



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

LUANA MIRTES DE FREITAS GOMES

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOADSORVENTES A PARTIR DE
ALGAS MARINHAS PARA REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE EM
SOLUÇÃO AQUOSA**

MOSSORÓ

2019

LUANA MIRTES DE FREITAS GOMES

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOADSORVENTES A PARTIR DE
ALGAS MARINHAS PARA REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE EM
SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPgCEM, da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, UFERSA, Campus de Mossoró, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite

MOSSORÓ

2019

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor(a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

G633 Gomes, Luana Mirtes de Freitas.
 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOADSORVENTES A
 PARTIR DE ALGAS MARINHAS PARA REMOÇÃO DE CROMO
 HEXAVALENTE EM SOLUÇÃO AQUOSA / Luana Mirtes de
 Freitas Gomes. - 2019.
 133 f.: il.

 Orientador: Ricardo Henrique de Lima Leite.
 Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
 Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
 Ciência e Engenharia de Materiais, 2019.

 1. Tratamento. 2. Efluentes. 3. Adsorção. 4.
 Cinética. 5. Isoterma. I. Leite, Ricardo Henrique
 de Lima, orient. II. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

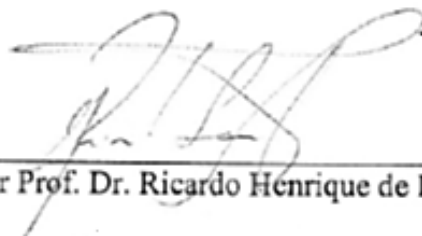
**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOADSORVENTES A PARTIR DE
ALGAS MARINHAS PARA REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE EM
SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPgCEM, da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, UFERSA, Campus de Mossoró, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite

Defendida em: 18 /10 / 2019.

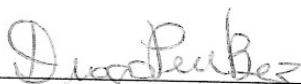
BANCA EXAMINADORA



Orientador Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite



Prof. Dr. Daniel Freitas Freire Martins
(Examinador Externo ao Programa)



Profa. Dr. Diogo Pereira Bezerra
(Examinador Externo à Instituição)

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha avó materna, Rita Moreira (*in memoriam*), que não pôde vivenciar comigo esse momento, mas que batalhou ao meu lado até sua partida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me guiado durante toda minha caminhada até aqui. Sabendo que tudo está debaixo da Sua permissão. E que Dele, por Ele e para Ele são todas as coisas.

A minha família: à minha mãe, meus irmãos e, em especial, à minha avó, Rita Moreira de Nazaré (*in memoriam*) pelo amor, a confiança e apoio incondicional.

Ao meu noivo, Raimar Vale, por todo amor, compreensão e cuidado sempre.

Aos meus professores e, em especial, ao meu orientador, Ricardo Henrique de Lima Leite, por me guiar sabiamente neste trabalho, por confiar na minha singela capacidade acadêmica, por compartilhar o conhecimento e fornecer oportunidade de crescimento, por toda dedicação dispensada à elaboração desse estudo.

A Leonardo Menezes, técnico do Laboratório de Processos Químicos, CITED, UFERSA, por toda ajuda durante todos os experimentos deste trabalho.

Aos professores da banca, pela oportunidade de agregar conhecimento à minha formação e por terem concordado em avaliar este trabalho.

A todos que me ajudaram de alguma forma neste trabalho, o meu profundo agradecimento.

Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.

Marie Curie

RESUMO

O meio ambiente, ao longo das últimas décadas, vem sofrendo com o aumento populacional e a intensa industrialização da economia global, que tem seus pontos positivos, mas muitas vezes também negativos em relação a impactos ambientais que podem ocorrer com a má destinação de resíduos industriais no meio ambiente. Como consequência, há um aumento significativo da poluição dos diversos ecossistemas planetários. Dentre os poluentes gerados pelas indústrias, os metais tóxicos se destacam por seus efeitos deletérios aos organismos vivos. Quando íons metálicos tóxicos são lançados como resíduos industriais, na água, no solo ou no ar, podem ser absorvidos pelos vegetais e animais, provocando intoxicações ao longo da cadeia alimentar, podendo chegar até o homem. O cromo hexavalente é, dentre os metais tóxicos, um dos mais estudados devido a seus graves efeitos na saúde humana. Diversos processos de remoção de poluentes em soluções aquosas têm sido propostos; dentre os quais a adsorção é um dos mais atrativos, por sua versatilidade, podendo ser utilizado para remoção de metais e outros poluentes. Neste contexto, a biomassa de alga vem sendo um dos materiais alternativos mais estudados para esse processo. Isso se deve a composição de sua parede celular, que é rica em grupos funcionais, que podem ser interessantes para o processo de adsorção, tais como: carboxílicos (-COOH), sulfônicos (-SO₃H) e hidroxil (-OH). Este trabalho teve como objetivo testar e comparar três diferentes tipos de algas marinhas - alga parda, *Dictyota Mertensii* (DM); alga vermelha, *Gracilaria Cervicornis* (GC); e alga verde, *Ulva Fasciata* (UF) - para adsorção de cromo hexavalente em solução aquosa. Os materiais foram caracterizados por granulometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); posteriormente foram realizados estudos cinéticos e de equilíbrio, aplicando-se modelos cinéticos e isotermas de adsorção. Os ensaios de adsorção mostraram que a capacidade máxima de adsorção de cromo hexavalente no equilíbrio e na temperatura de 58 °C e concentrações iniciais variando de 25 a 1000 mg/L foi de: 332 mg/g para a DM; 296 mg/g para GC e 193,5 mg/g para UF. Quanto à descrição da cinética, o modelo que melhor se ajustou aos dados da DM foi o de pseudo-primeira ordem; para GC e UF foi o modelo de Elovich. Em relação aos dados de equilíbrio, os modelos que melhor descreveram os resultados experimentais foram Langmuir (28 e 48 °C) e Freundlich (38 e 58 °C) para a alga DM; enquanto para a alga GC os modelos de Toth (28 °C), Langmuir (38 °C), Sips (48 °C) e Temkin (58 °C) foram os que melhor se ajustaram; já para a alga UF, os modelos que melhor se ajustaram foram os das isotermas de Langmuir (28 e 38 °C) e Freundlich (48 e 58 °C). Os resultados mostraram que os bioadsorventes obtidos a partir de algas marinhas têm potencial para remoção de cromo hexavalente nas condições investigadas. Sendo o material mais eficiente o obtido a partir da alga parda (DM).

Palavras-chaves: tratamento de efluentes, adsorção, cinética, isoterma.

ABSTRACT

The environment, over the last decades, has been affected by the population increase and the intense industrialization of the global economy. As a consequence, there is a significant increase in pollution of the various planetary ecosystems. Among the pollutants generated by industries, toxic metals can be highlighted for their deleterious effects on living organisms. When toxic metal ions are released as industrial waste, in water, soil or air, they can be absorbed by plants and animals, causing poisoning along the food chain, which can reach man. Hexavalent chromium is one of the most studied among the toxic metals due to its serious effects on human health. Several processes of pollutant removal in aqueous environments have been proposed and adsorption is one of the most attractive due to its versatility and wide ability to remove metals and other pollutants. In this context, algae biomass has been one of the most studied alternative materials for this process. This is due to the composition of its cell wall, which is rich in functional groups, which may be interesting for the adsorption process, such as: carboxylic (-COOH), sulfonic (-SO₃H) and hydroxyl (-OH). This paper aims to test and compare three different types of seaweed - brown algae, *Dictyota Mertensii* (DM); red algae, *Gracilaria Cervicornis* (GC); and green algae, *Ulva Fasciata* (UF) - for hexavalent chromium adsorption in aqueous solution. The materials were characterized by granulometry, scanning electron microscopy (MEV), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR); Afterwards, kinetic and equilibrium studies were performed, fitting kinetic and adsorption isotherm models. Adsorption tests showed that the maximum adsorption capacity of hexavalent chromium at equilibrium and temperature of 58°C and initial concentrations ranging from 25 to 1000 mg/L was: 332 mg/g for DM; 296 mg/g for GC and 193.5 mg/g for UF. As for the description of the kinetics, the model that best fit the DM data was the pseudo-first order; for GC and UF was Elovich's model. Regarding the equilibrium data, the models that best described the experimental results were Langmuir (28 and 48 °C) and Freundlich (38 and 58 °C) for DM algae; while for GC algae the Toth (28°C), Langmuir (38°C), Sips (48°C) and Temkin (58°C) models were the best fit; For UF algae, the models that best fit were those of the Langmuir (28 and 38 °C) and Freundlich (48 and 58 °C) isotherms. The results showed that bioadsorbents obtained from seaweed have potential for hexavalent chromium removal under the investigated conditions. Being the most efficient material obtained from brown algae, DM.

Keywords: effluent treatment, adsorption, kinetics, isotherm.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Pourbaix para espécies aquosas de cromo a 25 °C e 1 bar com uma concentração total de Cr de 10^{-6} M.....	18
Figura 2 - Mecanismo de adsorção.....	23
Figura 3 - Esquema da estrutura química das algas pardas.....	47
Figura 4 - (a1) <i>Dictyota mertensii</i> (DM) e (a2) Detalhe DM; (b1) <i>Gracilaria cervicornis</i> (GC) e (b2) Detalhe GC; (c1) <i>Ulva fasciata</i> (UF) e (c2) Detalhe UF.....	60
Figura 5 - A) Material obtido a partir da DM; B) Material obtido a partir da GC; C) Material obtido a partir da UF.....	62
Figura 6 - Distribuição granulométrica dos materiais <i>Dictyota mertensii</i> (DM); <i>Ulva fasciata</i> (UF) e <i>Gracilaria cervicornis</i> (GC).....	71
Figura 7 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do adsorvente a) DM (alga parda); b) GC (alga vermelha) e c) UF (alga verde) com ampliações de 100, 500 e 1000 vezes.....	73
Figura 8 - Espectros de infravermelho obtidos na faixa de comprimento de onda 4000 a 400 cm^{-1} resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras para a alga parda DM.....	75
Figura 9 - Espectros de infravermelho obtidos na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras para a alga GC.....	76
Figura 10 - Espectros infravermelho obtidos na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras para a alga UF.....	77
Figura 11 - Curvas ATG e DTG para DM.....	79
Figura 12 - ATG e DTG para a GC.....	80
Figura 13 - ATG e DTG para a UF.....	81
Figura 14 - Grupos funcionais encontrados na superfície de materiais carbonosos..	83
Figura 15 - Curva da determinação do pH do Ponto de carga zero (pH _{pcz}) para a DM (alga parda).....	85
Figura 16 - Curva de determinação do pH do Ponto de carga zero (pH _{pcz}) para a GC (alga vermelha).....	86

Figura 17- Curva da determinação do pH do Ponto de carga zero (pH _{pcz}) para a UF (alga verde).....	87
Figura 18- Quantidade adsorvida de Cr(VI) em função do pH para o adsorvente DM (Co = 50 mg/L, temperatura 25°C, agitação 180 rpm, 24 horas de contato).....	89
Figura 19- Quantidade adsorvida de Cr(VI) em função do pH para o adsorvente GC (Co = 50 mg/L, temperatura 25°C, agitação 180 rpm, 24 horas de contato).....	90
Figura 20 – Quantidade adsorvida de Cr(VI) em função do pH para o adsorvente UF (Co = 50 mg/L, temperatura 25°C, agitação 180 rpm, 24 horas de contato).....	91
Figura 21 - Comparação entre as cinéticas de adsorção para o Cr(VI) nos adsorventes, ajustados aos modelos selecionados (Co = 50 mg/L, T = 30°C, agitação = 180 rpm, pH = 1,0 (DM) e pH = 0,0 (GC e UF).Observação: as barras de erro indicam os intervalos de confiança a 95%.....	97
Figura 22- Isotermas de adsorção do Cr(VI) com DM sem tratamento, concentração inicial de 25 a 1000 mg/L, dosagem de adsorvente de 4,0 g/L do DM, pH 1,0, agitação 180 rpm e tempo de equilíbrio 5,0 h.....	104
Figura 23- Isotermas de adsorção de Cr(VI) com GC sem tratamento, concentração inicial de 25 a 1000 mg/L, dosagem do adsorvente de 4,0 g/L da GC, pH 0,0, agitação de 180 rpm e tempo de equilíbrio 5,0h.....	105
Figura 24- Isotermas de adsorção do Cr(VI) com UF sem tratamento, concentração inicial de 25 a 1000 mg/L, dosagem de adsorvente de 4,0 g/L de UF, pH 1,0, agitação de 180 rpm e tempo de equilíbrio de 5,0h.....	106
Figura 25 - a) Concentração de Cr(III) na solução após adsorção em função da conc. de Cr(VI) inicial, final e Conc. de Cr(total) após adsorção em função de q _e (DM); b) Concentração de Cr(III) na solução após adsorção em função da conc. de Cr(VI) inicial, final e Conc. de Cr(total) após adsorção em função de q _e para alga vermelha (GC).....	110
Figura 26- Variação de energia livre de Gibbs para adsorção do Cr(VI) nas algas DM, GC e UF.....	114

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1 O CROMO.....	17
3.1.1 Aspectos gerais.....	17
3.1.2 Tecnologias para tratamento de efluentes contendo cromo hexavalente	18
3.2 ADSORÇÃO	22
3.2.1 Mecanismo de adsorção.....	23
3.2.2 Fatores que influenciam no processo de adsorção	24
3.2.3 Adsorventes.....	26
3.2.4 Cinética de adsorção	27
3.2.5 Isotermas de adsorção	33
3.2.6 Termodinâmica de adsorção.....	42
3.2.7 Utilização da adsorção no tratamento de efluentes.....	44
3.3 ALGAS MARINHAS	46
3.3.1 Biossorção com algas marinhas	50
4 ESTADO DA ARTE	52
5 METODOLOGIA	58
5.1 MATERIAIS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS	59
5.1.1 Reagentes	59
5.1.2 Equipamentos.....	59
5.2 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES.....	60
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES.....	62
5.3.1 Granulometria.....	62
5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	62
5.3.3 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ...	63
5.3.4 Ponto de carga zero	63

5.3.5 Análise Termogravimétrica	63
5.4 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE E CROMO TRIVALENTE	64
5.4.1 Preparo da solução sintética de cromo (VI)	64
5.4.2 Obtenção da curva analítica: método da difenilcarbazida	64
5.4.3 Obtenção da curva analítica: método direto	65
5.4.4 Determinação do Cr^{3+} após adsorção	65
5.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	66
5.5.1 Estudo da influência do pH no processo de adsorção	66
5.5.2 Estudo cinético	66
5.5.3 Obtenção das isotermas de adsorção	67
5.5.4 Estudo termodinâmico	68
5.6 SELEÇÃO DE MODELOS	68
5.6.1 Critério de informação de Akaike (AIC)	69
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DE ALGAS MARINHAS	71
6.1.1 Distribuição granulométrica	71
6.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	72
6.1.3 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ...	75
6.1.5 Análise termogravimétrica	79
6.1.6 Ponto de carga zero	82
6.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO	88
6.3 ESTUDO CINÉTICO	93
6.4 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	98
6.4.1 Comparação entre a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) dos bioadsorventes deste estudo (DM, GC e UF) e a $q_{\text{máx}}$ de materiais da literatura	107
6.4.2 Redução de Cr^{6+} a Cr^{3+}	109
6.5 ESTUDO TERMODINÂMICO	112
7 CONCLUSÃO	115
8 REFERÊNCIAS	117
APÊNDICE	131

1 INTRODUÇÃO

O meio ambiente, ao longo das últimas décadas, vem sofrendo com o aumento populacional e a intensa industrialização da economia global, que tem seus pontos positivos, mas muitas vezes também negativos em relação a impactos ambientais que podem ocorrer com a má destinação de resíduos industriais no meio ambiente. Esse cenário contribui para o aumento significativo da contaminação por íons metálicos no meio aquático (QI *et al.*, 2016). Quando íons metálicos tóxicos são lançados como resíduos industriais, na água, no solo ou no ar, podem ser absorvidos pelos vegetais e animais que vivem nestes ambientes, provocando intoxicações ao longo da cadeia alimentar, podendo chegar até o homem (PEREIRA; EBECKEN, 2009). Dentre as indústrias que produzem efluentes com substâncias tóxicas pode-se destacar as indústrias de mineração, termoeletricas, galvanoplastia, processos de fabricação de baterias, produção de tintas e pigmentos, entre outras (LINSHA *et al.*, 2013).

O cromo é um dos metais que, se estiver presente nas águas em determinadas concentrações, pode causar sérios problemas ao ambiente e à saúde. Este metal está listado como um dos elementos mais tóxicos devido à sua mobilidade e propriedades oxidativas (MANDAL *et al.*, 2015). O cromo se apresenta em sistemas aquosos nos estados de oxidação Cr (III) e Cr (VI). O Cr (III) exibe pouca toxicidade em baixas concentrações, e é um elemento traço essencial ao bom funcionamento dos seres vivos (DITTERT *et al.*, 2012). O Cr (VI) é considerado tóxico e se move através de solos e ambientes aquáticos. Além disso, o cromo hexavalente possui efeitos cancerígenos e mutagênicos, sendo capaz de causar defeitos congênitos e reduzir a saúde reprodutiva e até mesmo causar morte, se ingerido em altas concentrações (RANGABHASHIYAM e SELVARAJU, 2015). Por sua alta toxicidade é dada uma atenção especial a efluentes que possam conter o cromo hexavalente.

Sem dúvidas, é necessário que se remova adequadamente o cromo proveniente de águas residuais antes de sua descarga para o ambiente. Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para remoção de cromo de soluções aquosas, algumas delas são: redução química, troca de íons, eletrodiálise, filtração

por membrana, precipitação, fitorremediação, osmose reversa e adsorção (MANDAL *et al.*, 2015).

Dentre os processos de remoção de poluentes em ambientes aquosos, a adsorção é um dos mais atrativos, devido a sua versatilidade, podendo ser utilizado para remoção de metais e outros poluentes.

A comunidade científica tem relatado a viabilidade da utilização de vários adsorventes de baixo custo derivados de materiais naturais, como: resíduos agrícolas, resíduos de sólidos industriais, algas, dentre outros (RANGABHASHIYAM e SELVARAJU, 2015). Os materiais adsorventes obtidos dessas fontes são chamados de bioadsorventes.

Os bioadsorventes podem ser obtidos a partir de matérias primas que são tratadas como resíduos (cascas, sementes, caroços, algas arribadas etc.) e não possuem, em geral, valor de mercado. Esse baixo custo dos bioadsorventes, aliado à sua boa capacidade de adsorção, torna esses materiais viáveis para remoção de corantes, fármacos, pesticidas, hormônios e metais tóxicos em efluentes industriais.

Na literatura, já existem diversas pesquisas utilizando bioadsorventes para remoção de poluentes em meios aquosos, como por exemplo: algas vermelhas (NEMR *et al.*, 2015); casca de laranja (LUGO-LUGO *et al.*, 2012); casca de palma (KUSHWAHA *et al.*, 2012); casca de amendoim (LIU, SUN e LI, 2010; VARGA *et al.*, 2013); e carvões ativados de algas (NEMCHI *et al.*, 2017).

As algas marinhas, quando expulsas do oceano, constituem um resíduo orgânico com potencial uso na remoção de metais tóxicos, desde que investigadas quais as melhores condições operacionais.

Considerando a existência de algas marinhas nas praias da nossa região (Rio Grande do Norte e Ceará) o presente trabalho avaliou a utilização de três tipos diferentes de algas: *Dictyota mertensii* (DM), pertencente à classe das *feofíceas* (alga parda); a *Ulva fasciata* (UF), pertencente à classe das *clorofíceas* (alga verde); e a *Gracilaria cervicornis* (GC), pertencente à classe das *rodofíceas* (alga vermelha), visando à obtenção de bioadsorventes para remoção do cromo hexavalente através do processo de adsorção.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo obter, caracterizar e aplicar um material adsorvente à base de algas marinhas na remoção de cromo hexavalente em solução aquosa.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar algas marinhas arribadas, abundantes no litoral do Rio Grande do Norte e Ceará, agregando valor a esse tipo de resíduo;
- Caracterizar o adsorvente usando as técnicas de granulometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); Análise Termogravimétrica (ATG); Ponto de Carga Zero (PCZ);
- Aplicar os diferentes adsorventes para remoção do cromo hexavalente em solução aquosa;
- Conhecer os mecanismos envolvidos na adsorção de cromo nos materiais adsorventes obtidos;
- Determinar as curvas cinéticas de adsorção dos adsorventes obtidos ajustando modelos matemáticos aos dados experimentais;
- Determinar os melhores modelos de isotermas de equilíbrio para descrever o equilíbrio de adsorção do cromo hexavalente nos adsorventes obtidos;
- Realizar estudo termodinâmico da adsorção do cromo hexavalente nos bioadsorventes.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Nesta seção é apresentada uma revisão da literatura sobre o adsorvente e o adsorvato utilizados nesse trabalho, algumas técnicas de caracterização utilizadas, modelos cinéticos e de isothermas de adsorção, e o critério adotado para a seleção dos melhores modelos.

