavalente presente em algas marinhas provenientes do processo de bioissorção**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2000. 122 p. Tese (Doutorado).
- APONTE DE OTAOLA, N. E.; DIAZ-PIFERRER, M.; GRAHAM, H. D. Seasonal variations and anatomical distribution of alginic acid in *Sargassum* spp. found along the coasts of Puerto Rico. **Journal of Agriculture of the University of Puerto Rico**, v. 47, n. 4, p. 464-475, 1983.
- ARAÚJO, M. M.; TEIXEIRA, J. A. Trivalent chromium sorption on alginate beads. **International Biodeterioratio and Biodegradation**, v. 40, n. 1, p. 63-74, 1997.
- ARAVINDHAN, R.; MADHAN, B.; RAO, J. R.; NAIR, B. U.; RAMASAMI, T. Bioaccumulation of chromium from tannery wastewater: an approach for chrome recovery and reuse. **Environmental science & technology**, v. 38, n. 1, p. 300-306, 2004.
- BABA, M.; SNOECK, R.; PAUWELS, R.; DECLERCQ, E. Sulfated polysaccharides are potent and selective inhibitors of various enveloped viruses, including herpes-simplex virus, cytomegalo-virus, vesicular stomatitis-virus, and human immunodeficiency virus. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 32, n. 11, p. 1742-1745, 1988.
- BAI, S. R.; ABRAHAM, T. E. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. **Bioresource Technology**, v. 79, p. 73-81, 2001.
- BAIRD, C. **Environmental Chemistry**, 2. ed., New York: Ed. W H Freeman, 1999. 557 p.
- BARAL, S. S. DAS, N.; CHAUDHURY, G. R.; DAS, S. N. A preliminary study on the adsorptive removal of Cr(VI) using seaweed, *Hydrilla verticillata*. **Journal of hazardous materials**, v. 171, n. 1-3, p. 358-369, 2009.

- BEHAIRY, A.; EL-SAYED, M. M. Biochemical composition of some marine brown algae from Jeddah Coast, Saudi Arabia. **Indian Journal of Marine Sciences**, v. 12, p. 200-201, 1983.
- BERMÚDEZ, Y. G.; RICO, I. L. R.; GUIBAL, E.; HOCES, M. C. DE; MARTÍN-LARA, M. A. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Sargassum muticum* brown alga. Application of statistical design for process optimization. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 68-76, 2012.
- BERNARDO, G.-R. R.; RENE, R.-M. J.; CATALINA, A.-D. L. T. Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism. **Journal of hazardous materials**, v. 170, n. 2-3, p. 845-854, 2009.
- BHATNAGAR, A.; VILAR, V. J. P.; FERREIRA, C.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Optimization of nickel biosorption by chemically modified brown macroalgae (*Pelvetia canaliculata*). **Chemical Engineering Journal**, v. 193-194, p. 256-266, 2012.
- BOLD, H.C; WYNNE, M. J. **Introduction to the algae**. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall; 1985. 516 p.
- BOUANDA, J.; DUPONT, L.; DUMONCEAU, J.; APLINCOURT, M. Use of a NICA-Donnan approach for analysis of proton binding to a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 373, n. 3, p. 174-182, 2002.
- CABATINGAN, L. K.; AGAPAY, R. C.; RAKELS, J. L. L.; OTTENS, M.; VAN DER WIELEN, L. A. M. Potential of biosorption for the recovery of chromate in industrial wastewaters. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 10, p. 2302-2309, 2001.
- CALERO, M.; HERNÁINZ, F.; BLÁZQUEZ, G.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M. A. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. **Journal of hazardous materials**, v. 171, n. 1-3, p. 886-93, 15 dez. 2009.
- CARRARA, S. M. C. M. **Estudos de viabilidade do reuso de efluentes líquidos gerados em processos de galvanoplastia por tratamento físico-químico**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1997. 119p. Dissertação (Mestrado).
- CAZÓN, J. P. H.; BENÍTEZ, L.; DONATI, E.; VIERA, M. Biosorption of chromium(III) by two brown algae *Macrocystis pyrifera* and *Undaria pinnatifida*: equilibrium and kinetic study. **Engineering in Life Sciences**, v. 12, n. 1, p. 95-103, 2012.
- CERVANTES, C.; CAMPOS-GARCÍA, J.; DEVARIS, S.; GUTIÉRREZ-CORONA, F.; LOZA-TAVERA, H.; TORRES-GUZMÁN, J. C.; Moreno-Sánchez, R. Interactions of chromium with microorganisms and plants. **FEMS microbiology reviews**, v. 25, n. 3, p. 335-347, 2001.

CHANDIA, N. P.; MATSUHIRO, B.; VASQUEZ, A. E. Alginic acids in *Lessonia trabeculata*: characterization by formic acid hydrolysis and FT-IR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 46, p. 81-87, 2001.

CHANDIA, N. P. MATSUHIRO, B.; MEJIAS, E.; MOENNE, A. Alginic acids in *Lessonia vadosa*: partial hydrolysis and elicitor properties of the polymannuronic acid fraction. **Journal of Applied Phycology**, v. 16, n. 1998, p. 127-133, 2004.

CHAPMAN, V. J. **Seaweeds and their uses**. London: Chapman and Hall, 1980, p. 194-240.

CHEN, J. P.; HONG, L.; WU, S.; WANG, L. Elucidation of interactions between metal ions and Ca alginate-based ion-exchange resin by spectroscopic analysis and modeling simulation. **Langmuir**, v. 18, n. 24, p. 9413-9421, 2002.

CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. **Carbon**, v. 41, n. 10, p. 1979-1986, 2003.

CHEN, J. P.; YANG, L. Chemical Modification of *Sargassum* sp. for Prevention of Organic Leaching and Enhancement of Uptake during Metal Biosorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 26, p. 9931-9942, 2005.

CHEN, J. P.; YANG, L. Study of a heavy metal biosorption onto raw and chemically modified *Sargassum* sp. via spectroscopic and modeling analysis. **Langmuir**, v. 22, p. 8906- 8914, 2006.

CHEPCANOFF, V. **Separação e recuperação de cromo e outros elementos de valor em soluções de trabalho e resíduos industriais de galvanoplastia por troca iônica**. São Paulo: IPEN- Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2001. 58 p. Dissertação (Mestrado).

CHOJNACKA, K. Biosorption of Cr(III) ions by eggshells. **Journal of Hazardous Materials**, v. 121, n. 1-3, p. 167-217, 2005.

CHURCH, F. C.; MEADE, J. B.; TREANOR, R. E.; WHINNA, H. C. Antithrombin activity of fucoidan - the interaction of fucoidan with heparin cofactor-II, antithrombin-III, and thrombin. **Journal of Biological Chemistry**, v. 264, p. 3618-3623, 1989.

CIESLAK-GOLONKA, M. Toxic and mutagenic effects of chromium(VI). A review. **Polyhedron**, v. 15, n. 21, p. 3667-3689, 1995.

CLARK, W. M. **Oxidation-reduction potentials of organic systems**. Baltimore: Williams & Wilkins 1960, p. 356-518.

CLOTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, 3 ed., London: Academic Press, 1990.

COLLIEC, S.; FISCHER, A. M.; TAPONBRETAUDIERE, J.; BOISSON, C.; DURAND, P.; JOZEFONVICZ, J. Anticoagulant properties of a fucoidan fraction. **Thrombosis Research**, v. 64, n. 2, p. 143-154, 1991.

COSTA, C. A. **Sorção de íons cobre, níquel e zinco com o rejeito do beneficiamento de carvões e outros materiais alternativos**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998. 64 p. Dissertação (Mestrado).

COTTON, F. A.; WILKENSEN, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. ed, Editora John Wiley and Sons, 1988.

CRAIGIE, J. S.; MORRIST, E. R.; REEST, D. A.; THORN, D. Alginate block structure in Phaeophyceae from Nova Scotia: variation with species, environment and tissue-type. **Carbohydrate research**, v. 4, n. 22530, p. 237-252, 1984.

CUI, H.; FU, M.; YU, S.; WANG, M. K. Reduction and removal of Cr(VI) from aqueous solutions using modified byproducts of beer production. **Journal of hazardous materials**, v. 186, n. 2-3, p. 1625-1631, 2011.

CURRIE, A. J.; TURVEY, J. R. An enzymic method for the assay of d-mannuronan C-5 epimerase activity. **Carbohydrate Research**, v. 107, n. 1, p. 156-159, 1982.

DAMBIES, L.; GUIMON, C.; YIACOUMI, S.; GUIBAL, E. Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 177, p. 203-214, 2001.

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

DAVIS, T. A.; RAMIREZ, M.; MUCCI, A.; LARSEN, B. Extraction, isolation and cadmium binding of alginate from *Sargassum* spp. **Journal of Applied Phycology**, v. 16, n. 4, p. 275-284, 2004.

DAY Jr., R. A.; UNDERWOOD, A. L., **Quantitative Analysis**, 5. ed, Editora Prendice Hall, 1974, p. 418-441.

DEAN, S. A.; TOBIN, J. M. Uptake of chromium cations and anions by milled peat. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 27, n. 1-2, p. 151-156, 1999.

DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Sumário Mineral, 2011. Disponível em: <www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/.../cromo_SM2011.doc> Acesso em: 15 de setembro de 2012.

DITBERT, I. M. VILAR, V. J. P.; SILVA, E. A. B. da; SOUZA, S. M. A. G. U. de; SOUZA, A. A. U. de; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Adding value to marine

macro-algae *Laminaria digitata* through its use in the separation and recovery of trivalent chromium ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 193-194, p. 348-357, 2012.

DODGE, J. D. **The Fine Structure of Algal Cells** London: Academic Press, 1973, p. 14-45.

DRAGET, K. I.; TAYLOR, C. Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 2, p. 251-256, 2011.

DUPONT, L.; GUILLON, E. Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 18, p. 4235-4241, 2003.

EDGEELL, M. J.; BAER, D. R.; CASTLE, J. E. Biased referencing experiments for the XPS analysis of non-conducting materials. **Applied Surface Science**, v. 26, n. 2, p. 129-149, 1986.

ESCUADERO, C.; FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Chromium sorption on grape stalks encapsulated in calcium alginate beads. **Environmental Chemistry Letters**, v. 4, n. 4, p. 239-242, 2006.

FATHIMA, N. N.; ARAVINDHAN, R.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. Solid waste removes toxic liquid waste: adsorption of chromium(VI) by iron complexed protein waste. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 8, p. 2804-2810, 2005.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y-H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of hazardous materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, 2009.

FENORADOSOA, T. A.; ALI, G.; DELATTRE, C.; LAROCHE, C.; PETIT, E.; WADOUACHI, A.; MICHAUD, P. Extraction and characterization of an alginate from the brown seaweed *Sargassum turbinarioides* Grunow. **Journal of Applied Phycology**, v. 22, n. 2, p. 131-137, 2009.

FIGUEIRA, M. M.; VOLESKY, B.; CIMINELLI, V. S. T.; RODDICK, F. A. Biosorption of metals in brown seaweed biomass. **Water Research**, v. 34, n. 1, p. 196-204, 2000.

FINSTER, J.; KLINKENBERG, E-D.; HEEG, J.; BRAUN, W. ESCA and SEXAFS investigations of insulating materials for ULSI microelectronics. **Vacuum**, v. 41, n. 7-9, p. 1586-1589, 1990.