3.1 O CROMO

3.1.1 Aspectos gerais

O cromo é um dos elementos mais abundantes da terra, classificado como o 21º metal mais abundante na crosta terrestre, sendo extraído principalmente a partir da cromita (FeCr_2O_4) (SULTANA *et al.*, 2014). Só existem dois estados de oxidação ambientalmente estáveis, o cromo (III) e o cromo (VI), os quais apresentam significativas diferenças em toxicidade e mobilidade. O Cr (III) é pouco solúvel em sistemas aquosos acima de pH 5 e exibe pouca toxicidade em baixas concentrações. Por outro lado, o Cr (VI) ocorre geralmente como ânions de cromato que apresentam solubilidade em água e são altamente tóxicos (VANKAR *et al.*, 2013).

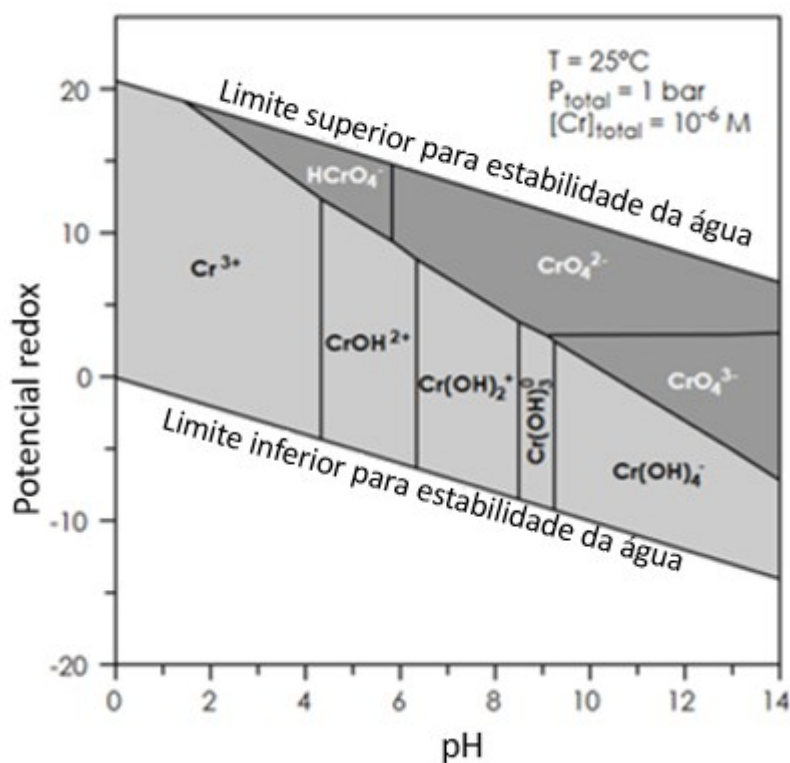
De maneira geral, o Cr (III) é encontrado ligado à matéria orgânica do solo, é considerado um elemento traço essencial para o bom funcionamento dos seres vivos e associado ao controle do metabolismo da glicose e lipídios nos mamíferos (DITTERT *et al.*, 2012).

Em condições típicas de água potável, o cromo hexavalente se apresenta na forma de ácido crômico (H_2CrO_4) quando em pH menor que 1,0, de íon hidrogênio cromato (HCrO_4^-) quando o pH estiver entre 1,0 e 6,5 para baixas concentrações de cromo (menor que 1,0 g/L) e de íon cromato (CrO_4^{2-}) quando o pH estiver entre 6,5 e 10,0. Quando a concentração de cromo excede aproximadamente 1,0 g/L, o cromo hexavalente se apresenta na forma do dímero do HCrO_4^- , ou íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (MCNEILL *et al.*, 2012).

Na ausência ou em baixas concentrações de oxigênio, o cromo trivalente é a espécie dominante e se apresenta, dependendo do pH, nas formas catiônicas, como Cr^{3+} , CrOH^{2+} e Cr(OH)_2^+ , na forma neutra, como Cr(OH)_3 , ou na forma de ânion complexo, Cr(OH)_4^- (MCNEILL et al., 2012; KUSHWAHA et al., 2012). A Figura 01 mostra o diagrama da influência do pH e do potencial redox na formação de espécies de cromo.

O comportamento e a natureza das formas de cromo podem variar em águas residuais e águas naturais, isso se deve a mudanças nas condições físico-químicas dos efluentes oriundos de vários processos. Ademais, a concentração de cromo nos efluentes irá variar com o tipo de cromo que é aplicado no processo industrial, o pH e a natureza dos resíduos (DITTERT et al., 2012).

Figura 1 - Diagrama de Pourbaix para espécies aquosas de cromo a 25 °C e 1 bar com uma concentração total de Cr de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.



Fonte: LARSEN et al. (2016).

3.1.2 Tecnologias para tratamento de efluentes contendo cromo hexavalente

A necessidade de descarte de diferentes efluentes contendo metais tóxicos nos mananciais, que possuem concentrações superiores às exigidas pelas legislações ambientais, impõe a utilização de tecnologias adequadas para a remoção destes contaminantes. Porém, os tratamentos convencionais apresentam algumas desvantagens, principalmente em relação ao custo, e ineficiência na remoção total dos íons metálicos, gerando substâncias tóxicas que precisam ser eliminadas através de um novo processo de tratamento (LI *et al.*, 2008).

Muitas tecnologias são utilizadas na remoção do cromo hexavalente de efluentes industriais. A seguir será feita uma breve apresentação das técnicas mais utilizadas e, posteriormente, a técnica de adsorção será descrita mais detalhadamente, uma vez que a mesma será objeto de estudo neste trabalho.

3.1.2.1 Precipitação química

Essa técnica é utilizada para diversos fins, um deles é a remoção de metais tóxicos em efluentes. A precipitação química pode ser feita, por exemplo, pela adição de uma base, geralmente hidróxido de cálcio, ao efluente, de modo que haja a formação de produtos insolúveis sob a forma de hidróxidos e óxidos. Mas, são necessárias etapas posteriores a esse processo, tais como: a sedimentação e filtração que são então realizadas para que a água tratada possa ser recuperada (KURNIAWAN *et al.*, 2006; FREE, 2013).

De forma genérica, se ajusta o pH a condições básicas, logo após os íons metálicos são convertidos a um sólido insolúvel através de uma reação química a partir da adição de um agente alcalino (MELLA, 2013). Geralmente o metal (M) precipita sob a forma de um hidróxido, conforme a Equação 1:



No caso de efluentes contendo cromo oriundos do processo de curtimento de couro, por exemplo, o cromo (III) é precipitado sob a forma de hidróxido de cromo e após sedimentado, é redissolvido com ácido forte e pode ser empregado novamente como insumo no processo de curtimento.

Os produtos químicos mais empregados para a precipitação química do cromo, são: hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), hidróxido de sódio (NaOH), óxido de magnésio (MgO), carbonato de cálcio (CaCO_3), carbonato de magnésio (MgCO_3) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) (HINTERMEYER *et al.*, 2008).

Gualberto (2009) e Free (2013), apontam que o principal problema em se utilizar a precipitação química é a produção de lodos, que é bastante significativa, sendo necessário levá-la em consideração no dimensionamento do sistema de tratamento e disposição final.

3.1.2.2 Troca iônica

A troca iônica também é um dos tratamentos mais aplicados em todo o mundo para águas residuais com metais pesados. Caracteriza-se pela utilização de um sólido trocador de íons (zeólitas, resinas, carvão ativado), e seu processo é semelhante a adsorção, pois retém os solutos nos sólidos por meio de diversas ações (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

Através dessa técnica é possível separar os íons dissolvidos na água, produzindo água de alta pureza. E como as resinas de troca iônica possuem essa forte afinidade por íons dissolvidos, incluindo íons de metais tóxicos, ela é altamente adequada na purificação de efluentes, a fim de atender os mais rigorosos padrões de descarga ambiental (MA *et al.*, 2018).

A troca aniônica de base forte (*Strong Base Anion* – SBA) é uma tecnologia de tratamento eficaz para remover Cr^{6+} (GORMAN *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2016). A SBA utiliza uma resina polimérica inerte ativada com superfícies e grupos funcionais permutáveis intersticiais, tais como amônias quaternárias (KORAK *et al.*, 2017).

As resinas de troca iônica podem ser sólidas, sintéticas ou naturais, e possuem uma capacidade específica de trocar os seus cátions com metais presentes nas águas. Entre os materiais utilizados nos processos de troca iônica, de maneira geral, as resinas sintéticas são preferíveis, pois são eficazes para remover quase todos os metais pesados da solução (ALYÜZ e VELI, 2009).

O processo oferece diversas vantagens em relação a outros métodos de tratamento: é ecológico, pode fornecer alta vazão de água tratada e tem baixo custo de manutenção. Mas, juntos dessas vantagens há certas desvantagens associadas à troca iônica, tais como incrustações de sulfato de cálcio, incrustações de ferro,

adsorção da matéria orgânica, contaminação orgânica provocada pela resina, contaminação bacteriana e contaminação por cloro (MA *et al.*, 2018).

3.1.2.3 Extração por solvente

A extração por solventes, que é conhecida também como extração líquido-líquido, é um tipo de operação unitária em que uma fase aquosa, contendo espécies metálicas a serem separadas é posta em contato com uma fase orgânica imiscível que tem a capacidade de extrair as espécies de forma seletiva (SOUSA JUNIOR *et al.*, 2012).

De acordo com Saw *et al.* (2018), dos métodos convencionais para remoção de Cr^{6+} , a extração com solvente se apresenta como um dos mais eficientes, devido a sua operação simples, manuseio flexível e alta eficiência de recuperação.

Este método consiste basicamente em três etapas principais. A primeira delas é a extração. Nesta etapa a solução de alimentação aquosa contendo os metais (efluente) é contatada com uma fase orgânica imiscível com a fase aquosa – esta é escolhida por possuir alta afinidade pelos cátions metálicos (solvente) e pode ser constituída por um agente extratante dissolvido em um diluente. O metal de interesse reage com o extratante e é transferido da fase aquosa para a orgânica. Logo após a fase aquosa é submetida à recuperação de outros metais, para ser reciclada ou descartada, enquanto a fase orgânica passa para a próxima etapa. Se a seletividade na etapa de extração for baixa, a fase orgânica vai para a etapa de lavagem a fim de remover outros metais ou impurezas usando uma solução aquosa adequada que pode ser reciclada para um estágio a montante do circuito. Por fim, na etapa de esgotamento (*stripping*) o metal contido no solvente é retirado da fase orgânica, resultando numa solução bastante concentrada com o metal de interesse, que pode ir para o processamento adicional de metal puro ou para produção de óxido do metal (MANSUR, 2011).

Para Valverde Jr *et al.* (2008), a grande vantagem da extração por solventes é a redução da geração global de resíduos de processo, permitindo uma elevada recuperação do metal de interesse e o reciclo do solvente usado no processo.

De maneira geral, a extração por solvente de um metal é uma operação simples que exige apenas uma mudança no equilíbrio entre os processos de

extração e esgotamento (*stripping*), porém a compreensão dos mecanismos de extração pode se tornar complexa, principalmente porque a seletividade do extratante e sua capacidade de carga metálica representam parâmetros decisivos a serem definidos em uma separação. Além disso, a separação ainda depende de diversos fatores, tais como: pH, concentração do extratante, composição da solução, relação do volume de fases aquosa/orgânica (A/O), tipo de diluente e tempo de contato entre as fases.

3.1.2.4 Método eletroquímico

Um processo eletroquímico envolve reações de oxidação no ânodo e de redução no cátodo. A ideia de se utilizar métodos eletroquímicos em tratamentos de efluentes ou até mesmo de água é aproveitar as reações redox que ocorrem tanto no ânodo (por exemplo, oxidação de poluentes) como no cátodo (redução de metais tóxicos, por exemplo), para remover poluentes, e têm sido amplamente utilizados como solução de remediação de metais tóxicos (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

Esse método e suas variantes têm sido objeto de avaliações contínuas em processos de remediação ambiental, com resultados que parecem promissores na purificação de águas residuais e, em particular, na remoção de metais tóxicos em meios porosos. Se baseia no princípio de migração de espécies, sob a ação de um campo elétrico gerado por meio de eletrodos, provocando no sistema uma camada difusa móvel que carrega com ela os compostos polares presentes em solução (SILVA e ASSIS, 2004). As desvantagens desse método estão relacionadas à limitação na transferência de massa e à baixa eficiência de corrente, só funciona em altas concentrações do eletrólito, e necessita de tratamentos adicionais para o descarte de efluentes dentro dos padrões ambientais exigidos.

3.2 ADSORÇÃO

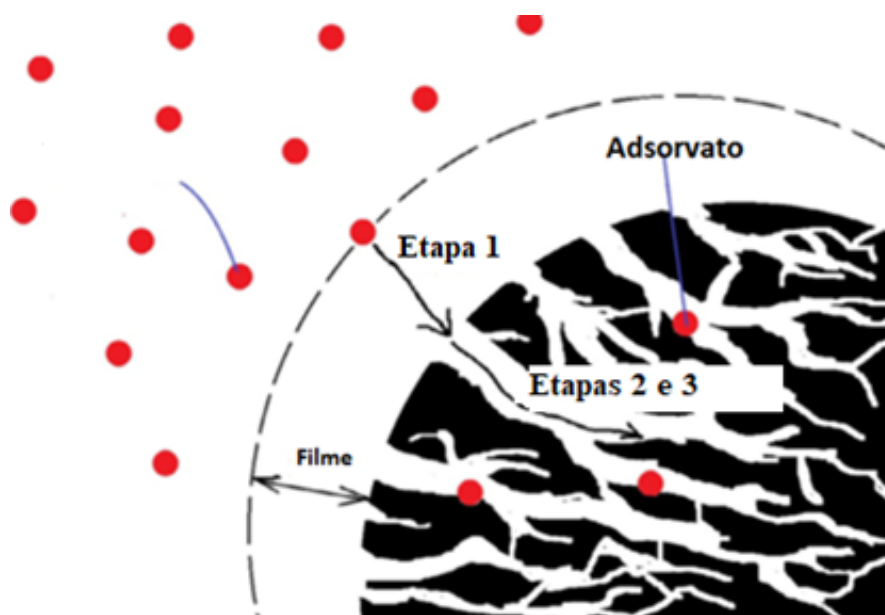
A adsorção é um fenômeno que ocorre quando uma molécula de soluto, que está em solução aquosa se acumula na superfície de um sólido devido à ação de forças de superfícies não balanceadas, ou seja, há uma transferência seletiva de um ou mais solutos de uma fase fluída para uma fase sólida. O material sólido é

denominado adsorvente e a substância adsorvida na superfície do material é o adsorvato (DITTERT *et al.*, 2012). Os mecanismos existentes durante esse processo e os fatores que influenciam a adsorção serão discutidos nesta seção.

3.2.1 Mecanismo de adsorção

O mecanismo de adsorção, de forma genérica, pode ser descrito em algumas etapas.

Figura 2 - Mecanismo de adsorção



Fonte: Adaptado de Tan e Hameed (2017)

A Figura 2 mostra um esquema deste mecanismo. A primeira etapa ocorre quando a molécula adsorvida passa por um processo de difusão numa fina camada de fluido ligada ao adsorvente (filme ou camada limite). Já na segunda etapa tem-se o que se pode chamar de difusão superficial, que ocorre entre os poros, sendo considerada como difusão mista, pois ocorre a difusão interna (ou de poro) e a externa (superficial). E por último, tem-se a terceira etapa, que compreende o processo de adsorção nos sítios dos poros (KIM e CHEA, 2012; TAN e HAMEED, 2017).

Ainda a partir da Figura 2, Tan e Hameed (2017) dizem que a mesma representa a trajetória de uma molécula adsorvida, e os dois primeiros passos são

os passos de transporte e o último seria um passo de reação. Cada uma dessas etapas apresenta uma resistência ao adsorvente, dessa forma, a taxa de adsorção global (medida experimentalmente) é determinada pela resistência total, que será a soma das resistências de três componentes em série.

As resistências de transporte dependem de vários fatores, os quais incluem: os tipos de adsorvente e adsorvato, suas propriedades e condições de operação (pH, temperatura, agitação). A etapa de controle de taxa pode ainda mudar durante o processo de adsorção (PLAZINSKI e RUDZINSKI, 2010); por exemplo, para a adsorção de corante na serragem de pinho, o mecanismo de controle muda da reação superficial para difusão intrapartícula quando o adsorvente está 80% saturado, segundo Rudzinski e Plazinski (2008).

Existem duas formas distintas do adsorvato aderir à superfície de um adsorvente: adsorção física (fisissorção) ou a adsorção química (quimissorção). Na adsorção física, o adsorvato se encontra ligado à superfície do adsorvente por interações fracas que possuem a mesma ordem de grandeza das forças de Van der Waals. Neste caso, pode ocorrer adsorção em camadas múltiplas e o processo é sempre acompanhado por um decréscimo de energia livre de Gibbs (ΔG), isto é, ΔG é menor que zero. A fisissorção é um processo reversível, podendo o adsorvente ser regenerado (ALMEIDA, 2011). Já a adsorção química é irreversível e envolve interações fortes através de ligações químicas, sendo este processo caracterizado por altas energias de adsorção. Essas ligações são formadas através da transferência de elétrons entre o soluto e a superfície (CALVETE, 2011).

3.2.2 Fatores que influenciam no processo de adsorção

Há alguns fatores relacionados ao processo de adsorção que influenciam seu desempenho. Fatores como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio, são alguns deles (VAGHETTI, 2009).

As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Já em relação ao adsorvato, as principais características são: a polaridade, o tamanho da molécula, a solubilidade e a acidez ou basicidade. Em relação às condições operacionais, a temperatura, pH e natureza do solvente são importantes.

Como já apresentado anteriormente, a adsorção é um fenômeno de superfície, portanto, a extensão da adsorção é proporcional à área superficial específica do adsorvente. A área superficial específica é definida como aquela porção da área total disponível para adsorção (SEKAR *et al.*, 2004).

Além da área superficial, algumas outras propriedades dos adsorventes podem ser determinantes no seu potencial de adsorção, como por exemplo: a porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e a natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005). Em relação ao tamanho das partículas, a sua redução em sistemas de adsorção e/ou troca iônica, em geral, favorece a transferência de massa em função do aumento da área de transferência e da redução do caminho a ser percorrido pelo íon até o sítio de troca e/ou adsorção presente no interior do adsorvente (MOREIRA, 2007).

No que diz respeito as propriedades do adsorvato, o tamanho da espécie é sempre importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade (DOMINGUES, 2005).

Outro fator importante, e que deve ser considerado ao se realizar um estudo sobre adsorção é a temperatura. Segundo Carpiné *et al.* (2011), em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura ocasiona um aumento na energia cinética e na mobilidade das moléculas do adsorvato e ainda pode provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (HUNTER, 1993).

No sistema de adsorção, o pH também possui um papel importante, pois influencia a distribuição de carga superficial do adsorvente e o comportamento dos metais em solução (ESPOSITO *et al.*, 2002). Sobretudo em processos de adsorção em solução, por determinar a carga da superfície do adsorvente e governar as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato, o efeito do pH tem sido alvo de estudo em diversos trabalhos na área de adsorção (VILAR *et al.*, 2008).

Portanto, devido a importância de cada um desses fatores e a influência que exercem no processo de adsorção, é essencial que sejam explorados em estudos sobre adsorção ou potenciais adsorventes.

3.2.3 Adsorventes

Um adsorvente é um material de superfície sólida insolúvel, geralmente porosa e com alta área superficial, capaz de efetuar em sua superfície a adesão de moléculas dispersas em um meio líquido ou gasoso, em que, a interação entre a superfície do adsorvente e tais moléculas, denominadas de adsorvato, pode ser de natureza química ou física (RANGABHASHIYAM e SELVARAJU, 2015).