FOUREST, E.; VOLESKY, B. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 1, p. 277-282, 1996.

FORTES-XAVIER, A. C. M. **O Gênero *Sargassum* C. Agardh (Phaeophyta, Fucales) no litoral brasileiro**. São Paulo: Instituto de Biociência da Universidade Estadual de São Paulo, 2000. 135p. Tese (Doutorado).

FUKS, L.; FILIPIUK, D.; MAJDAN, M. Transition metal complexes with alginate biosorbent. **Journal of Molecular Structure**, v. 792-793, p. 104-109, 2006.

GALLIOS, G. P.; VACLAVIKOVA, M. Removal of chromium (VI) from water streams: a thermodynamic study. **Environmental Chemistry Letters**, v. 6, n. 4, p. 235-240, 2007.

GARCIAVILLALON, D.; GILFERNANDEZ, C. Antiviral activity of sulfated polysaccharides against African swine fever virus. **Antiviral Research**, v. 15, n. 2, p. 139-148, 1991.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and unit operations**. 3 ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1993. 921 p.

GILLESPIE, R. D.; CRITCHLEY, A. T. Phenology of *Sargassum* spp. (Sargassaceae, Phaeophyta) from Reunion Rocks, KwaZulu-Natal, South Africa. **Hydrobiologia**, v. 398/399, n. 1, p. 201-210, 1999.

GOKHALE, S. V.; JYOTI, K. K.; LELE, S. S. Modeling of chromium (VI) biosorption by immobilized *Spirulina platensis* in packed column. **Journal of hazardous materials**, v. 170, n. 2-3, p. 735-743, 2009.

GOMEZ, C. G.; LAMBRECHT, M. V. P.; LOZANO, J. E.; RINAUDO, M.; VILLAR, M. A.; Influence of the extraction-purification conditions on final properties of alginates obtained from brown algae (*Macrocystis pyrifera*). **International journal of biological macromolecules**, v. 44, n. 4, p. 365-371, 2009.

GRANT, G. T.; MORRIS, E. R.; REES, D. A.; SMITH, P. J. C.; THOM, D. Biological interactions between polysaccharides and divalent cation: the egg-box model, **FEBS Letters**, v. 32, p. 195-198, 1973.

GRASDALEN, H.; LARSEN, B.; SMIDSRØD, O. A p.m.r. study of the composition and sequence of uronate residues in alginates. **Carbohydrate Research**, v. 68, p. 23-31, 1979.

GRASDALEN, H. High-field, ¹H-N.M.R. spectroscopy of alginate: sequence structure and linkage conformations. **Carbohydrate Research**, v. 118, p. 255-260, 1983.

GUPTA, V. K.; GUPTA, M.; SHARMA, S. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud, an aluminium industry waste. **Water research**, v. 35, n. 5, p. 1125-1134, 2001.

HAHN, T.; LANG, S.; ULBER, R.; MUFFLER, K. Novel procedures for the extraction of fucoidan from brown algae. **Process Biochemistry**, v. 47, n. 12, p. 1691-1698, 2012.

HAN, R.; ZOU, W.; LI, H.; LI, Y.; SHI, J. Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 2, p. 934-942, 2006.

HAUG, A. The affinity of some divalent metals to different types of alginates. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 15, p. 1794-1795, 1961.

HAUG, A.; LARSEN, B.; SMIDSRØD, O. Correlation between chemical structure and physical properties of alginates. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 21, p. 691-704, 1967.

HAYASHI, A. M. **Remoção de cromo hexavalente através de processos de bioissorção em algas marinhas**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2001. 323 p. Tese (Doutorado)

HO, Y.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HELFFERICH, F. G. **Ion Exchange**. New York: McGraw-Hill, 1962, 624 p.

HERNANDEZ-CARMONA, G.; MCHUGH, D. J.; LOPEZ-GUTIERREZ, F. Pilot plant scale extraction of alginates from *Macrocystis pyrifera*: studies on extraction conditions and methods of separating the alkaline-insoluble residues. **Journal of Applied Phycology**, v. 11, p. 493-502, 2000.

IBÁÑEZ, J. P.; UMETSU, Y. Potential of protonated alginate beads for heavy metals uptake. **Hydrometallurgy**, v. 64, p. 89-99, 2002.

IPPC - INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL, Joint Research Centre - European Commission. **Reference document on best available techniques for the tanning of hides and skins**. Sevilha, 2003. Disponível em: <<http://www.jrc.es/pub/english.cgi/0/733169>> Acessado em: 16 de agosto de 2011.

IARC - INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: overall evaluation of carcinogenicity. An updating of IARC Monographs**. WHO: France, v. 1-42, n. 7, 1987.

JI, F.; LI, C.; XU, J.; LIU, P. Dynamic adsorption of Cu(II) from aqueous solution by zeolite/cellulose acetate blend fiber in fixed-bed. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 434, p. 88-94, 2013.

JORDÃO, C. P.; SILVA, A. C.da; PEREIRA, J. L.; BRUNE, W. Contaminação por cromo de águas de rios provenientes de curtumes em Minas Gerais. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 47-52, 1999.

- JOTHISARASWATHI, S.; BABU, B.; RENGASAMY, R. Seasonal studies on alginate and its composition II: *Turbinaria conoides* (J.Ag.) Kütz. (Fucales, Phaeophyceae). **Journal of Applied Phycology**, v. 18, n. 2, p. 161–166, 2006.
- KHOTIMCHENKO, M.; KOVALEV, V.; KHOTIMCHENKO, Y. Comparative equilibrium studies of sorption of Pb(II) ions by sodium and calcium alginate. **Journal of environmental sciences (China)**, v. 20, n. 7, p. 827–31, 2008.
- KLEINÜBING, S. J. **Bioadsorção competitiva dos íons níquel e cobre em alginato e alga marinha *Sargassum filipendula***. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2009. 149 p. Tese (Doutorado).
- KLEINÜBING, S. J.; VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M.; GUIBAL, E.; SILVA, M. G. C. da Characterization and evaluation of copper and nickel biosorption on acidic algae *Sargassum Filipendula*. **Materials Research**, v. 13, n. 4, p. 541-550, 2010.
- KLEINÜBING, S. J. SILVA, F. G. da; BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C. da Extraction of alginate biopolymer present in marine alga *Sargassum filipendula* and bioadsorption of metallic ions. **Materials Research**, v. 16, n. 2, p. 481-488, 2013.
- KOTAŚ, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)**, v. 107, n. 3, p. 263-283, 2000.
- KOZLOWSKI, C. A.; WALKOWIAK, W. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes. **Water Research**, v. 36, p. 4870-4876, 2002.
- KRATOCHVIL, D.; PIMENTEL, P.; VOLESKY, B. Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 18, p. 2693-2698, 1998.
- KRISHNANI, K. K.; AYYAPPAN, S. Heavy metals remediation of water using plants and lignocellulosic agrowastes. **Reviews of Environmental Contamination & Toxicology**, v.188, p. 59-84, 2006.
- KUSHWAHA, S.; SREEDHAR, B.; SUDHAKAR, P. P. A spectroscopic study for understanding the speciation of Cr on palm shell based adsorbents and their application for the remediation of chrome plating effluents. **Bioresource technology**, v. 116, p. 15-23, 2012.
- KYLIN H. Biochemistry of sea algae. **Hoppe-Seyler's Z Physiol Chem**, v. 94, p. 337-425, 1915.
- LAGOA, R.; RODRIGUES, J. R. Evaluation of dry protonated calcium alginate beads for biosorption applications and studies of lead uptake. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 143, n. 2, p. 115-128, 2007.

- LAGOA, R.; RODRIGUES, J. R. Kinetic analysis of metal uptake by dry and gel alginate particles. **Biochemical Engineering Journal**, v. 46, n. 3, p. 320-326, 2009.
- LARSEN, B. Alginate biosynthesis. **Proceedings of the International Seaweed Symposium**, v. 10, p. 7-34, 1981.
- LARSEN B. **Fucoidan**. New York: Cambridge University Press, 1978 In: Hellebust JA, Craigie JS, editors. Handbook of phycological methods: physiological and biological methods, p. 152-156, 1978.
- LARSEN, B.; SALEM, D. M. S. A.; SALLAM, M. A. E.; MISHRIKEY, M. M.; BELTAGY, A. I. Characterization of the alginates from algae harvested at the Egyptian Red Sea coast. **Carbohydrate Research**, v. 338, n. 22, p. 2325-2336, 2003.
- LEAL, D.; MATSUHIRO, B.; ROSSI, M.; CARUSO, F. FT-IR spectra of alginic acid block fractions in three species of brown seaweeds. **Carbohydrate research**, v. 343, n. 2, p. 308-316, 2008.
- LEYVA-RAMOS, R.; FUENTES-RUBIO, L.; GUERRERO-CORONADO, R. M.; MENDONZA-BARRON, J. Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 62, n.1, p. 64-67, 1995.
- LI, Y.-S.; LIU, C.-C.; CHIOU, C. Adsorption of Cr(III) from wastewater by wine processing waste sludge. **Journal of colloid and interface science**, v. 273, n. 1, p. 95-101, 2004.
- LI, H.; LIU, T.; LI, Z.; DENG, L. Low-cost supports used to immobilize fungi and reliable technique for removal hexavalent chromium in wastewater. **Bioresource technology**, v. 99, n. 7, p. 2234-2241, 2008.
- LIN, T.-Y.; HASSID, W. Z. Isolation of guanosine diphosphate uronic acids from a marine brown alga, *Fucus gardneri* Silva. **Journal of Biological Chemistry**, v. 241, n. 14, p. 3283-3293, 1966.
- LINS, V. Algas - Metais Pesados. **Ciência Hoje**, v. 28, n. 163, p.56-57, 2000.
- LÓPEZ-GARCÍA, M.; LODEIRO, P.; HERRERO, R.; VICENTE, M. E. S. de Cr(VI) removal from synthetic and real wastewaters: The use of the invasive biomass *Sargassum muticum* in batch and column experiments. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 1370-1376, 2012.
- LYUBCHIK, S. I.; LYUBCHIK, A. I.; GALUSHKO, O. L.; TIKHONOVA, L. P.; VITAL, J.; FONSECA, I. M.; LYUBCHIK, S. B. Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 242, n. 1-3, p. 151-158, 2004.

MADGWICK, J.; HAUG, A.; LARSEN, B. Polymannuronic acid 5-epimerase from the marine alga *Pelvetia canaliculata* (L.) Dcne. et Thur. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 27, p. 3592-3594, 1973.

MAFRA JR., L. L. M.; CUNHA, S. R. *Sargassum Cymosum* (Phaeophyceae) in southern Brazil: seasonality of biomass, recovery after harvest and alginate yield. **Journal of Coastal Research**, n. 39, p. 1847-1852, 2006.

MALASH, G. F.; EL-KHAIARY, M. I. Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 256-263, 2010.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 46, n. 10, p. 1020-1029, 2007.

MATHEICKAL, J. T.; YU, Q. Biosorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae. **Bioresource Technology**, v. 69, n. 3, p. 223-229, set. 1999.

MATIS, K. A.; MAVROS, P. Recovery of metals by ion flotation from dilute aqueous solutions. **Separation and Purification Reviews**, v. 20, p. 1-48, 1991.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1993. 1130 p.

MCCOURT, R. M. Seasonal patterns of abundance, distributions and phenology in relation to growth strategies of three *Sargassum* species. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 74, p. 141-156, 1984.