Atualmente, alguns materiais chamados bioadsorventes aparecem na literatura como alternativas de baixo custo, eficientes e sustentáveis, a fim de substituir o uso de adsorventes como o carvão ativado, para adsorção de poluentes em efluentes, sejam metais tóxicos ou compostos orgânicos. Esses materiais recebem este nome por se tratarem de biomassas vivas ou mortas que têm capacidade de adsorver poluentes. Esses materiais incluem alguns resíduos industriais e da agricultura, assim como, fungos, algas, bactérias e leveduras (DAS *et al.*, 2008).

No que tange a aplicabilidade, Coelho *et al.* (2014) frisam que existem diversos materiais que possuem potencial como adsorventes; os materiais adsorventes empregados na remoção de metais tóxicos podem ser orgânicos (carvão ativado, biomassas) ou inorgânicos (zeólitas, argilas), sejam naturais ou sintéticos.

Mesmo havendo uma ampla variedade de adsorventes que possam ser aplicados industrialmente, o carvão ativado é mundialmente o adsorvente mais utilizado nos sistemas de tratamento de adsorção, devido à sua elevada capacidade de adsorção, por ser também um material altamente poroso e com elevada área superficial, possibilitando a remoção de uma extensa variedade de compostos presentes em efluentes (AGUAYO-VILLARREAL, 2013).

Ao escolher um adsorvente deve-se atentar para algumas propriedades específicas, a depender do campo de aplicação e do tipo de poluente que se pretende adsorver. Características como: área superficial específica, densidade, tamanho de partículas, resistência mecânica, disponibilidade, custo, capacidade de adsorção, entre outras, devem ser levadas em consideração para uma escolha adequada (SEKAR *et al.*, 2004).

3.2.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é um recurso importante na compreensão da relação entre o tempo de contato e a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente (MA *et al.*, 2019). Além disso, permite conhecer o tipo de interação entre adsorvente-adsorvato, através de parâmetros como velocidade e ordem da reação, e ainda possibilita o conhecimento do tempo necessário para se estabelecer o equilíbrio, dado fundamental para a obtenção das isotermas e estudo termodinâmico da adsorção (SANTOS *et al.*, 2011). Determinar como as taxas dependem do tipo de material adsorvente e da concentração do adsorvato em solução aquosa é essencial para investigar os melhores tempos e a eficiência de remoção no processo de adsorção, tendo em vista à economia de tempo e gastos no processo.

No caso da adsorção de metais, o mecanismo de sorção envolve frequentemente a reação química entre os grupos funcionais do adsorvente e os íons metálicos, formando complexos organometálicos, ou uma reação de troca catiônica. Dessa forma, é necessário determinar de que forma a velocidade de sorção depende da concentração do adsorvato em solução e de que forma é afetada pela capacidade de adsorção ou caráter do adsorvente (FERRAZ *et al.*, 2004).

A base para o estudo cinético pode ser chamada de isoterma cinética, a qual é obtida experimentalmente rastreando a quantidade adsorvida em função do tempo. Investigações cinéticas desenvolvem um modelo para descrever a taxa de adsorção. Idealmente, o modelo deve, com o mínimo de complexidade, (i) revelar o mecanismo limitante da taxa e (ii) possibilitar a extrapolação para as condições operacionais de interesse. A realização desses dois alvos deve permitir identificar as condições de operação com resistência mínima à transferência de massa e prever o desempenho do adsorvente (TAN e HAMEED, 2017).

A representação da cinética de adsorção é um gráfico da quantidade adsorvida *versus* o tempo. Este gráfico constitui a base de todos os estudos cinéticos porque sua forma representa a cinética subjacente do processo. Sendo que a cinética depende de fatores materiais, como o tipo de adsorvente e adsorvato, e fatores experimentais, como temperatura e pH (SLIMANI *et al.*, 2011; REGTI *et al.*, 2017).

Para obtenção desses dados, normalmente uma experiência em batelada é conduzida de forma a garantir condições experimentais constantes. A isoterma

cinética deve idealmente lançar luz sobre o que se chama de cinética intrínseca, que é a cinética química na superfície do adsorvente na ausência de limitações de transporte. Sendo assim, a operação em batelada é um método atrativo para estudar a cinética intrínseca, pois, os efeitos de transferência de massa são relativamente reduzidos ou eliminados aplicando-se: alta velocidade de agitação (redução da espessura do filme estagnante na interface) e pequeno tamanho de partícula (redução da resistência à difusão nos poros) (TAN e HAMEED, 2017).

A fim de compreender os mecanismos envolvidos na adsorção e qual deles limitaria a taxa, na literatura tem-se diversos modelos cinéticos propostos, tais como os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula, Elovich e Avrami, cada um com considerações e condições específicas, que serão descritas a seguir. Existem três etapas em um processo de adsorção. Alguns modelos baseiam-se no fato de que a transferência de massa externa é a etapa limitante de taxa, outros supõem que a difusão é a etapa limitante. Assim, a adaptação aos modelos pode ajudar a elucidar o mecanismo de adsorção (LARGITTE e PASQUIER, 2016).

3.2.4.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

A equação de Lagergren (LAGERGREN apud HO & MCKAY, 1999) foi a primeira equação utilizada para descrição cinética de adsorção de líquidos em sólidos baseada na capacidade de adsorção do sólido. A lei de velocidade do modelo leva em conta as concentrações inicial e final do adsorvato no adsorvente, e diz que a diferença entre a concentração da fase sólida a qualquer tempo t e a concentração no equilíbrio é a força motriz da adsorção e a taxa de adsorção global é proporcional à força motriz. A representação matemática está na Equação 2:

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

Em que q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g); q_t é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg/g); k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem ou constante de Lagergren (h^{-1}) e t é o tempo de contato entre o adsorvente e

o adsorvato (h). A integração da Equação 2 nas condições iniciais e finais de $t = 0$; $q_t = 0$ e $t = t$; $q_t = q_t$, origina a Equação 3:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (3)$$

Rearranjando a Equação 3 numa forma não linear, tem-se:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (4)$$

Essa equação se aplica, geralmente sobre a faixa de tempo inicial do processo de adsorção e a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios disponíveis na superfície do adsorvente (ALI *et al.*, 2016; AHAMAD *et al.*, 2018).

3.2.4.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem assume que a variação da taxa de adsorção é de segunda ordem em relação aos sítios ativos disponíveis (TAN e HAMEED, 2017). O modelo de pseudo-segunda ordem também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida, ou seja, a força motriz do processo é a diferença entre a concentração do adsorvato na fase sólida num tempo t e a concentração no equilíbrio. Isso faz a taxa de adsorção ser diretamente proporcional ao quadrado do número de sítios ativos na superfície do adsorvente (MOHAN *et al.*, 2011). A Equação 5 expressa essa relação:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Em que q_e é a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente, em mg/g, no equilíbrio, q_t é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, em mg/g, no instante t , k_2 é a constante de pseudo-segunda ordem, em $\text{g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, e t é o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato em minutos. Integrando-se entre as condições de início e fim, $t = 0$; $q_t = 0$; $t = t$; $q_e = q_t$, obtém-se a Equação 6:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (6)$$

Uma das considerações mais importantes desse modelo é de que o processo de adsorção é de natureza química e envolve a troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, além de cobrir toda a faixa de tempo de adsorção (COELHO et al., 2014).

3.2.4.3 Modelo de difusão intra-partícula

Este modelo considera desprezível a difusão no filme estagnante que cerca o adsorvente e que somente a difusão intrapartícula controla o processo de adsorção. Ou seja, a difusão do adsorvato nos poros do adsorvente seria a etapa determinante da taxa (LIU e LIU, 2008; AHAMAD *et al.*, 2018). Para isso, considera-se que a taxa de agitação é alta o suficiente de maneira que a transferência de massa intrapartícula limita a difusão.

O modelo de difusão intra-partícula (Weber e Morris, 1963) é expresso de acordo com a Equação 7:

$$q_t = R_{id} \sqrt{t} \quad (7)$$

Onde, q_t é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente em mg/g no instante t , R_{id} é a constante de transporte intrapartícula em g. mg⁻¹ min^{-1/2} e t é o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato em minuto.

A adsorção, ocorre em três etapas: a primeira etapa se deve a uma adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa, onde o adsorvato viaja em direção a superfície externa do adsorvente; na segunda etapa ocorre uma adsorção gradual onde a difusão intrapartícula é a etapa limitante da velocidade, ou seja, o adsorvato viaja dentro dos poros do adsorvente. Em alguns casos, existe uma terceira etapa que representa o equilíbrio final onde a difusão intrapartícula começa a diminuir devido à baixa concentração do adsorvato; a adsorção ocorre no interior do adsorvente (HAMEED *et al.*, 2008) em materiais que apresentam estrutura

altamente porosa, com grande área de superfície e estrutura interna desenvolvida, resultam em difusão intrapartícula.

3.2.4.4 Modelo de Elovich

Esse modelo foi desenvolvido para descrever a adsorção química de gases em sólidos. Esse modelo assume que não ocorre dessorção do adsorbato, e pode-se observar uma diminuição da velocidade de adsorção com o tempo, já que ocorre um aumento de partículas do adsorbato na cobertura superficial (TAN e HAMEED, 2017).

Neste modelo, ainda se supõe que os sítios ativos do adsorvente são heterogêneos, ou seja, possuem diferentes energias de ativação e um mecanismo de reação de segunda ordem. Este modelo é utilizado no controle de processos de adsorção de soluto em adsorvente sólido a partir de uma fase líquida (PÉREZ-MARIN *et al.*, 2009).

A equação proposta inicialmente por Roginsky e Zeldovich em 1934, e agora conhecida como a equação de Elovich tem extensiva aplicação a dados de bioadsorção e tem sido associada a comportamentos de quimissorção (LIU e LIU, 2008). A representação matemática da cinética de adsorção de Elovich está descrita na Equação 8:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (8)$$

Onde q_t é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente em mg/g no instante t , α é a velocidade inicial de adsorção em $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$ e β está relacionado com o grau de cobertura e a energia de ativação envolvida no processo em g mg^{-1} e t é o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato em min.

A equação linearizada é dada pela Equação 9:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (9)$$

3.2.4.5 Modelo de Avrami

Este modelo foi proposto para explicar as mudanças nas taxas de adsorção em função da concentração inicial do adsorvato e do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, é um modelo cinético de ordem fracionária. O mecanismo de adsorção pode seguir múltiplas ordens que são alteradas durante o contato do adsorvato com o adsorvente (CARDOSO, 2010). Este modelo adaptou a função exponencial de Avrami, utilizada para estudar a cinética da decomposição térmica, sendo descrito pela Equação 10:

$$\frac{qt}{qe} = 1 - \exp(-k_{AV}t)^n \quad (10)$$

Em que, q_t/q_e é a fração de adsorção no tempo t e k_{AV} é a constante cinética de Avrami em min^{-1} e n é a ordem fracionária do processo, associada às mudanças de ordem de adsorção, de acordo com o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato.

A Tabela 1 traz um resumo das principais características dos modelos cinéticos utilizados nesse trabalho.

Tabela 1 – Principais características dos modelos cinéticos

Modelos	Equação do Modelo	Principais Características
Pseudo-primeira ordem	$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t)$	O modelo diz que a diferença entre a concentração da fase sólida em um tempo t e a concentração no equilíbrio é a força motriz e a taxa é proporcional a essa força motriz.
Pseudo-segunda ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	A taxa de adsorção é

		diretamente proporcional ao quadrado do número de sítios ativos na superfície do adsorvente.
Difusão intra-partícula	$q_t = R_{id}\sqrt{t}$	Considera que somente a difusão intrapartícula controla o processo de adsorção.
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$	Supõe-se nesse modelo que os sítios ativos são heterogêneos e um mecanismo de segunda ordem.
Avrami	$\frac{qt}{qe} = 1 - \exp(-k_{AV}t)^n$	Associado a mudanças de ordem de adsorção durante o processo.

Fonte: A autoria própria.

3.2.5 Isotermas de adsorção

O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes para o projeto e a análise de um processo de separação por adsorção. O equilíbrio de adsorção ocorre quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante (COONEY, 1999; BULUT *et al.*, 2008). Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada. Aplicando modelagem com equações de isotermas, então a relação q versus C_e pode ser expressa na forma matemática, e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada experimentalmente.

As isotermas de adsorção são modelos desenvolvidos na tentativa de compreender o processo de adsorção, nos quais são relacionados a quantidade de

material retido na superfície de um adsorvente e a concentração de adsorvato remanescente em fase líquida à temperatura constante (NERIS *et al.*, 2019). Dessa forma, a isoterma se torna um dos parâmetros mais importantes no projeto de sistemas de adsorção, representando uma relação entre a concentração de adsorvato e a capacidade de adsorção de um adsorvente (NASSEH *et al.*, 2018).

Ainda sobre a isoterma de adsorção, Foo e Hameed (2010), argumentam que uma isoterma de adsorção é uma curva que descreve o fenômeno que governa a retenção, ou liberação, de uma substância numa fase sólida, em temperatura e pH constantes. Os parâmetros físico-químicos, juntamente com as premissas termodinâmicas subjacentes, fornecem uma visão do mecanismo de adsorção, propriedades de superfície, bem como o grau de afinidade do adsorvente com o adsorvato.

Ao longo dos anos, surgiu uma ampla variedade de modelos isotérmicos de equilíbrio de adsorção, alguns deles serão discutidos a seguir. São eles: as isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, Temkin, Toth, Dubinin-Radushkevich, Khan e Radke-Prausnitz.

3.2.5.1 Modelo de Langmuir

Langmuir investigou a adsorção de gases em superfícies sólidas e considerou a sorção como um fenômeno químico (LIU e LIU, 2008). Este modelo foi originalmente desenvolvido para descrever a adsorção em fase sólida de gás em carvão ativado, e tem sido usado para quantificar e contrastar o desempenho de diferentes bioadsorventes (FOO e HAMEED, 2010).

O modelo de Langmuir é baseado em cinética e teorias termodinâmicas de processos de adsorção e leva em consideração as seguintes hipóteses: existe a formação de uma monocamada de espécies adsorvidas no adsorvente; a adsorção ocorre em uma superfície homogênea, que possui um número definido de sítios ativos; esses sítios têm energias iguais e podem adsorver apenas uma espécie, que não interage com outras espécies adsorvidas em locais adjacentes (FOO e HAMEED, 2010; NERIS *et al.*, 2019). A Equação 11 representa este modelo:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (11)$$

Em que, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama do adsorvente (mg/g) no equilíbrio; q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do material (mg/g); C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L); K_L é a constante de Langmuir que indica a capacidade de adsorção teórica na monocamada (L/mg); os parâmetros q_{max} e K_L podem ser obtidos linearizando a Equação de Langmuir, conforme a Equação 12.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (12)$$

Com a representação gráfica desta equação tem-se que a inclinação da reta corresponde a $1/q_{max}$, e seu intercepto a $1/q_{max} \cdot K_L$.

Outra característica interessante que é possível obter através do modelo de isoterma de Langmuir é o fator de equilíbrio (R_L), que fornece uma informação importante sobre a adsorção ser favorável ou desfavorável (FOO e HAMEED, 2010). O fator R_L pode ser calculado pela Equação 13.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (13)$$

Onde K_L (L/ mg) refere-se à constante de Langmuir e C_0 é indicado para a concentração inicial de adsorbato (mg/L). Nesse contexto, um menor valor de R_L reflete que a adsorção é mais favorável. Em uma explicação mais profunda, o valor de R_L indica que a natureza da adsorção é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$).

3.2.5.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich é a mais antiga relação conhecida que descreve a adsorção não-ideal e reversível, não restrita à formação de monocamada. Diferentemente da isoterma de Langmuir, a isoterma de Freundlich, é baseada na

adsorção multicamada e heterogênea do adsorvato no adsorvente (NASSEH *et al.*, 2018).

Foi um dos primeiros modelos a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Podendo ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (MCKAY, 1996; LIU e LIU, 2008; FOO e HAMEED, 2010).

Historicamente, esse modelo foi desenvolvido para adsorção em carvão ativado, demonstrando que a relação do adsorvato sobre uma dada massa de adsorvente não era constante em diferentes concentrações de soluto (AHMARUZZAMAN, 2008). Neste caso, a quantidade adsorvida é a soma da adsorção em todos os sítios (cada um com sua energia de ligação), com os sítios de ligação mais fortes ocupados primeiro e a energia de adsorção diminuindo exponencialmente até a conclusão da adsorção (NERIS *et al.*, 2019).

Atualmente, a isoterma de Freundlich é amplamente aplicada em sistemas heterogêneos, especialmente para compostos orgânicos ou espécies altamente interativas como o carvão ativado e as peneiras moleculares (FOO e HAMEED, 2010). A Equação 14 descreve esse modelo:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (14)$$

Em que K_F e n são as constantes de Freundlich. Como a equação da isoterma de Freundlich é exponencial, ela só pode ser razoavelmente aplicada nas faixas de concentração baixas a intermediárias. Semelhante à equação da isoterma de Langmuir, também tem sido amplamente empregado na pesquisa de biossorção (LIU e LIU, 2008).

3.2.5.3 Modelo de Sips

Esse modelo é uma combinação entre as expressões de Langmuir e Freundlich deduzida para prever os sistemas heterogêneos de adsorção e contornando a limitação da crescente concentração de adsorvato associada ao

modelo de isoterma de Freundlich (GUNAY *et al.*, 2007). Em concentrações baixas de adsorvato, o modelo se reduz a equação de Freundlich; enquanto que em altas concentrações, ele prevê uma capacidade de adsorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir (FOO e HAMEED, 2010).

De maneira geral, os parâmetros da equação são governados principalmente pelas condições operacionais, como a alteração do pH, temperatura e concentração (Pérez-Marín *et al.*, 2007). A Equação 15 representa este modelo:

$$q_e = \frac{q_{max} K_s C_e^{1/n_s}}{1 + K_s C_e^{1/n_s}} \quad (15)$$

No qual, K_s é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips relacionada com a constante de afinidade $(\text{mg/L})^{1/n_s}$; q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg/g) ; n_s é o expoente de Sips (adimensional); q_e é a quantidade do soluto adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio (mg/g) .

Outra forma para representar a equação do modelo de Sips é através da Equação 16.

$$q_e = q_{max} \frac{(b C_e)^{1/n}}{1 + (b C_e)^{1/n}} \quad (16)$$

Em que b (L/mg) e n são a constante e o expoente da isoterma de Sips, respectivamente.

3.2.5.4 Modelo de Redlich-Peterson

Semelhante à isoterma de Sips, Redlich e Peterson propuseram uma isoterma compreendendo as características das isotermas de Langmuir e Freundlich (LIU e LIU, 2008):

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta} \quad (17)$$

Em que K_{RP} , α_{RP} e β são as constantes de Redlich-Peterson. β é o expoente de Redlich-Peterson (adimensional), cujo valor deve estar entre zero e um, e q_e é a quantidade de adsorbato adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio (mg/g).

Se β é igual a 1, a Equação (17) reduz-se à equação da isoterma de Langmuir, enquanto no caso em que o valor do termo $\alpha_{rp}C_e^\beta$ é muito maior que um, a equação isotérmica de Redlich-Peterson pode ser aproximada por uma equação do tipo de Freundlich.

O modelo de Redlich-Peterson é comumente utilizado para prever os equilíbrios envolvidos na biossorção de metais tóxicos e, na maioria destes casos, o valor de β é próximo de 1, indicando que os dados experimentais tendem a ajustar-se bem ao modelo da isoterma de Langmuir.

3.2.5.5 Modelo de Temkin

Essa isoterma foi desenvolvida por Temkin e Pyzhev (1940) e se baseia na hipótese que o calor de adsorção diminui linearmente com o aumento da cobertura do adsorvente. Além disso, a equação foi desenvolvida para adsorção em superfícies heterogêneas. Foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de hidrogênio em eletrodos de platina em soluções ácidas. Esse modelo possui um fator que leva em consideração as interações adsorvente-adsorvato (FOO e HAMEED, 2010). Esse modelo pode ser expresso pela Equação 18:

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln A_T C_e) \quad (18)$$

A forma linear da Equação 18 é expressa pelas Equações 19 e 20 que possibilitam o cálculo da constante B_T .

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (19)$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (20)$$

A constante B_T (dm³/g) está relacionada com o calor de adsorção, A_T é uma constante da isoterma de Temkin, b (J/mol) é a constante de energia da isoterma de Temkin, R (8,314 J/mol.K) é a constante universal dos gases e T (K) é a temperatura (ALLEN et al., 2003; SEKAR et al., 2004).