MCCLURE, M. O.; MOORE, J. P.; BLANC, D. F.; SCOTTING, P.; COOK, G. M. W.; KEYNES, R. J. et al. Investigations into the mechanism by which sulfated polysaccharides inhibit HIV infection invitro. **AIDS Research and Human Retroviruses**, v. 8, p. 19-26, 1992.

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

MCHUGH, D. J. A guide to the seaweed industry. **FAO Fisheries Technical Papers**, v. 441, 2003.

MEHROTRA, R. C.; BOHRA, R. **Metal Carboxylates**, London: Academic Press, 1983.

MIRETZKY, P.; CIRELLI, A F. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 180, n. 1-3, p. 1-19, 2010.

- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 2, p. 762–811, 2006.
- MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data, **Perkin Elmer Corporation**, 1992.
- MOUSSAVI, G.; BARIKBIN, B. Biosorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 3, p. 893-900, 2010.
- MURPHY, V.; HUGHES, H.; MCLOUGHLIN, P. Cu(II) binding by dried biomass of red, green and brown macroalgae. **Water research**, v. 41, n. 4, p. 731-740, 2007.
- MURPHY, V.; HUGHES, H.; MCLOUGHLIN, P. Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass. **Chemosphere**, v. 70, n. 6, p. 1128-1134, 2008.
- MURPHY, V.; TOFAIL, S. A. M.; HUGHES, H.; MCLOUGHLIN, P. A novel study of hexavalent chromium detoxification by selected seaweed species using SEM-EDX and XPS analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 2-3, p. 425-433, 2009.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**, 3 ed., New York: Wiley Interscience, 1978; p. 233.
- NASERNEJAD, B.; ZADEH, T. E.; POUR, B. B.; BYGI, M. E.; ZAMANI, A. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 1319-1322, 2005.
- NESTLE, N.; KIMMICH, R. Heavy metal uptake of alginate gels studied by NMR microscopy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 115, n. 30, p. 141-147, 1996.
- NIU, C. H.; VOLESKY, B. Biosorption of chromium from aqueous solution. **Environmental Informatics Archives**, v. 4, p. 262-272, 2006.
- OLGUN, A.; ATAR, N. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of lead (II) and nickel (II) onto clay mixture containing boron impurity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1751-1757, 2012.
- ÖZER, A.; ÖZER, D. Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats. **Journal of Hazardous Materials**, v. 100, n. 1-3, p. 2190-229, jun. 2003.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes**, São Paulo: CETESB, 2005. 76 p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>> Acessado em: 16 de agosto de 2011.

PALMER, C. D.; WITTBRODT, P. R. Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites. **Environmental health perspectives**, v. 92, n. 6, p. 25-40, 1991.

PANIKKAR, R.; BRASCH, D. J. Composition and block structure of alginates from New Zealand brown seaweeds. **Carbohydrate Research**, v. 293, n. 1, p. 119-132, 1996.

PAPAGEORGIOU, S. K.; KATSAROS, F. K.; KOUVELOU, E. P.; NOLAN, J. W.; LE DEIT, H.; KANELLOPOULOS, N. K. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 3, p. 1765-1772, 2006.

PAPAGEORGIOU, S. K.; KOUVELOU, E. P.; FAVVAS, E. P.; SAPALIDIS, A. A.; ROMANOS, G. E.; KATSAROS, F. K. Metal-carboxylate interactions in metal-alginate complexes studied with FTIR spectroscopy. **Carbohydrate research**, v. 345, n. 4, p. 469-473, 2010.

PARAB, H.; JOSHI, S.; SHENOY, N.; LALI, A.; SARMA, U. S.; SUDERSANAN, M. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co(II), Cr(III) and Ni(II) onto coir pith. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 3, p. 609-615, 2006.

PARGA, J. R.; COCKE, D. L.; VALVERDE, V.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; MORENO, H.; WEIR, M.; MENCER, D. Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic. **Chemical Engineering & Technology**, v. 28, n. 5, p. 605-612, 2005.

PARK, D.; YUN, Y.-S.; PARK, J. M. Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: screening and kinetics. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 7, p. 2559-2565, 2005.

PARK, D.; YUN, Y.-S.; PARK, J. M. Comment on the removal mechanism of hexavalent chromium by biomaterials or biomaterial-based activated carbons. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 7, p. 2405-2407, 2006.

PARK, D.; YUN, Y.-S.; LEE, D. S.; LIM, S.-R.; PARK, J. M. Column study on Cr(VI)-reduction using the brown seaweed *Ecklonia* biomass. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 3, p. 1377-1384, 2006.

PARK, D.; LIM, S.-R.; YUN, Y.-S.; PARK, J. M.; Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction. **Chemosphere**, v. 70, n. 2, p. 298-305, 2007.

PARK, D.; YUN, Y.-S.; PARK, J. M. XAS and XPS studies on chromium-binding groups of biomaterial during Cr(VI) biosorption. **Journal of colloid and interface science**, v. 317, n. 1, p. 54-61, 2008.

PAULA, E. J. Gênero *Sargassum* C. Ag. (Phaeophyta- Fucales) no litoral do estado de São Paulo, Brasil. **Boletim de Botânica da Universidade de São Paulo**, v. 10, p. 65-118, 1988.

PEHLIVAN, E.; CETIN, S. Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV-visible spectrophotometer. **Journal of hazardous materials**, v. 163, n. 1, p. 448-453, 2009.

PERCIVAL, E. G. V.; MCDOWELL, R. H. **Chemistry and Enzymology of Marine Algal Polysaccharides**. London: Academic Press, 1967. 219 p.

PEREZ, R. ; KAAS, R. ; CAMPELLO, F. ; ARBAULT, S. ; BARBAROUX, O. **La culture des algues marines dans le monde**. Rapport annuel. France: Institut français de recherché pour l'exploitation de la mer (IFREMER), 1992.

PETER, E.; SOBOT, A. Comparison of techniques for compositional and chemical analysis of surfaces, **The PHI Interface**, v. 11, n. 2, 1989.

PIZZI, A. Chromium interactions in CCA/CCB wood preservatives. Part II. Interactions with Lignin. **Holzforschung**, v. 44, p. 419-424, 1990.

PRABHAKARAN, S. K.; VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Removal of Cr(VI) ions by spent tea and coffee dusts: reduction to Cr(III) and biosorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 4, p. 2113-2117, 2009.

RAGAZA, A. R.; HURTADO, A. Q. *Sargassum* studies in Currimao, Ilocos Norte, Northern Philippines II. Seasonal variations in alginate yield and viscosity of *Sargassum carpophyllum* J. Agardh, *Sargassum ilicifolium* (Turner) C. Agardh and *Sargassum siliculosum* J. Agardh (Phaeophyta, Sargassaceae) **Botanica Marina**, v. 42, n. 4, p. 327-331, 1999.

RAKHSHAE, R.; GIAHI, M.; POURAHMAD, A. Studying effect of cell wall's carboxyl-carboxylate ratio change of *Lemna minor* to remove heavy metals from aqueous solution. **Journal of hazardous materials**, v. 163, n. 1, p. 165-173, 2009.

REES, D. A. Polysaccharide shape and their interactions - some recent advances. **Pure and Applied Chemistry**, v. 53, p. 1-14, 1981.

RENGARAJ, S.; JOO, C. K.; KIM, Y.; YI, J. Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H. **Journal of Hazardous Materials**, v. 102, n. 2-3, p. 257-275, 2003.

RESOLUÇÃO CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acessado em: 20 de setembro de 2012.

RICHARD, F. C.; BOURG, A. C. M. Aqueous geochemistry of chromium: a review. **Water research**, v. 25, n. 7, p. 807-816, 1991.

RIOU, D.; COLLIECJOUAULT S.; DUSEL D. P.; BOSCH S.; SIAVOSHIAN S.; LEBERT V.; et al. Antitumor and antiproliferative effects of a fucan extracted from *Ascophyllum nodosum* against a non-small-cell bronchopulmonary carcinoma line. **Anticancer Research**, v. 16, n. 3A, p. 1213-1218, 1996.

ROBENS, E.; ROUQUEROL, J.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. **Characterization of porous solids III**. Amsterdam: Elsevier, 1994. 133 p.

ROCHA, S. C. S.; CAVALCANTE, J. de A.; SILVA, M. G. C. da; PINHO, C. G. Influence of the drying conditions of *Sargassum* sp. alga on the bioadsorption of hexavalent chromium. **Environmental Technology**, v. 27, n. 9, p. 979-990, 2006.

ROMERO-GONZÁLEZ, J.; PERALTA-VIDEA, J. R.; RODRÍGUEZ, E.; RAMIREZ, S. L.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto Agave lechuguilla biomass. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, n. 4, p. 343-347, 2005.

ROMERO-GONZÁLEZ, J.; PERALTA-VIDEA, J. R.; RODRÍGUEZ, E.; DELGADO, M.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr(III) removal from aqueous solutions: thermodynamic studies. **Bioresource technology**, v. 97, n. 1, p. 178-182, 2006.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. London: Academic Press, 1999. 467 p.

RUTHVEN, D. M. **Principals of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.

SAG, Y. Biosorption of heavy metals by fungal biomass and modeling of fungal biosorption: a review. **Separation Science and Technology**, v. 30, n. 1, p. 1-48, 2001.

SANTOS, M. S. DOS; YAMANAKA, H. T.; PACHECO, C. E. M. **Bijuterias**, São Paulo: CETESB, 2005. 54 p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>, Acessado em: 15 de agosto de 2011.

SARASWATHI, S. J.; BABU, B.; RENGASAMY, R. Seasonal studies on the alginate and its biochemical composition I: *Sargassum polycystum* (Fucales), Phaeophyceae, **Phycological Research**, v. 51, p. 240-243, 2003.

SAWALHA, M. F.; GARDEA-TORRESDEY, J. L.; PARSONS, J. G.; SAUPE, G.; PERALTA-VIDEA, J. R. Determination of adsorption and speciation of chromium species by saltbush (*Atriplex canescens*) biomass using a combination of XAS and ICP-OES. **Microchemical Journal**, v. 81, n. 1, p. 122-132, 2005.

SCHENKMAN, R. P. F. *Hypnea musciformis* (rhodophyta): ecological influence on growth. **Journal of Phycology**, v. 25, n. 1, p. 192-196, 1989.

SHARMA, A.; GUPTA, M. N. Three phase partitioning of carbohydrate polymers: separation and purification of alginates. **Carbohydrate Polymers**, v. 48, p. 391-395, 2002.

SHENG, P. X.; TING, Y-P.; CHEN, J. P.; HONG, L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. **Journal of colloid and interface science**, v. 275, n. 1, p. 131-141, 2004.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**, 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 1994. 819 p.

SIEGEL, B. Z.; SIEGEL, S. M. The chemical composition of algal cell walls. **CRC critical reviews in microbiology**, v. 3, n. 1, p. 1-26, 1973.

SIVALINGAM, P. M. Bio-deposited trace metals and mineral content studies of some tropical marine algae. **Botanica Marina**, v. 21, p. 327-330, 1978.

SMIDSRØD, O. Molecular basis for some physical properties of alginates in the gel state. **Faraday Discussions Chemical Society**, v. 57, p. 263-274, 1974.

SOUTH, G. R. Alginate levels in New Zealand *Durvillaea* (Phaeophyceae), with particular reference to age variations in *D. antarctica*. In International Seaweed Symposium, IX, 1979, Kobe. **Proceedings**, 1979, p.133-142.