3.2.5.6 Modelo de Toth

Este modelo de isoterma é uma equação empírica derivada de um estudo de equilíbrio gás-sólido, é útil na descrição de sistemas heterogêneos (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006). Sua correlação sugere uma distribuição de energia Gaussiana assimétrica, considerando que a maioria de seus sítios tem uma energia de adsorção menor que o pico máximo (FOO e HAMEED, 2010). A quantidade adsorvida no equilíbrio pode ser calculada pela Equação 21:

$$q_e = \frac{q_{max} b_T C_e}{[1 + b_T C_e^{n_T}]^{\frac{1}{n_T}}} \quad (21)$$

Onde, $q_{máx}$ é a quantidade máxima adsorvida (mg/g) e b_T é a constante da isoterma de Toth (mg/L) e n_T é o parâmetro de heterogeneidade, se $n_T = 1$ obtêm-se o modelo de Langmuir.

3.2.5.7 Modelo de Dubinin-Radushkevich

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (1947), é empírico e foi inicialmente formulado para adsorção de gases subcríticos em sólidos microporosos, seguindo um mecanismo de preenchimento de poros. Essa isoterma é aplicada para distinguir se o processo de adsorção é de natureza física ou química (CHEN *et al.*, 2009). A equação do modelo é similar a isoterma de Langmuir, porém, sugere que a superfície é heterogênea, e pode ser expressa pela Equação 22:

$$q_e = q_D \exp(B_D \varepsilon_D^2) \quad (22)$$

Onde q_D é a constante do modelo de Dubinin-Radushkevich (mg/g), B_D é a constante do modelo de Dubinin-Radushkevich (mol^2/kJ^2) e ε_D o potencial de Polanyi, que pode ser obtido pela Equação 23.

$$\varepsilon_D = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (23)$$

3.2.5.8 Modelo de Khan

Khan et al. (1997) propuseram uma isoterma para descrever a adsorção de aromáticos em carvão ativado, que pode ser expressa pela Equação 24:

$$q = \frac{q_{max} b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{n_K}} \quad (24)$$

Sendo b_K e n_K as constantes do modelo. Semelhante às equações isotérmicas de Sips e Redlich-Peterson, a equação isotérmica de Khan também reflete a característica combinada das equações isotérmicas de Langmuir e Freundlich. Por exemplo, se n_K é igual a 1, a Equação 22 reduz-se à isoterma de Langmuir, enquanto que a Equação 22 pode ser simplificada para uma isoterma do tipo Freundlich quando o valor do termo $b_K C_e$ for muito maior que a unidade (LIU e LIU 2008, NERIS *et al.*, 2019).

3.2.5.9 Modelo de Radke-Prausnitz

Modelo também empírico com parâmetros que descrevem a fase de equilíbrio sobre uma ampla faixa de concentração (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006). Pode ser representada pela Equação 25:

$$q = \frac{a_R r_R C_e^{\beta_R}}{a_R + r_R C_e^{\beta_R - 1}} \quad (25)$$

Onde a_R e r_R são constantes do modelo Radke-Prausnitz e β_R é o expoente do modelo de Radke-Prausnitz.

A Tabela 2 traz um resumo das principais características dos modelos de isotermas utilizados nesse trabalho.

Tabela 2 - Principais características dos modelos de isotermas.

Modelos	Equação do Modelo	Principais Características
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	Leva em consideração a formação de uma monocamada e que a adsorção ocorre em uma superfície homogênea.
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	Baseado na adsorção multicamada e heterogênea.
Sips	$q_e = q_{max} \frac{(b C_e)^{1/n}}{1 + (b C_e)^{1/n}}$	Uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich para sistemas heterogêneos.
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta}$	É também uma combinação de Langmuir e Freundlich e é comumente utilizado para bioadsorção de metais tóxicos.
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} (\ln A_T C_e)$	A equação foi desenvolvida para adsorção em superfícies heterogêneas.

Toth	$q_e = \frac{q_{max} b_T C_e}{[1 + b_T C_e^{n_T}]^{\frac{1}{n_T}}}$	É uma equação empírica, resultado de um estudo de equilíbrio gás-sólido.
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_D \exp(B_D \varepsilon_D^2)$	Sugere que a superfície do adsorvente é heterogênea.
Khan	$q = \frac{q_{max} b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{n_K}}$	Combina características da equação de Langmuir e Freundlich.
Radke-Prausnitz	$q = \frac{a_R r_R C_e^{\beta_R}}{a_R + r_R C_e^{\beta_R - 1}}$	Modelo empírico que descreve o equilíbrio em uma ampla faixa de concentração.

Fonte: Autoria própria.

3.2.6 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica de adsorção é um dos critérios mais fortes para a definição da viabilidade do uso de um determinado material como adsorvente. Se o processo global de adsorção apresentar uma variação de energia livre de Gibbs padrão negativa, ele é termodinamicamente favorável. A variação da entalpia padrão de adsorção é outra grandeza termodinâmica de suma importância na caracterização de um adsorvente, por fornecer dados sobre a natureza química ou física do processo adsorptivo (LIU e LIU, 2008).

Através desse estudo é possível determinar a entalpia padrão (ΔH° , J/mol), a entropia padrão em J/mol.K (ΔS°) e a energia livre de Gibbs padrão em J/mol (ΔG°). Análises dos valores obtidos em função da cobertura do adsorvato sobre o adsorvente podem dar informações sobre a heterogeneidade do adsorvente (WANG e LI, 2013). A partir da obtenção dos valores de K_{ads} , determinados através das isotermas de adsorção, pode-se calcular os outros parâmetros (LIU e LIU, 2008). A energia livre de Gibbs padrão pode ser determinada pela Equação 26:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (26)$$

Em que, R é a constante dos gases ideais (8,314 J/K.mol), T é a temperatura em (K) e K é a constante de equilíbrio. Com os valores conhecidos da constante de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas, pode-se construir o gráfico ΔG° versus T , e a partir disso determina-se os valores de ΔH° e ΔS° pela inclinação e pelo intercepto da reta com o eixo das ordenadas conforme a Equação 27 (CESTARI, *et al.*, 2009).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (27)$$

A equação de Van't Hoff (Equação 28) relaciona as mudanças na constante de equilíbrio com variações na temperatura (LIMA *et al.*, 2018), é utilizada para o cálculo de ΔH° e ΔS° e obtida por meio da combinação das equações (26) e (27):

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (28)$$

Onde R é a constante universal dos gases (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹), T é a temperatura absoluta (Kelvin) e K_D é a constante de equilíbrio termodinâmico (CHANG e THOMAN Jr., 2014).

A equação de Van't Hoff (Equação 28) ainda pode ser utilizada para calcular o chamado calor isostérico de adsorção. Parâmetro semelhante a variação de entalpia do processo. Para isso, há uma metodologia utilizando a constante de Henry, que só é utilizada para isotermas lineares (ZHOU *et al.*, 2012). Para obter a constante de Henry utiliza-se a seguinte equação:

$$q_e = K_h \cdot C_e \quad (29)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida (mg/g); C_e a concentração da substância na solução após adsorção (mg/cm³) e K_h é a constante de Henry (cm³/g). Com a constante de Henry, aplicando-se na Equação 28, pode-se calcular o calor isostérico (ΔH°).

3.2.7 Utilização da adsorção no tratamento de efluentes

Os efluentes, dependendo da sua origem, podem conter poluentes orgânicos e inorgânicos que são tóxicos para o ecossistema. Alguns exemplos de poluentes inorgânicos são os metais tóxicos que fazem parte da composição de efluentes, principalmente de origem agrícola e industrial sem tratamento adequado, em corpos d'água (TRAN *et al.*, 2015).

Um dos problemas mais desafiadores da contaminação da água com a presença de metais tóxicos ou qualquer outro poluente de efluentes industriais é que estes poluentes, em sua maioria, são difíceis de serem removidos aos níveis exigidos na legislação devido às baixas concentrações que devem ser alcançadas nos efluentes (GALIMBERTI *et al.*, 2016; BURAKOV *et al.*, 2018). Além disso, os solutos de águas residuais que são despejados em corpos ou canais de água se acumulam em sedimentos e ao longo da cadeia alimentar aquática; logo os seus efeitos tóxicos podem não se limitar apenas ao corpo de água, mas também ao meio ambiente que cerca o mesmo e que o utiliza de alguma forma (GUAGLIARDI *et al.*, 2013).

Como vantagem, frente a outras técnicas, a adsorção apresenta baixo custo de capital, facilidade de operação, geração mínima de lodo e capacidade de regeneração e reutilização dos adsorventes usados (ADELEKE *et al.*, 2019). Ainda sobre a adsorção, Acero *et al.* (2016), ressalta que a vantagem desse método de tratamento está na simplicidade de operação aliada à eficiência do processo, e afirma que a adsorção tem a capacidade de tratar efluentes de alta qualidade e melhor desempenho industrial, quando comparado a alguns outros métodos químicos, como é o caso da coagulação.

A adsorção tem sido uma alternativa usada no tratamento de muitas águas residuais industriais, porque esses efluentes são muitas vezes tóxicos e os poluentes são mais difíceis de remover através de métodos convencionais, o que acaba exigindo um tratamento secundário (ADELEKE *et al.*, 2019). Ademais, alguns autores ainda afirmam que a adsorção tem vantagem sobre outros métodos devido à simplicidade do projeto, e à parte econômica, e não necessita de disponibilidade de terras para sua execução (ADELEKE *et al.*, 2019).

3.2.7.1 Remoção de cromo de efluentes por adsorção

A adsorção tem sido reconhecida como um método efetivo e econômico no tratamento de efluentes que contêm cromo. Esse processo oferece flexibilidade de operação e em diversos casos apresentados na literatura, produz um efluente tratado de alta qualidade. Como exemplos têm-se os casos apresentados por Saranya *et al.* (2018), os quais estudaram a remoção de cromo hexavalente de efluentes reais usando a casca de jaca (*Artocarpus heterophyllus*) como adsorvente; nas condições de pH=2,0; agitação 100 rpm; temperatura 35°C; o efluente foi obtido da indústria de curtume, contendo 53,2 mg/L inicial de Cr⁶⁺; após passar pela coluna de adsorção obtiveram um percentual de remoção de 49,37%, levando em consideração que podem existir outros contaminantes e íons no efluente. Além deste, Cruz *et al.* (2017) sintetizaram um adsorvente magnético híbrido (CoFe₂O₄/NOM) para remoção de cromo de efluente industrial e verificaram que o processo de adsorção proporcionou uma remoção do cromo (em pH natural do efluente) de cerca de 96% no primeiro ciclo de uso do adsorvente, e de 87% de remoção após cinco ciclos de uso.

A adsorção pode ser reversível, permitindo a regeneração dos adsorventes pelo processo de dessorção, pode ser aplicada para remoção de metais em baixas concentrações. Na prática, adsorventes de carvão ativado, zeólitas e sílica gel, são os mais utilizados para remoção de metais em efluentes, e sua eficiência é derivada principalmente da grande quantidade de micro e mesoporos, e da existência de uma grande área superficial (FU e WANG, 2011). Entretanto, o alto custo destes materiais, limita o uso da adsorção no tratamento de efluentes.

Há alguns anos, tem-se investigado a utilização de materiais vegetais como, folhas, caules, vargens de frutas, sementes e cascas, para remoção de Cr⁶⁺ de efluentes. É importante ressaltar que estudos com efluentes reais são bem mais críticos, pois, pode estar presente uma variedade de metais pesados, ácidos e álcalis, turbidez, salinidade, cor, que causam danos severos no ecossistema, além de poder exercer influência no processo de adsorção de Cr⁶⁺ (SARANYA *et al.*, 2018).

Segundo Reddy e Yun (2016) um adsorvente ideal para aplicações comerciais deve ter as seguintes características: (i) bom desempenho para remoção de Cr⁶⁺, (ii) rápida remoção dos íons de cromo, (iii) boa eficiência de custos, (iv) não

ser tóxico, (v) possuir capacidade de reutilização/regeneração e (vi) facilidade de separação do adsorvato.

A resolução n° 430 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) de 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água. Segundo esta Resolução, para o Cr^{3+} e Cr^{6+} em águas residuárias os limites são de 1,0 mg/L e 0,1 mg/L, respectivamente. Por estas razões, é importante que se desenvolvam métodos, como a adsorção, para remoção do cromo, independentemente do seu estado de oxidação (VETRISSEVI e SANTHI, 2015).

3.3 ALGAS MARINHAS

O plural latino para a palavra alga é *Algae*, nome usado entre os romanos para designar certas plantas destituídas de raiz, caule e folhas, de coloração parda, e que eram denominadas vulgarmente “sargaços”, as quais eram arribadas na praia durante as ressacas.

As algas constituem um grupo de organismos com diversas formas, funções e estratégias de sobrevivência. Podendo conceituar-se algas, segundo Bicudo e Menezes (2010), como organismos fotossintéticos, variando em uni e pluricelulares.

As algas marinhas são plantas primitivas e não-florescentes, sem raízes, caule e folhas verdadeiras. Tem o seu crescimento em rochas, corais mortos, pedras, seixos e outros substratos sólidos, incluindo outras plantas (DITBERT *et al.*, 2012). Apresentam morfologia simples, com nível de diferenciação baixo, se comparadas a outros grupos de organismos fotossintetizantes. Podem apresentar-se na forma de seres unicelulares isolados, agregados de células, colônias, filamentos simples ou ramificados. As representantes multicelulares das *feofíceas* (algas pardas), exibem nível de organização mais elaborado, formando inclusive tecidos e sofisticada divisão de trabalho, chegando a atingir até 60 m de comprimento (LEE, 2008).

A classificação mais antiga que se tem conhecimento é baseada nos pigmentos fotossintéticos e possui três classes principais: *clorofíceas*, *feofíceas* e *rodofíceas* (BONEY, 1996). As *clorofíceas* são as algas verdes, nas quais a parede celular é constituída basicamente de celulose. As *feofíceas* são as algas pardas, tendo uma variação de sua coloração de marrom escuro a um marrom próximo ao

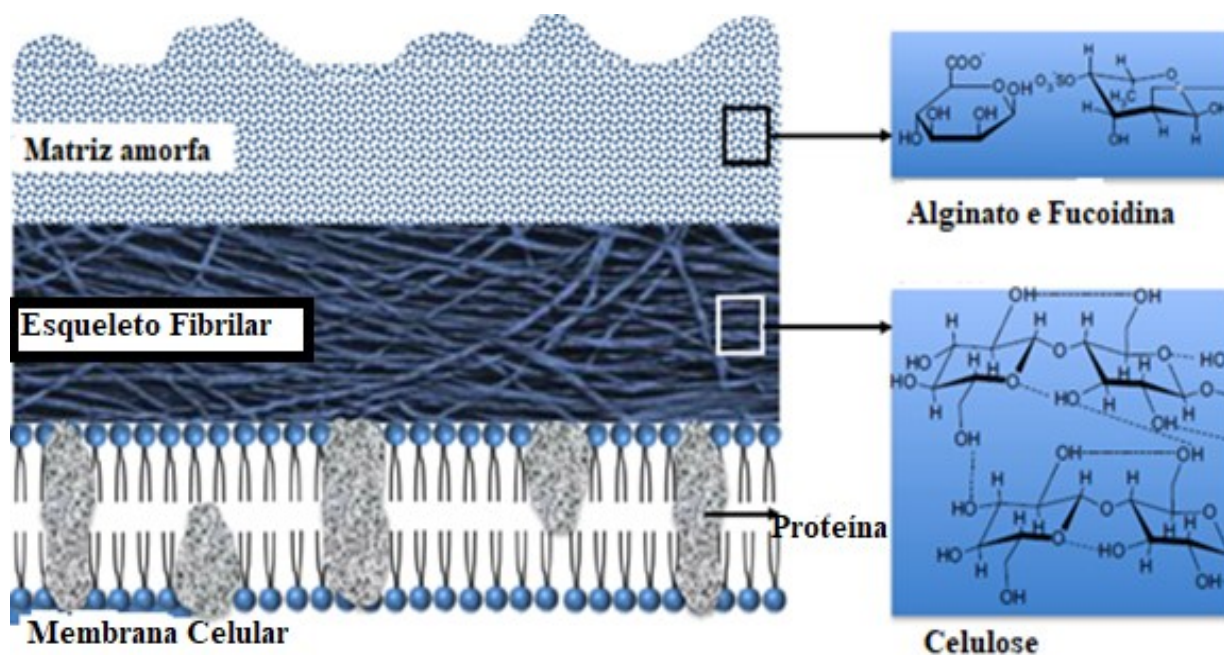
verde-oliva. Já as *rodoficeas* possuem coloração avermelhada; essa cor característica é devido a pigmentos como fucoeritrina e ficocianina.

As algas pardas têm, em geral, um crescimento significativo, podendo exceder 20 cm por dia. A algina, um dos principais componentes de sua parede celular é um espessante utilizado em muitos alimentos (sorvetes e decoração de bolos); é também utilizada na produção de uma grande variedade de produtos não comestíveis, incluindo pneus e cremes para as mãos (TORTORA *et al.*, 2010).

As algas vermelhas têm, em sua maioria, o talo delicadamente ramificado e podem viver a maiores profundidades oceânicas do que as outras algas. Os talos de algumas algas vermelhas formam uma cobertura semelhante a uma crosta sobre as rochas e conchas. O ágar, usado nos meios microbiológicos, é extraído de muitas espécies de algas vermelhas. Outro material que também é extraído de algas vermelhas é a carragenina, que pode estar presente em alguns tipos de algas vermelhas, mas que é comumente extraída da alga *Chondrus crispus* (musgo irlandês). Tanto a carragenina quanto o ágar podem ser usados como espessantes de leites evaporados, sorvetes e agentes farmacêuticos. Já as algas verdes ricas em celulose na parede celular, contêm clorofilas *a* e *b*, e estocam amido, como as plantas (TORTORA *et al.*, 2010).

A maioria das algas pardas são constituídas de um esqueleto fibrilar e uma matriz amorfa ligada via hidrogênios a unidades de proteínas, como pode ser observado no esquema da Figura 3.

Figura 3 - Esquema da estrutura química das algas pardas



Fonte: Adaptado de Yacou *et al.* (2018)

O esqueleto fibrilar mais comum é a celulose (2-10% de massa seca), enquanto a matriz amorfa é composta principalmente de polissacarídeos ácidos, incluindo o ácido algínico (ou a forma desprotonada, alginato – cerca de 40% da massa seca) e os fucanos sulfatados (também conhecidos como fucoidanos, 5-20% da massa seca), geralmente complexados com metais leves, como o sódio, potássio, magnésio e cálcio (YACOU *et al.*, 2018).

A Tabela 3 mostra um resumo de algumas características de filos selecionados de algas dos três tipos: marrons, vermelhas e verdes.

Tabela 3 – Características das algas

	Algas marrons	Algas vermelhas	Algas verdes
Filo	<i>Phaeophyta</i>	<i>Rhodophyta</i>	<i>Chlorophyta</i>
Cor	Marrom	Avermelhada	Verde
Parede celular	Celulose e ácido algínico	Celulose	Celulose
Matriz	Alginato e Fucoidina	Ágar e Carragenanos	Glicoproteínas e glicoaminoglicanos
Organização celular	Multicelular	A maioria é multicelular	Unicelular e multicelular
Pigmentos fotossintéticos	Clorofilas <i>a</i> e <i>c</i> , xantofila, carotenos fucoxantina	Clorofilas <i>a</i> e <i>d</i> , ficobiliproteínas, ficocianina e ficoeritrina	Clorofilas <i>a</i> e <i>b</i> , carotenos, xantofilas
Reprodução sexuada	Sim	Sim	Sim
Material de reserva	Carboidrato	Carboidrato	Carboidrato

Fonte: Adaptado de TORTORA *et al.* (2010).

A adsorção de metais tóxicos usando algas tem sido principalmente atribuída à parede celular que é composta por pelo menos duas camadas. O interior consiste no esqueleto fibrilar que fornece o quadro estrutural da célula e a parte exterior da parede é a matriz de incorporação amorfa. A função da camada fibrosa é fornecer resistência mecânica, e a parte amorfa aumenta a rigidez e, ao mesmo tempo, proporciona flexibilidade. O esqueleto fibroso da parede celular das algas (parte interna) é na maioria insolúvel e pode ser feito de celulose (alga marrom/parda), xilana e manana (algas vermelhas e verdes), bem como pequenas quantidades de ácido algínico (DITTERT *et al.*, 2012).

Ainda sobre a principal composição da parede celular das algas, segundo Bertagnolli *et al.* (2014); Cobas *et al.* (2014) e Lopez *et al.* (2012), as algas pardas são compostas de polissacarídeos mucilaginosos, como alginato e há presença de grupos carboxílicos (-COOH), sulfônicos (-SO₃H) e hidroxil (-OH). Nas algas vermelhas, segundo Nemr *et al.* (2015), a parede celular é composta de

polissacarídeos de grande complexidade, sendo a galactose o principal resíduo de açúcar; e as carrageninas e o ágar os principais constituintes da mucilagem.

No processo de adsorção, por ser um fenômeno superficial, os componentes da parede celular da biomassa têm envolvimento direto. Na bioadsorção por algas, geralmente, é relatado que a adsorção do metal está diretamente associada à presença dos grupos carboxílicos do alginato e dos grupos éster do fucoidano. Por outro lado, a adsorção de metal por carvão ativado, por exemplo, envolve uma combinação mais complexa de fenômenos de superfície em conjunto com a difusão dentro da estrutura altamente porosa gerada durante a síntese (YACOU *et al.*, 2018)

A morfologia, a composição química das algas e sua natureza renovável as tornam materiais adsorventes em potencial. Além disso, em alguns locais as algas marinhas são abundantes e chegam até a ameaçarem a indústria turística, estragando ambientes e deixando as praias sujas. Assim, o aproveitamento de algas arribadas no tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados por bioadsorção é uma opção promissora.

3.3.1 Bioadsorção com algas marinhas

Um grande número de materiais biológicos tem sido estudado como biomassas para o tratamento de soluções contendo metais pesados e outros contaminantes. Neste contexto, a biomassa de alga está sendo um dos materiais mais estudados para esse processo. Algumas vantagens têm sido atribuídas às algas para essa aplicação, tais como; ampla disponibilidade, baixo custo e alta capacidade de adsorção de metais (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

Em algumas regiões, as algas marinhas são abundantes e crescem rápido, sendo por vezes uma ameaça à indústria turística. Sendo assim, o uso de algas em pesquisas e em possíveis tratamentos de efluentes pode ser benéfico para as economias locais (COSTA *et al.*, 2010).

No que se refere à exploração de espécies de algas para fins comerciais, a atividade de maior porte no país diz respeito à coleta de algas vermelhas dos gêneros *Gracilaria* e *Hypnea* na costa nordeste do país, particularmente no trecho que se estende do Ceará até a Paraíba para a produção de kapa-carragenano. Outras algas vermelhas são usadas como alimento e para produção do ágar. As

algas pardas, por sua vez são pouco exploradas. Em relação às algas verdes, a única eventualmente explorada é a *Ulva lactuca*, de larga distribuição e que está associada a ambientes eutrofizados (CALADO *et al.*, 2003).

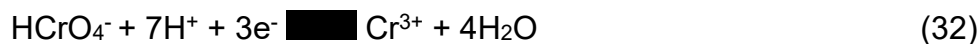
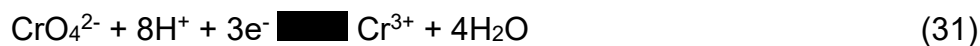
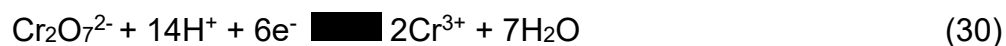
A bioissorção de íons metálicos pelas algas tem sido atribuída à sua parede celular, que segundo Cobas *et al.* (2014) é constituída de pelo menos duas camadas. A interna consiste em um esqueleto fibrilar, o qual fornece o quadro estrutural da célula e a externa é a matriz de incorporação amorfa. O esqueleto fibroso da parede celular das algas é na maior parte insolúvel e pode ser feito de celulose, no caso das algas marrons; xilanas e mananas, no caso das algas vermelhas e verdes. Essas propriedades estruturais têm sido apontadas como significativas para a bioissorção destes metais (DITBERT *et al.*, 2012).

Diferentes algas têm sido pesquisadas para bioissorção de metais, porém, as algas marrons (pardas) têm sido mais amplamente estudadas (BERTAGNOLLI *et al.*, 2014; COBAS *et al.*, 2014). Seus altos teores de polissacarídeos têm sido apresentados como fator principal de sua expressiva bioissorção de metais. A capacidade de bioissorção das algas pardas é bem conhecida para adsorver vários poluentes, incluindo cádmio, cromo, urânio e corantes (KOUSHA *et al.*, 2012; BRINZA *et al.*, 2009). Entretanto, isso não impede que outros tipos de algas sejam estudados para esta aplicação.

Embora vários grupos funcionais estejam presentes em algas marinhas, apenas a sua presença não garante participação na bioissorção de metais. Pois, impedimentos estéricos e conformações, que se alteram com as condições do sistema (pH, força iônica, cátions concorrentes ou ligantes), podem impedir alguns grupos funcionais de superfície de se ligar ao metal. Por exemplo, a carga de superfície pode ser neutralizada, quer por ligação com cátions ou por *cross-linking* entre os grupos de superfície de carga oposta (MEHTA e GAUR, 2005).

Antes do processo de adsorção o Cr^{6+} pode se apresentar na forma de três espécies, dependendo do pH: íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), íon bicromato (HCrO_4^-), ácido crômico (H_2CrO_4) ou íon cromato (CrO_4^{2-}). A remoção de cromo presente em solução na forma aniônica, é um processo complexo que pode envolver tanto a redução do metal, com a formação de complexos na superfície do adsorvente, quanto troca iônica. O cromo hexavalente pode formar complexos com os grupos funcionais na superfície do material, como $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ e $-\text{SO}_3\text{H}$. E também pode oxidar os grupos secundários de álcool no adsorvente, enquanto é reduzido a Cr^{3+} .

Atualmente, essa reação de “redução associada à adsorção” é amplamente aceita como o mecanismo verdadeiro de adsorção de Cr^{6+} por biomateriais sob condições ácidas (YACOU *et al.*, 2018). As equações de redução de Cr^{6+} são as seguintes:



4 ESTADO DA ARTE

Dentre as tecnologias utilizadas na remoção de poluentes, como os metais tóxicos, a adsorção é uma das técnicas mais atraentes. A adsorção é um processo que depende de vários fatores, e um dos principais é o tipo de adsorvente utilizado.

Atualmente as algas marinhas possuem várias aplicações, dentre elas: a indústria alimentícia e de cosméticos. Nos últimos anos, vários tipos de algas vêm sendo investigadas quanto à sua viabilidade como adsorventes no processo de adsorção de vários poluentes, desde corantes a íons metálicos.

Kumar *et al.* (2006), trabalharam com a alga verde *Ulva Fasciata* (uma das algas utilizadas neste trabalho) sem nenhum tratamento para adsorção de cobre (Cu^{2+}) em solução aquosa; obtiveram a máxima adsorção em pH 5 e tempo de contato de 20 minutos, com cinética adequando-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem e isoterma de Langmuir, apresentando $q_{\text{máx}}$ de 26,88 mg/g.

Kumar *et al.* (2007) investigaram a adsorção de Zn^{2+} em solução aquosa utilizando a *Ulva Fasciata*, obtiveram 80% de remoção em pH 5. O máximo de adsorção foi atingido em 20 minutos de contato, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem o que melhor se adequou a cinética de adsorção, e a isoterma seguiu também o modelo de Langmuir com $q_{\text{máx}}$ de 13,5 mg/g. Observou-se, portanto, que o material apresentou melhor eficiência na remoção de cobre, que de zinco, nas mesmas condições. Apesar de nesses estudos os autores não mostrarem nenhuma caracterização do material, ainda assim, eles associavam o fenômeno de remoção desses metais aos grupos funcionais, os quais citam principalmente os grupos carboxílicos, presentes na parede celular das algas.

Bertagnolli *et al.* (2014) investigaram a alga parda *Sargassum Filipendula*, porém não utilizaram a alga propriamente dita, e sim o alginato extraído e o resíduo para adsorção tanto do Cr^{6+} quanto o Cr^{3+} em solução aquosa. As capacidades máximas de adsorção para Cr^{3+} foi de 33,02 mg/g e para cromo total de 42,58 mg/g e para Cr^{6+} foi de 9,56 mg/g. Os dados cinéticos foram ajustados a vários modelos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. E além disso, eles constataram que a biossorção de Cr^{6+} no resíduo é seguida pela redução a Cr^{3+} . Os tempos de equilíbrio para a adsorção de cada um deles também foram diferentes, sendo para o Cr^{3+} menor que 5 horas, e para o Cr^{6+} acima de 24h.

Jayakumar *et al.* (2014), trabalharam com a alga verde *Halimeda gracilis* para adsorção de cromo hexavalente em solução aquosa. A adsorção máxima foi em pH 4,9 e dosagem de adsorvente 2,2 g/L, velocidade de agitação 136 rpm e tempo de contato de 47 minutos. Os dados cinéticos se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem e a isoterma seguiu o modelo de Langmuir, com coeficiente de correlação R^2 igual 0,9970 e capacidade máxima de adsorção 55,55 mg/g. Os

parâmetros termodinâmicos apontaram o processo como sendo viável, espontâneo e endotérmico.

Ainda em 2014, Cobas *et al.* (2014), publicam um estudo focado ao tratamento de efluentes da indústria de couro, através da adsorção utilizando a alga *Fucus Vesiculosus* (alga parda) como bioadsorvente. O efluente foi simulado no laboratório, através da mistura da solução de Cr^{6+} com quatro corantes de couro. As algas foram tratadas quimicamente com sais: CaCl_2 , KCl e MgCl_2 . O melhor desempenho ficou por conta da alga tratada com CaCl_2 , com adsorção de 98% de Cr^{6+} e 88% dos corantes. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados cinéticos. Os dados de equilíbrio foram descritos, mais adequadamente, pela isoterma de Freundlich, com um tempo de equilíbrio de 48 horas e capacidade máxima de adsorção de Cr^{6+} na presença dos corantes de 6,50 mg/g. O pH utilizado durante o estudo foi 6, mas não foi realizado nenhum estudo da capacidade de adsorção em função do pH.

Nemr *et al.* (2015), realizaram um estudo de remoção de cromo hexavalente em solução aquosa pela alga vermelha *Pterocladia Capillacea* e o seu carvão ativado obtido via desidratação ácida. O pH ótimo para o processo de adsorção foi 1,0, tanto para a alga seca inativada, quanto para o carvão ativado. Para a alga inativada e para o carvão ativado as capacidades máximas de adsorção foram, respectivamente, 12 mg/g e 66 mg/g, com um tempo de equilíbrio igual de 60 min. A cinética para o carvão ativado foi melhor descrita pelo modelo de Elovich, e para a alga *in natura* pelo modelo de pseudo-segunda ordem. A isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio, nos dois casos. Os autores ainda afirmaram, em relação ao mecanismo, que o processo foi controlado pela difusão do filme a baixas concentrações e desviado para difusão intrapartícula em altas concentrações.

Filote *et al.* (2016), utilizaram duas algas verdes (*Ulva Rigida* e *Cladophora Sericea*) para adsorção de As(III), As (IV), Sb (III), Se (IV) e Se (VI). Na primeira parte do trabalho os autores fizeram um teste preliminar e verificaram que as algas mostraram boas perspectivas para a remoção de selênio, mas não foram eficazes na adsorção dos demais adsorvatos. Então foram realizados mais testes para o Se (IV) e Se (VI), e os autores verificaram que a *C. Sericea* apresentou melhor desempenho que a *U. Rigida*. Em pH entre 2-4 a capacidade máxima de adsorção para o Se (IV) foi de 0,74 mg/g e ajustou-se ao modelo de isoterma de Langmuir.

Para os autores uma alga obteve melhor desempenho que a outra devido às maiores cargas superficiais reveladas pelas titulações potenciométricas.

Castro *et al.* (2017), investigou a adsorção de Zn (II) a partir de efluentes industriais utilizando a polpa de beterraba e a alga parda *F. Vesiculosus*. É importante ressaltar que não houve tratamentos, apenas lavagem, secagem e trituração dos materiais. o pH ótimo para os ensaios com a polpa da beterraba foi 5 e para a alga foi 6. Com tempo de equilíbrio de 120 min para ambas, obteve-se uma capacidade máxima de adsorção de 4,16 mg/g para a polpa da beterraba e 48,88 mg/g para alga parda. As duas foram melhor descritas pelo modelo de isoterma de Langmuir. Na alga parda, através da FTIR foram identificados picos característicos dos alginatos presentes em algas pardas. Após a interação com o metal as bandas mudaram de 1540 cm⁻¹ para 1520 cm⁻¹, sugerindo que os grupos carboxilatos das algas estão claramente envolvidos na sorção.

Vijayaraghavan *et al.* (2017), avaliaram a bioadsorção de samário em solução aquosa, por alga parda *Turbinaria Conoides*. Neste processo, o pH ideal foi 4, com remoção de 90% em 60 minutos de contato. Além disso, tanto a isoterma de Langmuir quanto a de Redlich-Peterson se ajustaram bem aos dados, com q_{máx} de 151,6 mg/g e cinética de pseudo-segunda ordem. Através do MEV, antes da bioadsorção verificou-se uma superfície rugosa e irregular, e após a bioadsorção uma estrutura mais lisa, brilhante e esbranquiçada o que demonstra que os íons de Sm (III) foram aprisionados na superfície do adsorvente.

Verma *et al.* (2017) estudaram a bioadsorção de Cd²⁺ a partir de alga parda *S. Filipendula*, em pH 5,7 e temperatura 34,2 °C; houve a remoção de 99,56% em um processo termodinamicamente espontâneo e exotérmico, apresentando capacidade máxima de remoção de Cd²⁺ de 103,5 mg/g em 60 min de contato. A cinética foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem e isoterma de Redlich Peterson. O deslocamento dos picos verificados pelo FTIR antes e depois da bioadsorção indicaram que os grupos -OH, -C-H, -COOH, C=O e haleto de alquila, estão envolvidos na bioadsorção dos íons metálicos.

Al-Homaidan *et al.* (2018), investigaram o potencial de utilização de três algas verdes (*Cladophora Glomerata*, *Enteromorpha Intestinalis*, *Microspora Amoena*), como bioadsorventes para a remoção de Cr⁶⁺ em soluções aquosas, sem nenhum tratamento químico. Entre as três algas, a que apresentou melhor resultado foi a *C. Glomerata*, em pH 2, temperatura 45 °C e tempo de equilíbrio de 60 minutos.

Apresentou capacidade máxima de 3,77 mg/g. Os dados de equilíbrio foram melhor descritos pela isoterma de Freundlich.

Yacou *et al.* (2018), estudaram a estrutura química de algas tropicais *Turbinaria Turbinata* e seu carvão ativado para remoção de Cr (VI). Foram analisados quatro materiais, a alga crua, sem tratamento; a alga tratada com HCl; o carvão ativado, e a alga tratada com H₃PO₄. Os tempos de equilíbrio foram superiores a 2,5 horas para todos os materiais. A cinética de pseudo-segunda ordem foi a que melhor descreveu o processo. A alga sem tratamento apresentou q_{máx} de 3,7 mg/g. Dentre os carvões ativados o tratamento que mais se destacou foi com HCl, com capacidade de adsorção máxima de 12,83 mg/g.

Brinza *et al.* (2019), relataram a adsorção de Zn²⁺ através da alga *Fucus vesiculosus*. Em 60 minutos de contato, e em pH 5,0, a capacidade de adsorção foi de 25,74 mg/g. As medidas de FTIR mostraram que os grupos carboxílicos estão envolvidos na adsorção e, além disso, confirmaram que o alginato é um dos principais componentes das algas e, responsável pela ligação dos metais à superfície do material.

Pradhan *et al.* (2019), estudaram a utilização da alga *Scenedesmus sp.* Como adsorvente para remoção de Cr(VI). Em 120 minutos de contato, conseguiu-se o máximo de 92% de adsorção, em pH inicial igual a 1,0 e 30°C. A cinética seguiu o modelo de pseudo-primeira ordem, e as isotermas de Langmuir e Freundlich descreveram os dados de equilíbrio. A partir do FTIR foram detectados grupos funcionais, como aldeídos, amidas, ácidos carboxílicos, fosfatos e haletos.

Shen *et al.* (2019), investigaram a utilização de microalgas heterotróficas vivas (*Botryococcus sp.*) para adsorção de Cr(VI) a pH=7,0 e temperatura 28°C. Em 120 minutos conseguiu-se 94,2% de adsorção de cromo hexavalente.

Omer *et al.* (2019), testaram um adsorvente a base do alginato de algas pardas para adsorção de Cr(VI), com máximo de 86% de adsorção, cinética descrita pelo modelo de pseudo-primeira ordem e equilíbrio pela isoterma de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção foi de 77 mg/g.

No Quadro 1, tem-se uma compilação de trabalhos que envolvem a adsorção utilizando vários tipos de algas.

Quadro 1 – Revisão de estudos que envolvem alga como bioadsorventes.

Adsorvato	Q _{máx} (mg/g)	Modelo Cinético	Modelo de Isoterma	pH	Tempo de Equilíbrio	Ref
Cu(II)	<i>U. Fasciata</i> 73,5 S. Sp. 72, 5	Pseudo-segunda ordem para ambos	Langmuir	5,5	60 min	Karthikeya (2007)

Fonte: Autoria própria.

Corante Reactive Red 120	<i>SPlatensis</i> 482,2 Carvão 267,2	Modelo de ordem geral	Isoterma de Liu	2,0	3 horas	Cardoso
Cr(III)	42	Pseudo-primeira ordem e pseudo- segunda ordem	Langmuir	4,0	10 horas	Dittert e
Cu (II)	38,46	Pseudo-segunda ordem	Langmuir e Toth	4,49	60 min	Jayakuma
Urânio	152	Pseudo-segunda ordem	Dubinin- Radushkevich	5,0	60 min	Bagdá
Cobalto (II)	Sem tratamento 10,98 Com tratamento 46,03	Pseudo-segunda ordem para ambos	Não tratada Langmuir Tratada Radke prausnitz	6,0	60 min	Vafajoo
Ni ²⁺	<i>Ulva lactuca</i> : 91,7 <i>Systoceira stricta</i> : 64,5	Pseudo-segunda ordem os dois	<i>Ulva lactuca</i> Langmuir <i>Systoceira stricta</i> Freundlich	<i>Ulva lactuca</i> 6,0 <i>Systoceira stricta</i> 5,0	<i>Ulva lactuca</i> 60 min <i>Systoceira stricta</i> 120 min	Nemchi
Cu (II)	Sem tratamento: 26,24 Com tratamento ácido: 431,4 Ultra-som: 817,7	Pseudo-primeira ordem	Freundlich	--	Sem tratamento 150 min Tratamento ácido 90 min Ultra-som 60 min	Gunasun (

5 METODOLOGIA

Neste capítulo serão detalhados todos os materiais e procedimentos experimentais realizados para obtenção dos resultados deste trabalho. O estudo foi desenvolvido na Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA) no Centro de Inovação Tecnológica do Semi-Árido (CITED), no Laboratório de Processos Químicos (LPQ) e no Laboratório de Tecnologia de Alimentos.