SPERGER, D. M.; FU, S.; BLOCK, L. H.; MUNSON, E. J. Analysis of Composition , Molecular Weight , and Water Content Variations in Sodium Alginate Using Solid-State NMR Spectroscopy. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 100, n. 8, p. 3441-3452, 2011.

SPERLING, M.; XU, S.; WELZ, B. Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) in Water Using Flow Injection On-Line Preconcentration with Selective Adsorption on Activated Alumina and Flame Atomic Absorption Spectrometric Detection. **Analytical Chemistry**, v. 64, n. 24, p. 3101-3108, 1992.

STEGINSKY, C. A.; BEALE, J. M.; FLOSS, H. G.; MAYER, R. M. Structural determination of alginic acid and the effects of calcium-binding as determined by high-field NMR. **Carbohydrate Research**, v. 225, p. 11-26, 1992.

STERN, R. M. **Chromium compounds production and occupational exposure**. Glostrup: The Danish Welding Institute, 1982. 73 p.

STOKKE, B. T.; SMIDSRERØD, O.; BRUHEIM, P.; SKJÅK-BRÆK, G. Distribution of uronate residues in alginate chains in relation to alginate gelling properties. **Macromolecules**, v. 24, p. 4637-4645, 1991.

SUWALSKY, M.; CASTRO, R.; VILLENA, F.; SOTOMAYOR, C. P. Cr(III) exerts stronger structural effects than Cr(VI) on the human erythrocyte membrane and molecular models. **Journal of inorganic biochemistry**, v. 102, n. 4, p. 842-849, 2008.

SUZUKI, M. **Adsorption engineering**. Amsterdam: Tokyo and Elsevier Science Publishers B. V., 1990. 295 p

SZÉCHY, M. T. M. D. E.; PAULA, É. J. D. E. Padrões estruturais quantitativos de bancos de *Sargassum* (Phaeophyta, Fucales) do litoral dos estados do Rio de Janeiro e São Paulo, Brasil. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 3, n. 2, p. 121-132, 2000.

TACKETT, J. E. FT-IR Characterization of metal acetates in aqueous solution. **Applied Spectroscopy**, v. 43, n. 3, p. 483-489, 1989.

THOMAS, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, p. 1664-1666, 1944.

THOMAS, P. C.; SUBBARAMAIAH, K. Seasonal variations in growth, reproduction, alginic acid, mannitol, iodine and ash contents of brown alga *Sargassum wightii*. **Indian Journal of Marine Sciences**, v. 20, p. 169-175, 1991.

TORRES, M. R.; SOUSA, A. P. A.; SILVA Filho, E. A. T.; MELO, D. F.; FEITOSA, J. P. A.; de PAULA, R. C. M.; LIMA, M. G. S. Extraction and physicochemical characterization of *Sargassum vulgare* alginate from Brazil. **Carbohydrate research**, v. 342, n. 14, p. 2067-2074, 2007.

TREYBAL, R. E. **Operaciones de Transferencia de Masa**. 2 ed., McGraw-Hill, 1988.

VEGLIO, F., ESPOSITO, A., REVERBERI, A. P. Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models. **Hydrometallurgy**, v. 65, n. 1, p. 43-57, 2002.

VILAR, V. J. P.; VALLE, J. A. B.; BHATNAGAR, A.; SANTOS, J. C.; de SOUZA, S. M. A. G. U.; de SOUZA, A. A. U.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Insights into trivalent chromium biosorption onto protonated brown algae *Pelvetia canaliculata*: Distribution of chromium ionic species on the binding sites. **Chemical Engineering Journal**, v. 200-202, p. 140-148, 2012.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water research**, v. 41, n. 18, p. 4017-4029, 2007.

VOLESKY, B. **Biosorption of Heavy Metals**, Boston: CRC Press Inc, 1990. 396p.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metals. **Biotechnology progress**, v. 11, n. 3, p. 235-250, 1995.

WAGNER, C. D.; RIGGS, W. M.; DAVIS, L. E.; MOULDER, J. F. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**, Perkin Elmer Corporation, 1979.

WANG, X. S.; LI, Z. Z.; SUN, C. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by low-cost biosorbents: marine macroalgae and agricultural by-products. **Journal of hazardous materials**, v. 153, n. 3, p. 1176-1184, 2008.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. **Advances in Water Pollution Research**, New York: Pergamon Press, 1962. p. 231-266.

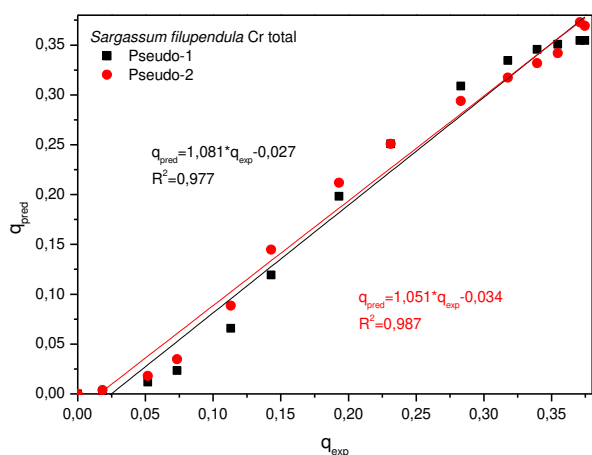
YANG, L.; CHEN, J. P. Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum sp.* **Bioresource technology**, v. 99, n. 2, p. 297-307, 2008.

YUN, Y. S.; PARK, D.; PARK, J. M.; VOLESKY, B. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. **Environmental science & technology**, v. 35, n. 21, p. 4353-4358, 2001.