5.1 MATERIAIS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS

5.1.1 Reagentes

- Ácido clorídrico PA, CRQ Produtos Químicos. Pureza: 37%;
- Ácido sulfúrico PA, Impex. Pureza: 95-99%;
- Álcool etílico PA, Alphatec Produtos Químicos. Pureza: 99,5%;
- Dicromato de potássio PA, Proquímios. Pureza: 99%;
- Hidróxido de sódio PA, Vetec. Pureza: 97%;
- Difenilcarbazida, Riedel-De Haen AG. Pureza: 98 %;

5.1.2 Equipamentos

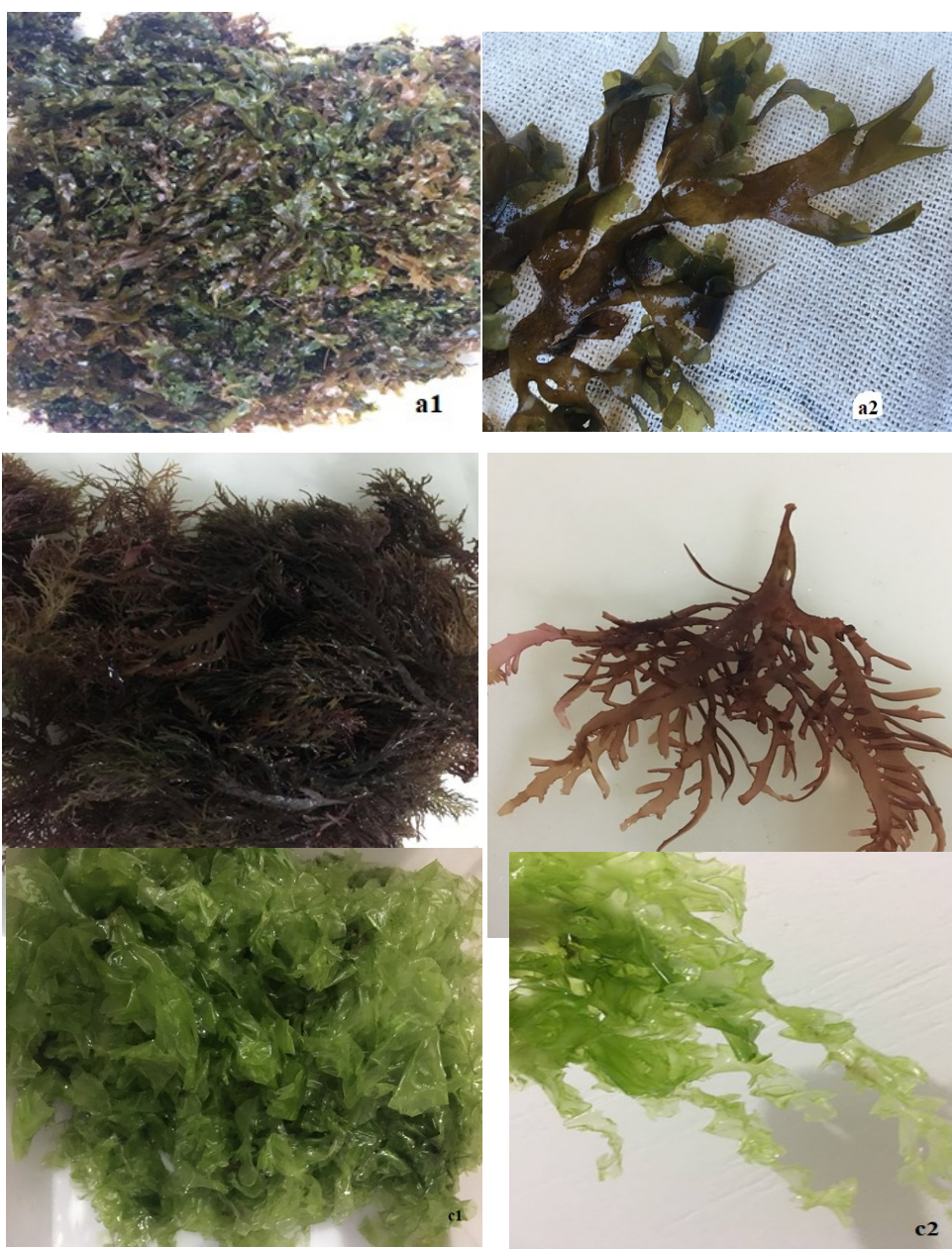
- Agitador eletromagnético de peneiras (modelo I-1016-B – PAVITEST);
- Agitador magnético com aquecimento (modelo LUCA-0851 – LUCADEMA);
- Balança analítica de precisão, (modelo AY220 - SHIMADZU);
- Espectrofotômetro UV-VIS (modelo EVO600PC – THERMO);
- Estufa com circulação e renovação de ar (modelo TE-394/1 – TECNAL);
- Microscópio eletrônico de varredura (modelo VEGA3 LM – TESCAN);
- Moinho de facas (modelo SL-31 – SOLAB);
- Série de Peneiras Granulométricas (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda);
- pHmetro TECNAL (modelo TEC-3MP);
- Shaker Solab (modelo SL – 222);
- FTIR BRUKER (modelo FT-IR VERTEX 70).

- Analisador termogravimétrico (modelo NETZSCH- STA 409 C/CD)

5.2 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

As algas marinhas utilizadas nesse estudo foram as espécies: *Dictyota mertensii*, pertencente à classe das *feofíceas*; a *Ulva fasciata*, pertencente à classe das *clorofíceas*; e a *Gracilaria cervicornis*, pertencente à classe das *rodofíceas*. Identificadas através do Manual de Identificação das Macroalgas Marinhas (SORIANO *et al.*, 2009). A Figura 4 mostra as algas logo após a coleta. A coleta das algas foi realizada em outubro de 2017, às margens da praia de Ponta Grossa (CE), durante a maré baixa.

Figura 4 - (a1) *Dictyota mertensii* (DM) e (a2) Detalhe DM; (b1) *Gracilaria cervicornis* (GC) e (b2) Detalhe GC; (c1) *Ulva fasciata* (UF) e (c2) Detalhe UF



Fonte: Autoria própria

A matéria-prima foi lavada exaustivamente com água corrente e posteriormente enxaguada com água destilada. Após a lavagem, as algas foram secas em estufa a 60 °C, com renovação de ar, por um período de 48 horas.

Logo em seguida, as algas foram trituradas em moinho de facas, posteriormente, submetidas a peneiramento, onde todo material passou por uma série de peneiras (9, 16, 32, 48, 100, 200 mesh) em agitador eletromagnético. Posteriormente, pesou-se o material retirado em cada peneira. Obtendo-se a granulometria de cada alga marinha utilizada no estudo.

As biomassas foram lavadas várias vezes com água destilada em intervalos de 10 min sob agitação até que o filtrado não apresentasse absorbância na região do visível em espectrofotômetro, para não influenciar na análise do cromo por espectrofotometria. Após lavagem, a biomassa foi seca em estufa (60°C) por aproximadamente 5 h, e armazenada para posterior uso nos ensaios de adsorção. A Figura 5 mostra os três materiais após todas as etapas para sua obtenção. É importante ressaltar que os materiais foram utilizados sem nenhum tipo de tratamento.

Figura 5- A) Material obtido a partir da DM; B) Material obtido a partir da GC; C) Material obtido a partir da UF.



Fonte: Autoria própria

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

5.3.1 Granulometria

Cada alga, após ter sido triturada, foi submetida à separação e classificação granulométrica em agitador de peneiras (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda., Laboratório de Solos – UFERSA/Mossoró/RN), com a finalidade de fracionar a matéria prima em diferentes tamanhos de partícula e determinar o diâmetro médio destas.

Para isso, pesou-se a massa de cada amostra em balança analítica de precisão, que foi submetida a peneiramento em série de peneiras com aberturas na faixa granulométrica de 9, 16, 32, 48, 100, 200 Mesh/Tyler. O conjunto foi agitado por cerca de 10 minutos. Para a realização dos experimentos, utilizou-se a fração da matéria-prima compreendida entre 1,19 e 0,295 mm de diâmetro, e tamanho de 16, 32 e 48 Mesh/Tyler por ser o grupo que reteve maior quantidade de amostra.

5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os três adsorventes, DM, GC e UF foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura, modelo VEJA 3 LM – TESCAN, realizado na UFERSA no Laboratório de Fitotecnia.

As amostras foram colocadas no porta amostras, e em seguida foram para a fase de cobertura da amostra com metal, com o intuito de aumentar a condutividade da superfície da amostra por meio de uma fina camada de metal, usou-se nesse caso o ouro. Essa deposição ocorre pelo método de evaporação. Após o processo de metalização, a amostra está pronta para ser visualizada no MEV.

O MEV foi utilizado a uma aceleração de tensão de 10 kV e ampliações de 100, 500 e 1000 vezes.

5.3.3 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As algas antes da adsorção foram analisadas por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho BRUKER, modelo, FT-IR VERTEX 70, com faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e número de varreduras igual a 16. As análises foram realizadas no LAMMEN – Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica – ECT/UFRN.

5.3.4 Ponto de carga zero

A metodologia seguida para determinar o ponto de carga zero foi o “método drift” ou método potenciométrico, que consistiu em colocar em contato uma mistura de 0,150 g do adsorvente com 50 mL de solução aquosa de NaCl 0,01 mol/L sob diferentes condições de pH inicial (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), ajustados com soluções de 1,0 mol/L de HCl ou NaOH, à temperatura ambiente (25-30°C), com agitação constante de 180 rpm. Determinou-se o pH após 24 horas de equilíbrio. Traçou-se uma curva do pH inicial x pH final e o PCZ corresponde ao ponto médio da faixa na qual o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja, onde a superfície se comporta como um tampão.

5.3.5 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas, TG, e as curvas das derivadas termogravimétricas, DTG, foram obtidas em analisador termogravimétrico e calorimétrico simultâneo, marca e modelo, NETZSCH- STA 409 C/CD, o ensaio foi

realizado no Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO₂ (LPA) da Universidade Federal do Ceará, com fluxo de nitrogênio de 20 mL/min, variando-se a temperatura de 25 a 500°C, razão de aquecimento de 10 K/min e massa inicial de 12 mg de sólido.

5.4 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE E CROMO TRIVALENTE

5.4.1 Preparo da solução sintética de cromo (VI)

Os ensaios de adsorção foram realizados com solução aquosa sintética de cromo (VI). O dicromato de potássio de grau analítico (reagente padrão primário) foi usado como fonte de cromo hexavalente. Preparou-se uma solução padrão estoque de cromo hexavalente (1000 mg/L): dissolvendo-se exatamente 2,829 g de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) em água destilada, transferiu-se para balão volumétrico de 1,0 L e completou-se com água destilada. A partir desta, foram feitas diluições para se trabalhar nas concentrações desejadas em cada estudo.

5.4.2 Obtenção da curva analítica: método da difenilcarbazida

Para a obtenção da curva analítica (Apêndice 1), seguiu-se o método da difenilcarbazida descrito por Rodier (2009). Preparou-se uma série de 10 padrões de cromo hexavalente nas concentrações de 0,05 mg/L; 0,10 mg/L; 0,15 mg/L; 0,20 mg/L; 0,25 mg/L; 0,30 mg/L; 0,35 mg/L; 0,40 mg/L; 0,45 mg/L e 0,50 mg/L. Para tanto, foram transferidos volumes de 1,0 mL até 10,0 mL de uma solução padrão de cromo hexavalente (5 mg/L), previamente preparada, para 10 balões volumétricos de 100 mL, completando o volume de cada balão com água destilada. Preparou-se um branco contendo apenas água destilada.

Em seguida, adicionou-se 3 mL de solução ácida de difenilcarbazida em cada balão. Deixou-se a solução desenvolver a cor característica por 5 a 10 minutos, em seguida, fez-se a leitura de absorbância a 540 nm em espectrofotômetro.

Para medidas das absorbâncias da solução de Cr(VI) após o contato com o material adsorvente, em um balão volumétrico de 50 mL adicionou-se 0,5 mL da

amostra, avolumou-se com água destilada e adicionou-se 3 mL da solução ácida de difenilcarbazida, deixando desenvolver a cor de 5 a 10 min e então realizou-se a leitura da absorbância a 540 nm em espectrofotômetro.

5.4.3 Obtenção da curva analítica: método direto

Para o estabelecimento da curva analítica, Apêndice 2, preparou-se uma série de 10 padrões de cromo hexavalente nas concentrações de 5,0 mg/L; 10,0 mg/L; 15,0 mg/L; 20,0 mg/L; 25,0 mg/L; 30,0 mg/L; 35,0 mg/L; 40,0 mg/L; 45,0 mg/L e 50,0 mg/L. Para isso, transferiu-se volumes de 0,5 mL até 5,0 mL de uma solução padrão de uso de cromo hexavalente (500 mg/L), previamente preparada, para 10 balões volumétricos de 50 mL, completando o volume de cada balão com água destilada. Preparou-se um branco contendo apenas água destilada. A técnica de leitura de absorbância utilizada neste trabalho foi determinada em um Espectrofotômetro UV-Visível Thermo Fisher Scientific®, modelo Evolution 600 PC, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm e comprimento de onda de 350 nm. O comprimento de 350 nm foi escolhido por ser o de maior absorvidade para o cromo hexavalente, nas condições das soluções empregadas no estudo.

5.4.4 Determinação do Cr^{3+} após adsorção

Para medidas das absorbâncias da solução contendo Cr^{3+} após o contato com o material adsorvente, utilizou-se o método descrito por Costa *et al.* (1999), no qual utiliza-se o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) que forma um complexo violeta, extremamente estável com o Cromo (III) e é bastante utilizado na determinação espectrofotométrica de Cr^{3+} . Utilizou-se ainda uma solução tampão de ácido acético/acetato de sódio 1 mol/L e pH 4,75.

Transferiu-se uma alíquota de 2 mL da solução após adsorção. Adicionou-se 20 mL da solução EDTA, 5 mL da solução tampão e 10 mL de água. Aqueceu-se a 80°C por meio de uma chapa aquecedora, por 30 minutos, até a formação do complexo violeta, em seguida, após arrefecida, a mistura foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e foi avolumada com água destilada. Em seguida realizou-se a leitura da absorbância no Espectrofotômetro UV-Visível Thermo Fisher

Scientific®, modelo Evolution 600 PC, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm e comprimento de onda de 542 nm.

5.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.5.1 Estudo da influência do pH no processo de adsorção

Para o estudo da influência do pH utilizou-se soluções de Cr (VI) de 50 mg/L com pH correspondente a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6,7, 8, 9, 10, 11 e 12. Os valores do pH foram ajustados utilizando HCl e NaOH 1,0 mol/L e foram medidos com pHmetro TECNAL, modelo TEC-3MP sob agitação de 180 rpm. Para os ensaios de adsorção colocou-se 0,1 g dos adsorventes em 25 mL da solução aquosa de Cr (IV), e retirou-se alíquotas em três tempos diferentes para análise: em 3 horas de contato, 5 horas e 24 horas.

Os ensaios foram realizados em triplicatas, sob agitação de 200 rpm e temperatura de 25 °C, controladas com auxílio de um SHAKER da marca SOLAB, modelo SL - 222. As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro UV-VIS. E foram analisadas pelo método da difenilcarbazida.

5.5.2 Estudo cinético

Para o estudo da cinética de remoção do Cr^{6+} em um efluente sintético, preparou-se uma solução de concentração de 50 mg/L em pH = 1,0 e pH = 0, determinadas em ensaios preliminares, ajustados com HCl. A de pH = 1 foi utilizada para os estudos com o material DM (alga parda) e as soluções em pH = 0 foram usadas para o estudo dos outros dois materiais (alga vermelha e verde). Os ensaios ocorreram em banho finito, com agitação de 180 rpm e temperatura de 30 °C, controladas com o auxílio de um SHAKER da marca SOLAB, modelo SL – 222. Pesou-se 0,2 g dos adsorventes DM, GC e UF em erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se 50 mL da solução de Cr^{6+} .

Para obtenção da cinética de adsorção, alíquotas de 0,5 mL foram retiradas e adicionadas em balão volumétrico de 50 mL, avolumou-se com água destilada e analisou-se pelo método colorimétrico, usando a difenilcarbazida, nos intervalos de

15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 1440 minutos. Adicionou-se 3 mL de solução ácida de difenilcarbazida, deixou-se em repouso para desenvolvimento da cor de 5 a 10 min, e realizou-se a leitura da absorbância a 540 nm em espectrofotômetro.

A quantidade de metal adsorvido por unidade de massa do adsorvente e a eficiência de adsorção foram obtidas a partir das Equações 33 e 34, respectivamente.

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{W} \quad (33)$$

Onde, q_t é a capacidade de adsorção do adsorvente (mg/g); C_i e C_t são as concentrações inicial e após um tempo de contato “t”, da solução do metal (mg/L), respectivamente; V é o volume da solução de metal (L) e W é a massa de adsorvente (g).

$$\%remoção = \left(\frac{C_i - C_t}{C_i} \right) \times 100 \quad (34)$$

Onde, C_i é a concentração inicial do cromo hexavalente (mg/L); C_t são concentrações do cromo hexavalente na solução após um tempo de contato “t” com o adsorvente (mg/L).

5.5.3 Obtenção das isotermas de adsorção

Para o estudo do equilíbrio de adsorção, colocou-se 0,1g dos adsorventes em 25 mL de solução de Cr^{6+} nas concentrações iniciais de 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 700 e 1000 mg/L sob agitação de 180 rpm, pH 1,0 para DM e pH 0,0 para GC e UF, e tempo de 5 horas, condição predeterminada pelo estudo cinético na qual as condições de equilíbrio foram alcançadas. Retirou-se uma alíquota de 0,5 mL, dilui-se em balão volumétrico de 50 mL com água destilada, analisou-se em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm realizando-se a leitura no comprimento de onda de 350 nm. Os ensaios foram realizados em triplicatas, nas temperaturas de 28, 38, 48 e 58 °C, controladas com auxílio de um SHAKER da marca SOLAB,

modelo SL-222. As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro UV-vis através do método direto.

A quantidade de metal adsorvido por unidade de massa do adsorvente, no equilíbrio, foi calculada pela Equação 35:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{W} \quad (35)$$

Onde, q_e é a capacidade de adsorção do adsorvente (mg/g); C_i e C_e são as concentrações inicial e de equilíbrio do metal (mg/L), respectivamente; V é o volume da solução de metal (L) e W é a massa de adsorvente (g).

Foram testados os modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, Temkin, Toth, Dubinin-Radushkevich, Khan e Radke-Prausnitz.

5.5.4 Estudo termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos foram avaliados sob as mesmas condições da cinética, mas para as concentrações de cromo hexavalente de 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 700 e 1000 mg/L, e nas temperaturas de 28, 38, 48 e 58 °C. Os ensaios foram realizados em triplicatas, sob agitação de 180 rpm, as temperaturas foram controladas com auxílio de um SHAKER da marca SOLAB, modelo SL-222. As amostras foram analisadas utilizando um espectrofotômetro UV-Visível Thermo Fisher Scientific®, modelo Evolution 600 PC, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm e um comprimento de onda de 350 nm, foi utilizado o método direto.

5.6 SELEÇÃO DE MODELOS

A escolha do modelo apropriado, do ponto de vista estatístico, é um tópico extremamente importante na análise de dados. Busca-se o modelo mais parcimonioso, isto é, o modelo que envolva o mínimo de parâmetros possíveis a serem estimados e que explique bem o comportamento da variável resposta. Nesta linha, diversos critérios para seleção de modelos são apresentados na literatura (BOZDOGAN, 1987; WOLFINGER, 1993, LITTEL *et. al*, 2002). Dentre os critérios

para seleção de modelos, os critérios baseados no máximo da função de verossimilhança (MFV) são os mais utilizados, com maior ênfase para o Teste da Razão de Verossimilhança (TRV), o Critério de Informação de Akaike (AIC) e o Critério Bayesiano de Schwarz (BIC).

É necessário compreender, ao selecionarmos modelos na tentativa de explicar alguns fenômenos, que há apenas modelos aproximados da realidade, e que estes possivelmente causam perda de informações, de modo que, a escolha será apenas do “melhor” modelo, dentre os que foram ajustados aos dados (LIN et al., 2017).

Akaike (1974) utilizou a informação de Kullback-Leibler (K-L) para testar se um dado modelo é adequado. Porém, sua principal limitação é depender de uma distribuição associada ao modelo verdadeiro e um modelo candidato. Esses critérios de informação são aplicados as mais diversas áreas das ciências, sendo o AIC (Critério de Akaike), AICc (critério de Akaike Corrigido) e BIC (Critério Baysiano) os mais conhecidos. Nestes, são obtidos valores e aquele que apresentar a menor magnitude é dito ou considerado o “melhor” modelo, ou mais adequado, dentre os ajustados.

5.6.1 Critério de informação de Akaike (AIC)

O Critério de Informação de Akaike (*AIC*) admite a existência de um modelo “real” que descreve os dados que são desconhecidos, e tenta escolher dentre um grupo de modelos avaliados, o que minimiza a divergência de Kullback-Leibler (K-L). O modelo com menor valor de *AIC* é considerado o modelo de melhor ajuste. O *AICc* é uma correção de segunda ordem, do viés do *AIC*, e sua utilização é recomendada quando a razão n/p é pequena (<40).

Foi proposto em 1974, e é uma medida relativa da qualidade de ajuste de um modelo estocástico estimado. De forma geral o *AIC* é dado pela Equação 36:

$$AIC = 2k - 2\ln(L) \quad (36)$$

Onde “ k ” é o número de parâmetros no modelo e L é o valor máximo da função de verossimilhança para o modelo.

Quando o número de observação (n) é pequeno, Burnham e Anderson (2004) definiram um ajuste de polarização ou correção para a AIC como sendo dado pela Equação 37:

$$AIC_c = AIC + \left[\frac{2k(k+1)}{n-k-1} \right]$$

(37)

Em que “ k ” e “ n ” são o número de parâmetros do modelo e o número de observações, respectivamente.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

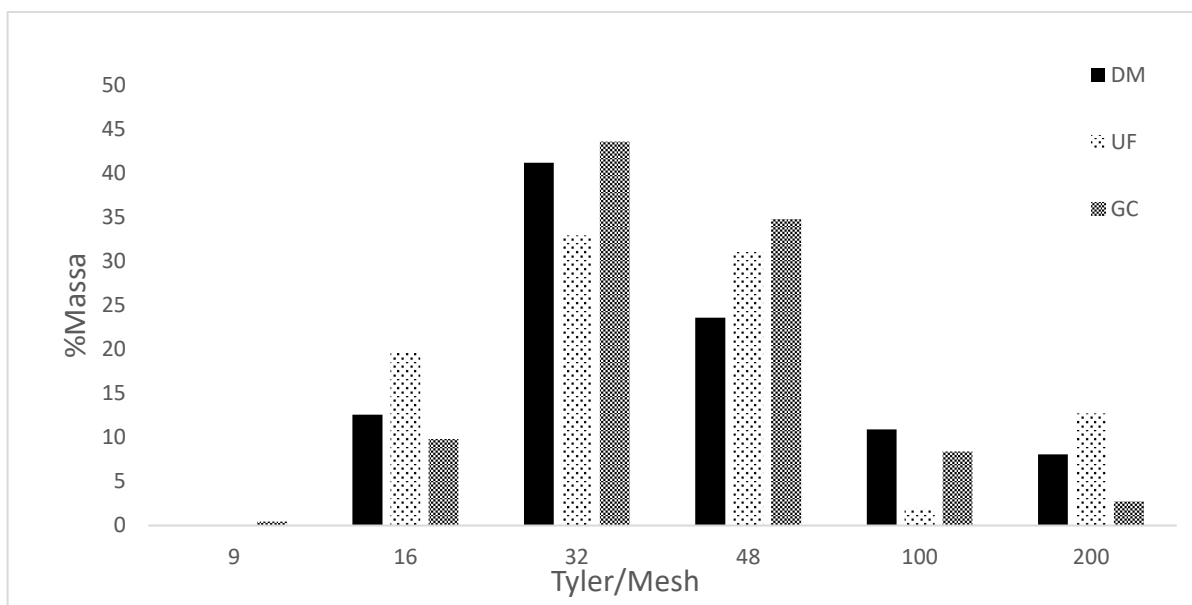
Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados referentes à obtenção e caracterização dos adsorventes das algas marinhas DM, GC e UF, bem como os resultados dos testes cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos obtidos nos ensaios de adsorção.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DE ALGAS MARINHAS

6.1.1 Distribuição granulométrica

Após terem sido trituradas as algas foram submetidas à separação e classificação granulométrica, a fim de fracionar a matéria-prima em diferentes tamanhos de partículas. O tamanho das partículas usadas nos experimentos de adsorção é um fator importante, uma vez que a faixa granulométrica ou o diâmetro das partículas têm influência no processo de adsorção. A Figura 6 mostra a percentagem em massa das frações obtidas em cada peneira.

Figura 6 - Distribuição granulométrica dos materiais *Dictyota mertensii* (DM); *Ulva fasciata* (UF) e *Gracilaria cervicornis* (GC)



Fonte: Autoria própria

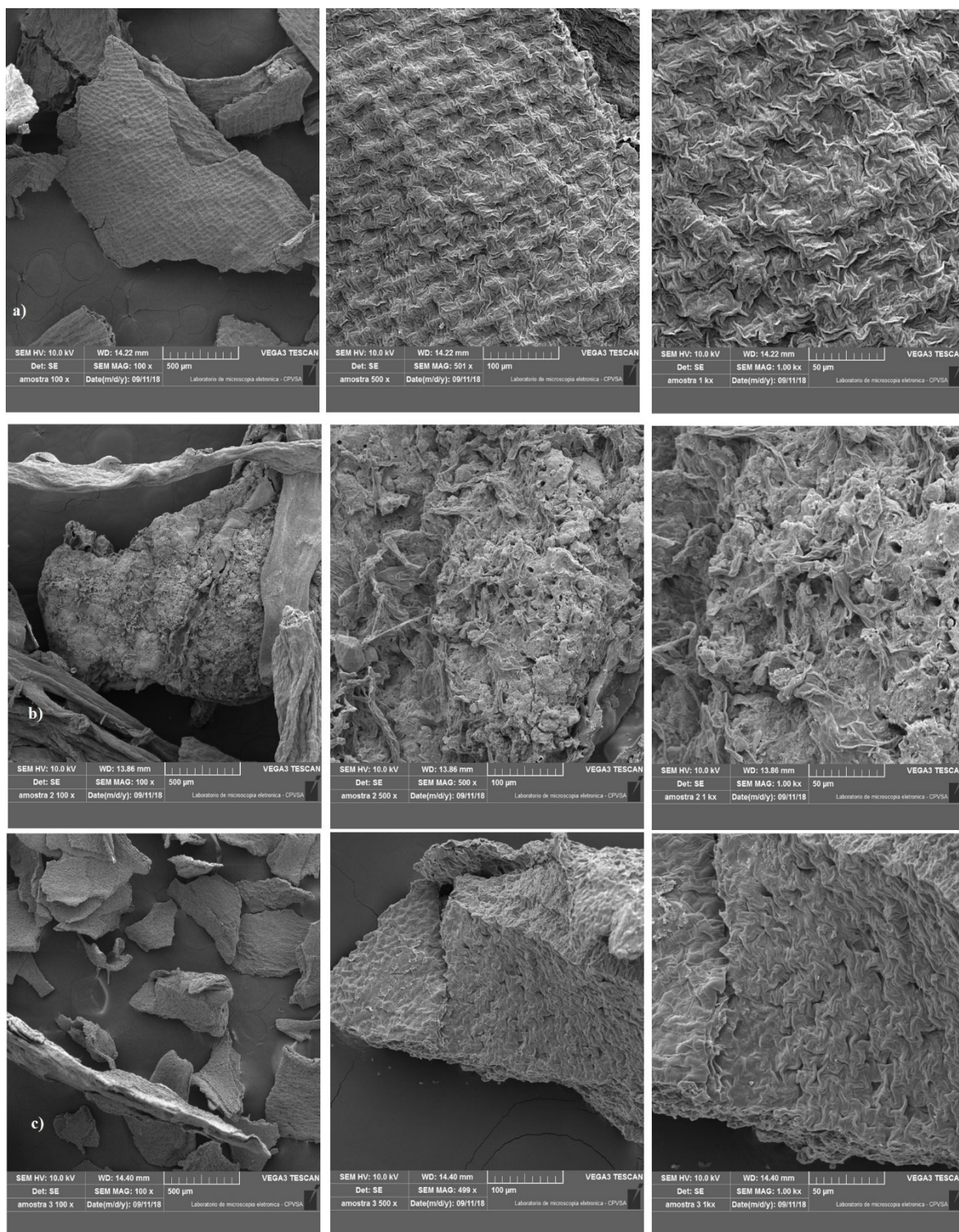
Como pode ser observado, a partir da Figura 6, a faixa granulométrica onde ficou retida a maior quantidade de material para as três algas foi a de 16, 32 e 48 mesh, sendo o maior percentual de massa retido no *mesh* 32 para os três materiais, com valores de 41,17% para alga parda (DM); 32,92% para alga verde (UF) e 43,56% para alga vermelha (GC).

Devido a este fato, por ter sido o de maior rendimento, os materiais com diâmetro médio de partículas, d_p , na faixa de $0,295 < d_p < 1,19$ mm, foram os escolhidos para utilização no trabalho.

6.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada neste trabalho a fim de observar a morfologia das superfícies dos materiais adsorventes obtidos a partir de algas marinhas. As micrografias apresentadas na Figura 7 são referentes aos adsorventes DM, GC e UF.

Figura 7- Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do adsorvente a) DM (alga parda); b) GC (alga vermelha) e c) UF (alga verde) com ampliações de 100, 500 e 1000 vezes



Fonte: Autoria própria.

Conforme pode ser visto na Figura 7 a morfologia das três algas apresenta algumas diferenças. Porém, as três apresentam uma superfície relativamente rugosa. Nenhuma apresenta superfície lisa, embora seja difícil de visualizar poros, o que se consegue perceber é a presença de algumas cavidades, nas três algas. Dos três materiais, a alga vermelha (GC) é a que aparenta uma superfície mais irregular, com a presença de algumas fissuras e cavidades aparentemente mais profundas que as outras duas algas.

A alga parda (DM), possui um componente fibrilar que forma o esqueleto da sua parede celular, o qual foi apresentado na Figura 3 em um esquema. E pode ser visto também nas micrografias deste material, sendo um ponto característico deste tipo de alga. Essas fibrilas estão imersas em ácido algínico, polissacarídeos e fucoidina, que compõem a parte amorfa deste tipo de alga. Uma superfície irregular, rugosa e até mesmo porosa, também foi relatada por Vijayaraghavan *et al.* (2017) e Verma *et al.* (2017) para algas pardas. Sendo um indício de que o material é adequado para processos de adsorção.

O material oriundo da GC, derivado de uma alga vermelha, também apresentou superfície rugosa e bastante irregular e pouco ordenada. Nemr *et al.* (2015) estudando a alga *Pterocladia Capillacea* para adsorção de metais em solução aquosa, também verificou através da micrografia do material uma superfície irregular da alga, tornando possível a sorção do metal em diferentes partes do material.

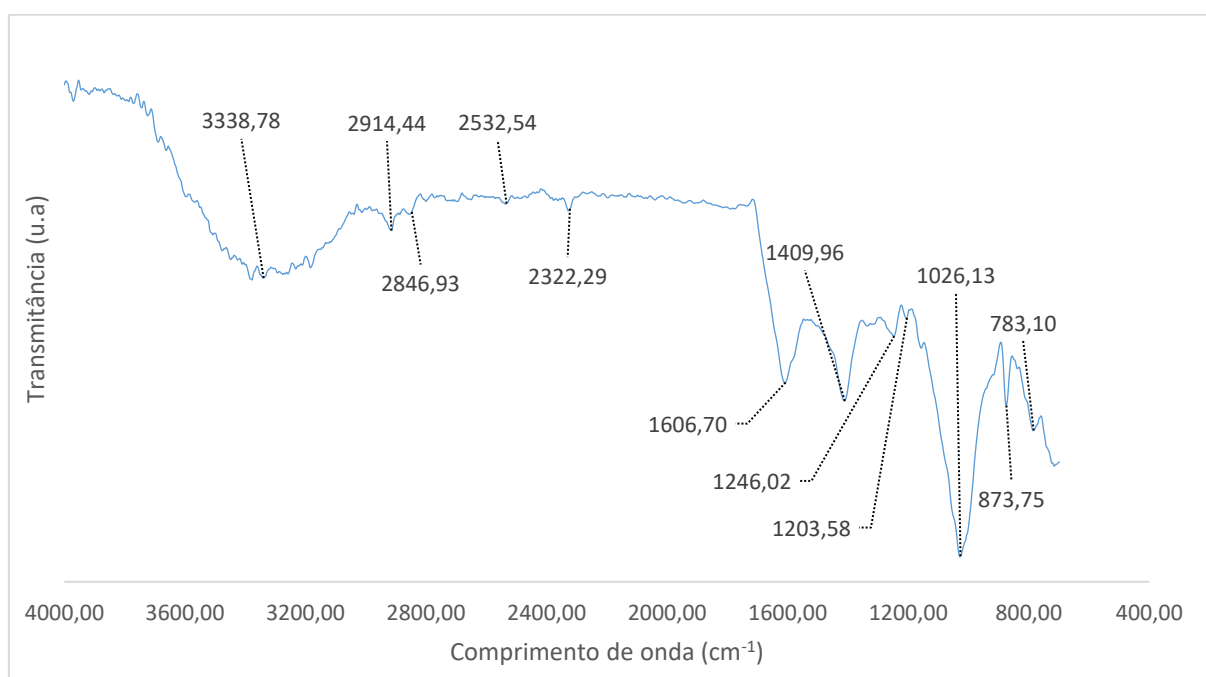
A alga UF apresentou, entre os três materiais, a superfície mais regular, porém, fibrosa e rugosa; assim como Jayakumar *et al.* (2014) também verificou para a alga verde *Halimeda gracilis*.

Na adsorção, estruturas porosas, fibrosas e rugosas são importantes, pois permitem o acesso das moléculas do adsorvato aos sítios internos do material (CANEVAROLO, 2007). De acordo com Jayakumar *et al.* (2014), essa superfície fibrosa das biomassas das algas apresentadas nas micrografias possibilita que os cátions sejam adsorvidos, mas, só isso não é garantia que a adsorção ocorrerá, ou que o material será eficiente para aquele adsorvato. É importante que os sítios estejam disponíveis para que a adsorção ocorra.

6.1.3 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 8, 9 e 10 mostram as bandas de absorção obtidas pelos espectros de infravermelho para a DM, GC e UF, respectivamente.

Figura 8 - Espectros de infravermelho obtidos na faixa de comprimento de onda 4000 a 400 cm^{-1} resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras para a alga parda DM

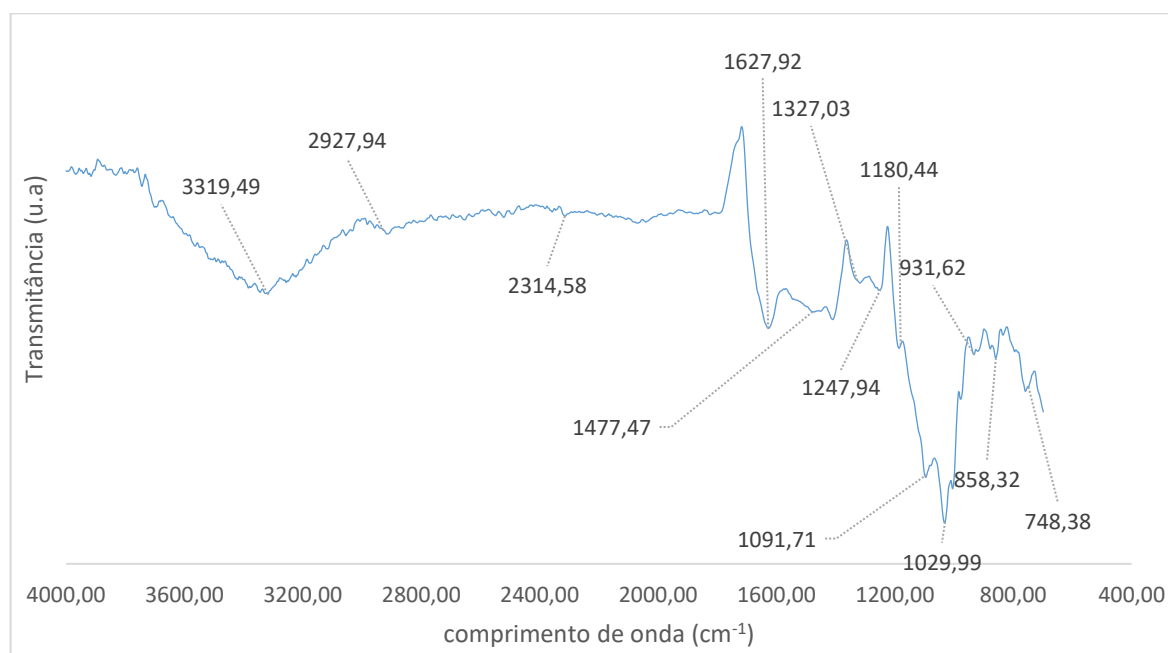


Fonte: Autoria própria.

Os resultados de FTIR para a alga parda DM apresentam picos com maiores intensidades de absorção nas bandas situadas em 3338,78; 1606,70; 1409,96; 1026,13; 873,75; 783,09 cm^{-1} , sendo a primeira banda característica de (-OH), que normalmente constitui o principal ou um dos principais grupamentos de superfície dos materiais lignocelulósicos (ROCHA, 2005). Os picos entre 2900 – 2800 cm^{-1} estão associados a vibrações assimétricas e simétricas de estiramentos de (C-H) dos grupos alifáticos, no caso do espectro de DM, esse grupo aparece nas bandas 2914,44 e 2846,93 cm^{-1} (GUILARDIA, 2006; DANESHVAR, 2012). O pico de absorção intenso em 1606,70 cm^{-1} atribui-se à vibração de alongamento do grupo carbonila (C=O). Já a banda situada em 1409,96 cm^{-1} é característica do estiramento

simétrico do grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$); esta banda aparece devido à presença de alginatos em algas pardas. O alginato é uma família de polissacarídeos lineares contendo ácidos 1,4 – β – D – manurônico e α – L – geucurônico. Castro *et al.* (2017), encontrou evidência de que os principais grupos funcionais envolvidos na bioabsorção de metais foram os carboxilatos de alginato presentes em algas pardas. Os grupos sulfônicos também podem estar presentes em algas pardas, e são identificados com o pico 1138 cm^{-1} , e pode se apresentar na forma de fucoidano. Outro pico intenso no espectro da DM é o de $1026,13\text{ cm}^{-1}$, e que segundo Jayakumar *et al.* (2014) pode estar relacionado ao estiramento do $-\text{PO}_4^{3-}$.

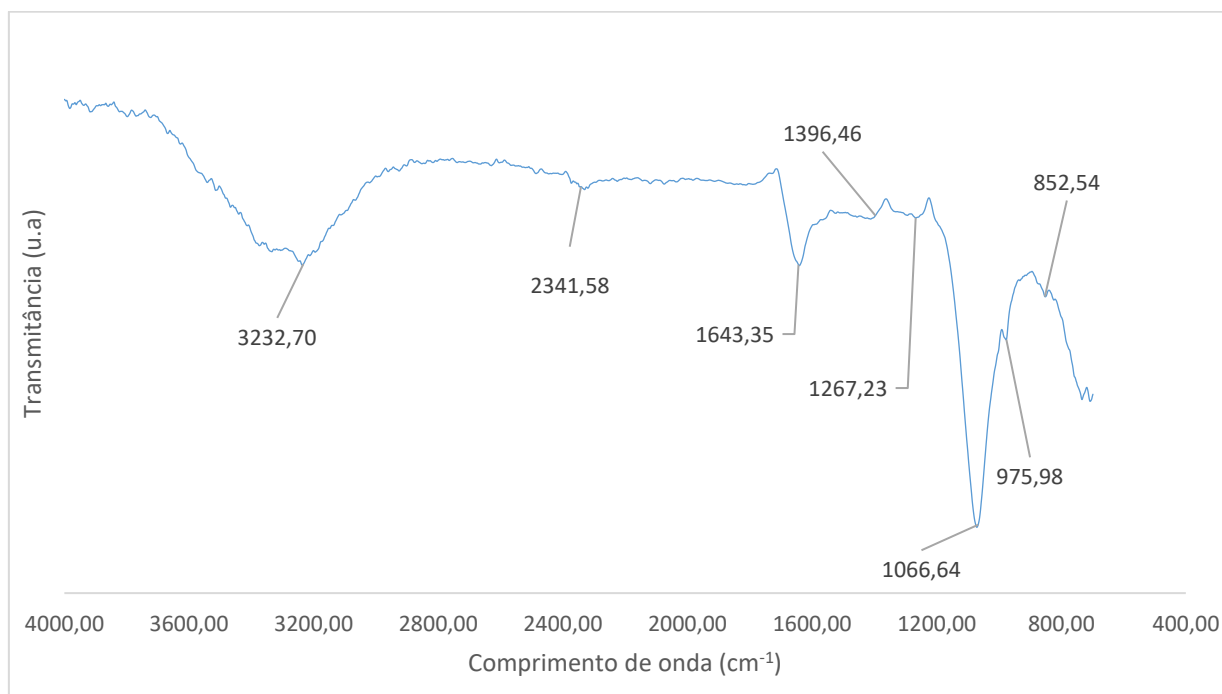
Figura 9- Espectros de infravermelho obtidos na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras para a alga GC



Fonte: Autoria própria

A Figura 9 apresenta o espectro para a alga vermelha, GC, que de maneira geral, apresenta composição semelhante a DM, com destaque para as bandas de absorção localizadas nos picos $1627,92\text{ cm}^{-1}$ (alongamento $\text{C}=\text{O}$ para aldeídos e cetonas, que podem ou não ser conjugados a anéis aromáticos); e $858,32\text{ cm}^{-1}$ (PO_4^{3-}). Nemr *et al.* (2015) identificaram picos semelhantes para outro tipo de alga vermelha.