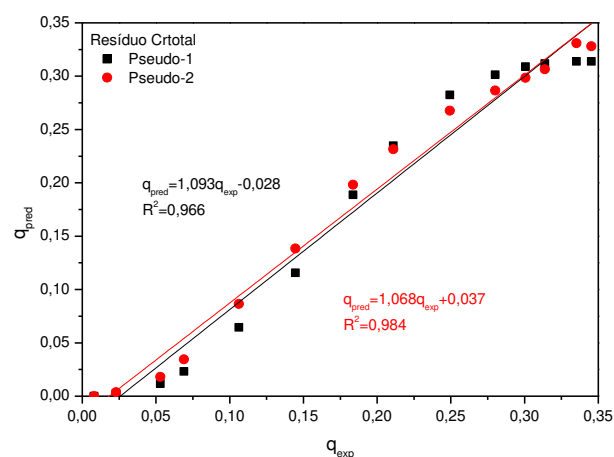
ZUBIA, M.; PAYRI, C.; DESLANDES, E. Alginate, mannitol, phenolic compounds and biological activities of two range-extending brown algae, *Sargassum mangarevense* and *Turbinaria ornata* (Phaeophyta: Fucales), from Tahiti (French Polynesia). **Journal of Applied Phycology**, v. 20, n. 6, p. 1033-1043, 2008.

APÊNDICE I

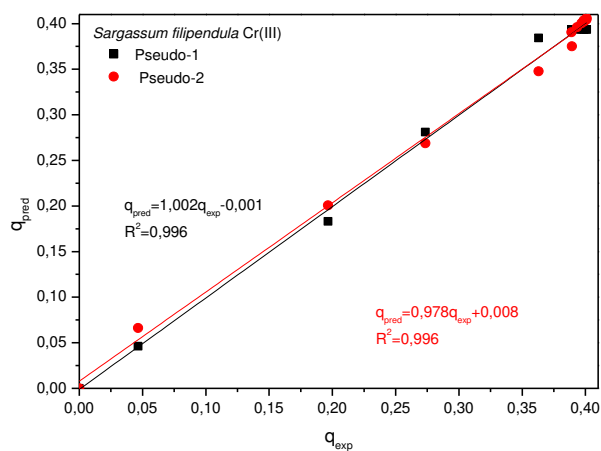
A Figura A1 apresenta a correlação entre os valores das capacidades de adsorção obtidas pelo modelo pseudoprimeira e pseudossegunda ordem e as capacidades de adsorção obtidas experimentalmente no estudo cinético. Os ajustes lineares deveriam ser do tipo $q_{\text{pred}} = q_{\text{exp}}$, portanto os desvios de um para o coeficiente angular e de zero para o coeficiente linear dos ajustes obtidos são representativos das discrepâncias entre os valores preditos e experimentais.



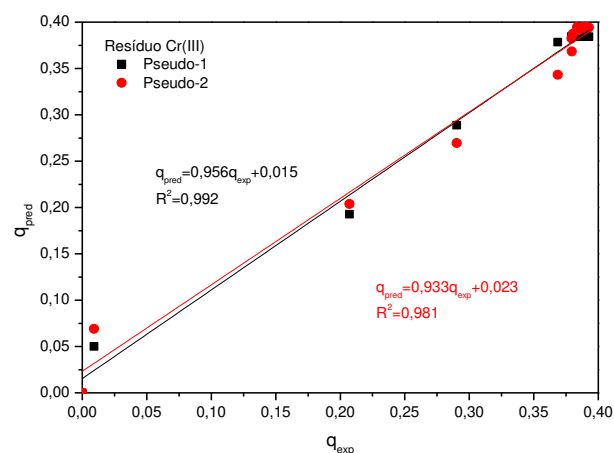
(a)



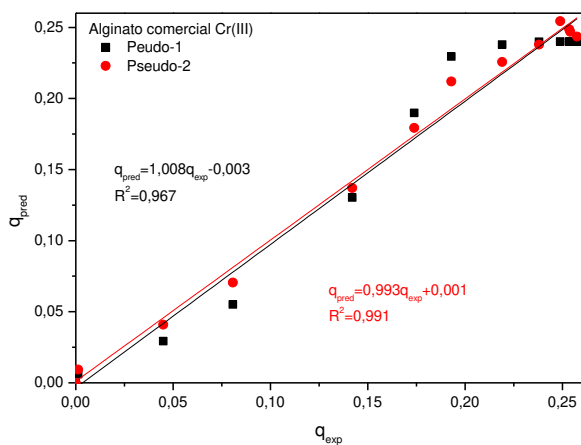
(b)



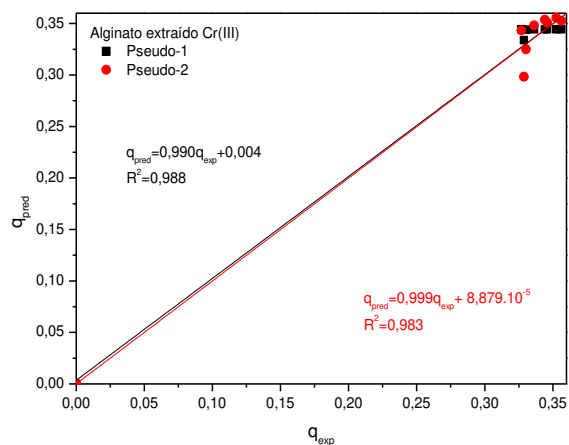
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura A1 - Correlação entre capacidades de adsorção predita pelos modelos pseudoprimeira e pseudosegunda ordem (q_{pred}) e experimental (q_{exp}). Capacidades de adsorção dadas em mmol/g. (a) *Sargassum filipendula* + Cr total; (b) Resíduo + Cr total; (c) *Sargassum filipendula* + Cr(III); (d) Resíduo + Cr(III); (e) Alginato comercial + Cr(III) e (f) Alginato extraído + Cr(III).