Figura 10- Espectros infravermelho obtidos na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras para a alga UF



Fonte: Autoria própria

Dos três materiais, o que apresentou espectro no infravermelho menos complexo foi o da alga verde UF, como pode ser observado na Figura 10. Mesmo assim, há semelhança em alguns picos com os outros materiais, como o (-OH) no pico 3232,69 cm^{-1} ; ácidos carboxílicos (-O-H) identificado pelo pico 2342,58 cm^{-1} . O grupo fosfato pode ser identificado em 1066,63 cm^{-1} .

Portanto, observou-se que os materiais *in natura* apresentam diversos grupos oxigenados, como ésteres, éteres, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, e no caso da alga parda, alginato. A Tabela 4 resume as principais bandas de absorção apresentados no FTIR das algas e os grupos atribuídos a elas.

Tabela 4 – Atribuições as principais bandas apresentadas nos espectros FTIR.

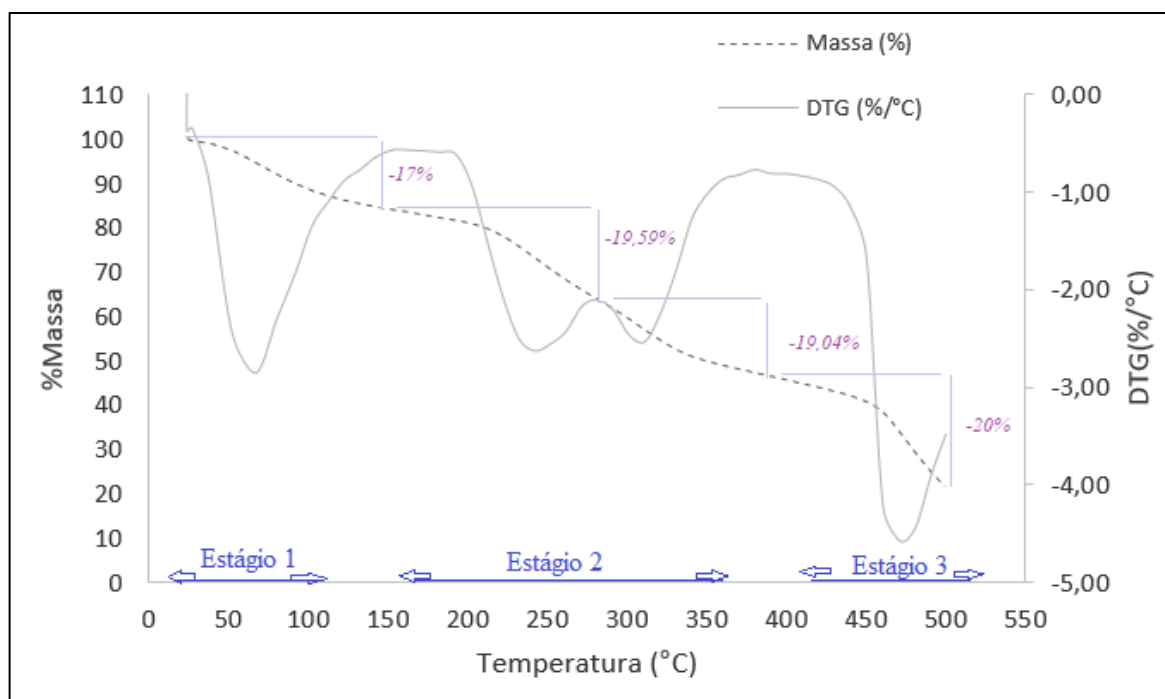
Número de banda	Adsorventes			Atribuições
	DM	GC	UF	
1	3338	3319	3232	Vibrações de estiramento características do grupo funcional hidroxila (-OH)
2	2914	2927	-	Banda característica do grupo metil $\nu(\text{C-H})$
3	2322	2314	2341	Banda característica do grupo metil $\nu(\text{C-H})$.
4	1606	1627	1643	Vibração de alongamento do grupo carbonila (C=O)
5	1409	-	-	característica do estiramento simétrico do grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$) (alginato)
6	1138	-	-	Grupos sulfônicos

Fonte: Adaptado de Pereira *et al.* (2014); Jayakumar *et al.* (2014) e Nemr *et al.* (2015)

6.1.5 Análise termogravimétrica

Foram realizadas as análises termogravimétricas para as três algas DM, GC e UF. A Figura 11 mostra as curvas de ATG e DTG da DM (alga parda).

Figura 11- Curvas ATG e DTG para DM.



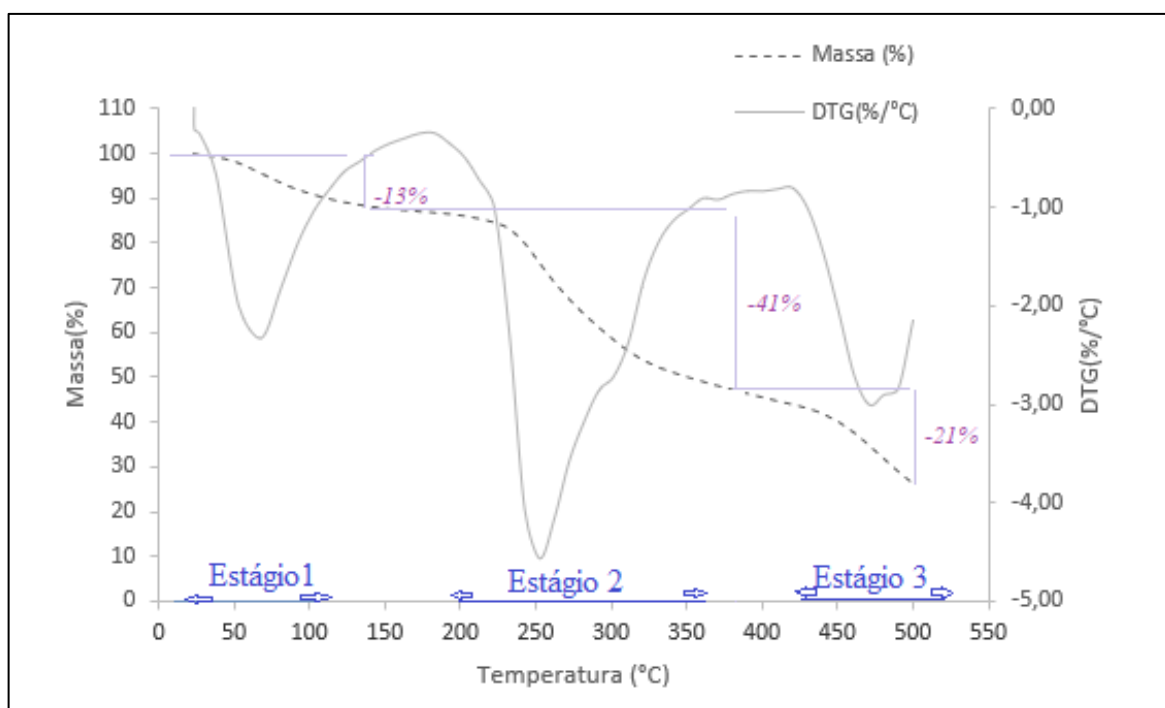
Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar três zonas de perda de massa, sendo a primeira em aproximadamente 100 °C, devido às perdas de água e moléculas menores presentes no material (TONGPOOTHORN *et al.*, 2011; YANG e QIU, 2011; VARGAS *et al.*, 2011; CAMBUIM, 2009; KALDERIS *et al.*, 2008; MACEDO, 2005). O segundo e o terceiro estágio correspondem à volatilização de componentes da alga (ROSS *et al.*, 2009). Sendo que, no estágio 2 (150 a 320°C) ocorre a principal degradação do material, observando-se dois picos de perda de massa em aproximadamente 242 e 311°C. A perda de massa entre 200 e 300°C nas algas pardas podem estar associadas a remoção de ácido algínico e fucoidano, seguida pela decomposição exotérmica de outros carboidratos por volta de 450 a 500°C (estágio 3). Alguns autores como Murphy *et al.* (2009) e Yacou *et al.* (2018), sugerem que a elevada perda de massa que ocorre no estágio 2 está relacionada

com uma grande quantidade de grupos funcionais disponíveis nessas algas ($-\text{COOH}$; NH_2 ; $-\text{SO}_3$ e $-\text{OH}$). A perda de massa total na temperatura final, correspondeu a cerca de 75%.

Para as algas vermelha e verde (GC e UF) as curvas ATG e DTG apresentaram comportamentos semelhantes, como pode ser visto nas Figuras 12 e 13.

Figura 12- ATG e DTG para a GC.

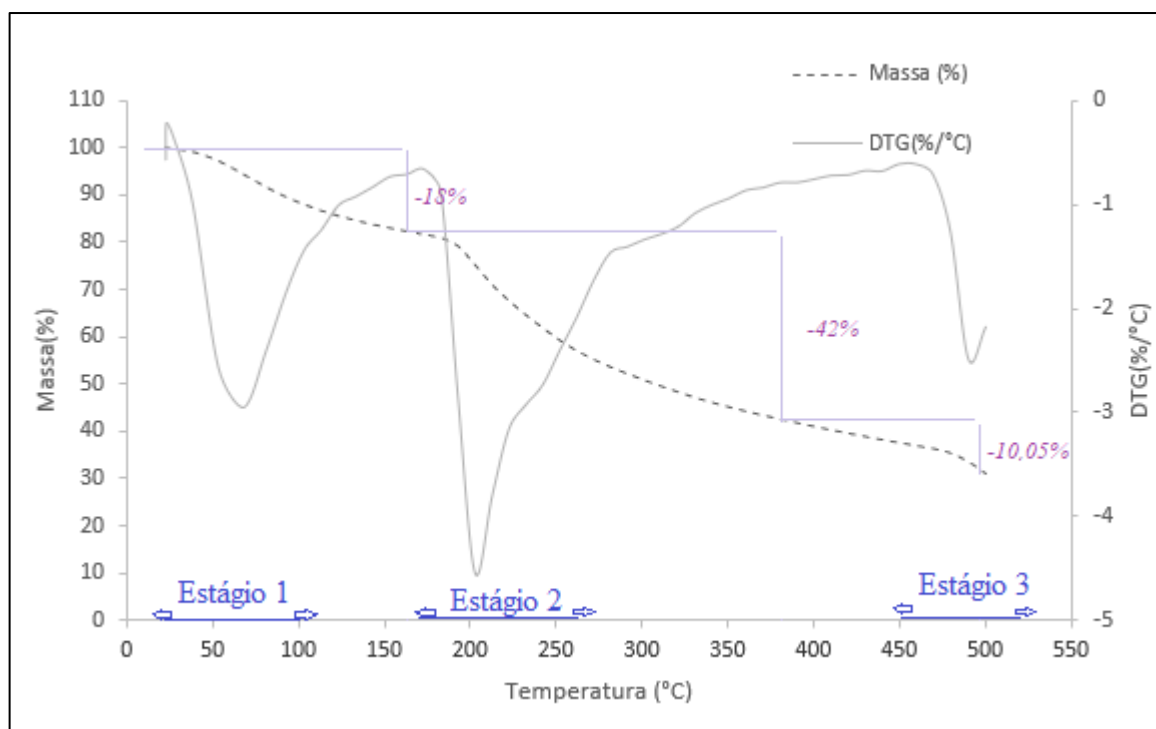


Fonte: Autoria própria.

Ambas também tiveram suas perdas de massa em três estágios principais. As algas são compostas de muitos polissacarídeos de baixa polimerização, e os sais inorgânicos destas têm um efeito catalítico, dessa forma, a temperatura inicial de decomposição das três algas foi menor que a de outras biomassas, por exemplo, as terrestres, como palhas (LI *et al.*, 2011). Se tratando da GC (alga vermelha), existiram também três zonas de perda de massa, a primeira abaixo de 100°C, devido às perdas de água internas e externas, ligadas pela tensão superficial (LI *et al.*, 2011). A segunda e a terceira (no estágio 2) podem estar relacionadas a degradação da celulose e hemicelulose (250 e 300°C). Em materiais carbonosos, a perda de massa que ocorre no estágio 3, por volta de 400/450°C pode ser atribuída à lignina (TONGPOOTHORN *et al.*, 2011; YANG e QIU, 2011; VARGAS *et al.*, 2011;

CAMBUIM, 2009; KALDERIS et al., 2008). A perda de massa total na temperatura final, correspondeu a cerca de 75% também.

Figura 13- ATG e DTG para a UF.



Fonte: Autoria própria.

As perdas de massa em função da temperatura para a alga verde (UF) foram semelhantes a alga vermelha, e também se apresentaram em três estágios. Sendo o primeiro referente a perda de água. O segundo, onde há a perda de massa mais significativa (cerca de 41%, na temperatura de 200°C), Lakshimi *et al.* (2016) afirmam que a essa temperatura a perda de massa é devida à decomposição térmica da celulose, através da remoção de grupos hidroxilas e metil-hidroxila, comuns neste tipo de material. Já a perda de massa observada próximo a 500°C (estágio 3), Leal *et al.* (2015) são atribuídas à degradação de resíduos carbonosos. A perda de massa total na temperatura final, correspondeu a cerca de 70%. A Tabela 5 traz uma comparação entre os percentuais de perda de massa das algas (DM, GC e UF).

Tabela 5 – Comparação entre o percentual de perda de massa das três algas (DM; GC e UF)

Estágios	Perdas de Massa (%)		
	DM	GC	UF
Estágio 1	17	13	18
Estágio 2	38,63	41	42
Estágio 3	20	21	10,05
Resíduo Final	25	25	30

Fonte: Autoria própria

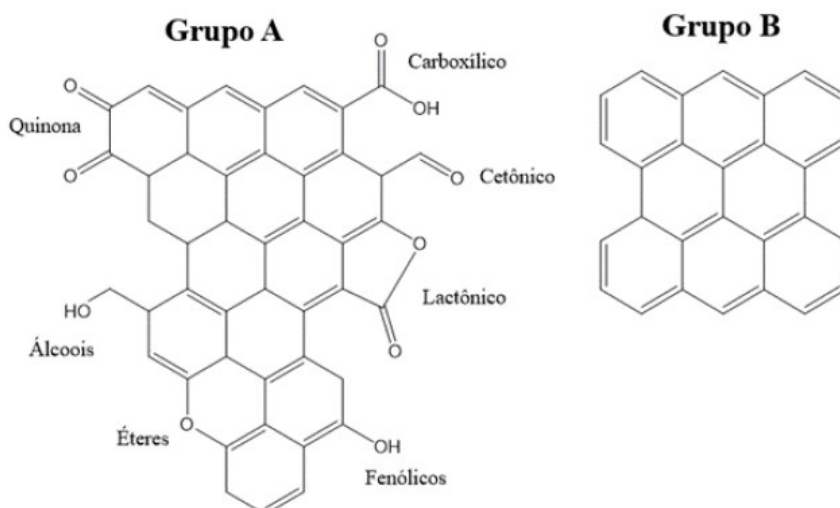
Ao analisarmos a Tabela 5 é possível perceber que não há diferenças muito significativas entre os percentuais de perda de massa das algas. Sendo os valores mais distantes os referentes ao estágio 1 (50 a 100°) da alga GC (alga vermelha) em relação as outras duas algas (DM e UF). No estágio 3 (400 a 500°) também se percebe uma maior diferença entre a perda de massa da UF (alga verde) em relação as algas parda e vermelha (DM e GC, respectivamente). Essas diferenças, podem ser devido a questão da composição dessas algas apresentadas nos parágrafos anteriores quando tratados da TG e DTG de cada material.

6.1.6 Ponto de carga zero

O valor requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, é o chamado ponto de carga zero (pH_{pcz}). Este, é um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positivamente ou negativamente carregada em função do pH (APEEL *et al.*, 2003). De maneira que, para valores de pH inferiores ao pH_{pcz} , a carga superficial do material é considerada positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao pH_{pcz} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (PRAHAS *et al.*, 2008). Dessa forma, este é um parâmetro importante por permitir prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH.

Os grupos funcionais que determinam as características ácidas e básicas nas superfícies de materiais carbonosos podem ser divididos em dois grupos: A) ácidos: carboxílicos, lactonas, fenólicos, cetônicos, quinonas, álcoois e éteres; B) básicos: pironas e cromenos, além dos grupos cetona e éteres, como pode ser visto na Figura 14. Dessa forma, o grupo A torna o material mais hidrofílico e ácido, diminuindo o valor do pH e do PCZ. Enquanto, os complexos superficiais de oxigênio que formam o grupo B atuam como sítios básicos, se comportando como base de Lewis e recebendo prótons em solução (MORENO-CASTILLA, 2004).

Figura 14- Grupos funcionais encontrados na superfície de materiais carbonosos



Fonte: MORENO-CASTILLA (2004)

Ainda em relação aos grupos funcionais que podem estar presentes na superfície desses materiais. A Tabela 6 apresenta os grupos funcionais e alguns possíveis compostos associados a estes, de acordo com o pKa.

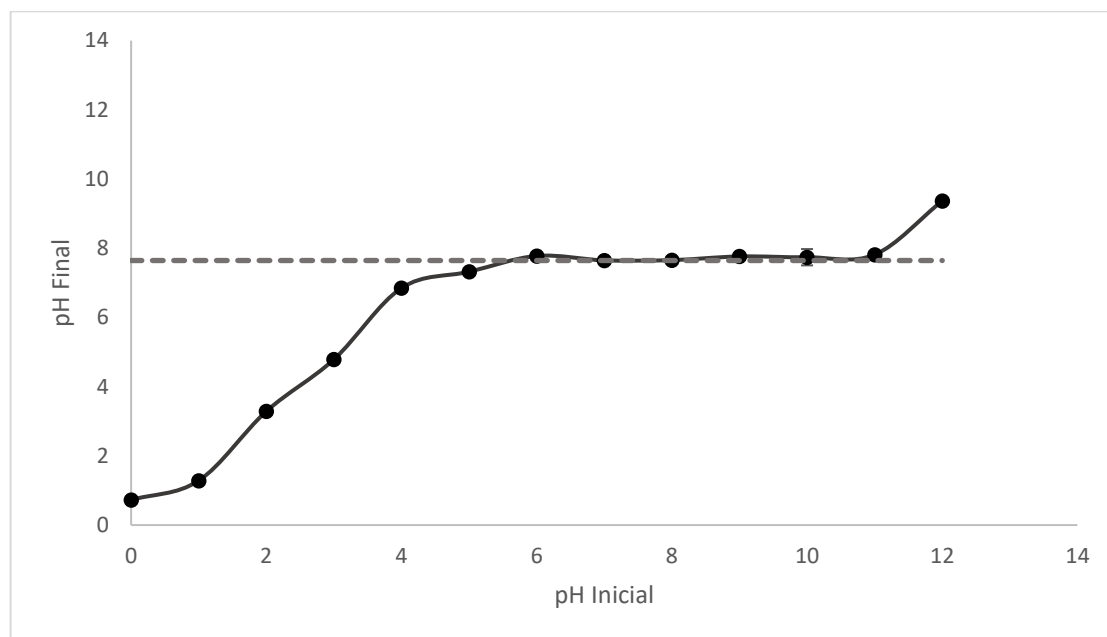
Tabela 6 – Grupos funcionais associados ao pKa.

pKa	Grupo funcional	Possíveis compostos associados
3 a 5	Carboxílico	Ácido urônico, Aminoácidos, Alginatos, Proteínas, Glicoproteínas
6 a 7	Fosfonato	Fosfolipídeos
8 a 11	Aminas	Aminoácidos
8 a 10	Sulfidril (tióis)	Polissacarídeos, proteínas e glicoproteínas
$\cong 10$	Fenóis	-

Fonte: Adaptado de FLORESCHAPARRO *et al.* (2017); SOLOMONS (2009)

As Figuras 15, 16 e 17 apresentam os gráficos, da relação entre o pH inicial e o final das soluções, obtidos para determinação do PCZ para as algas marinhas DM, GC e UF, todas sem tratamento.

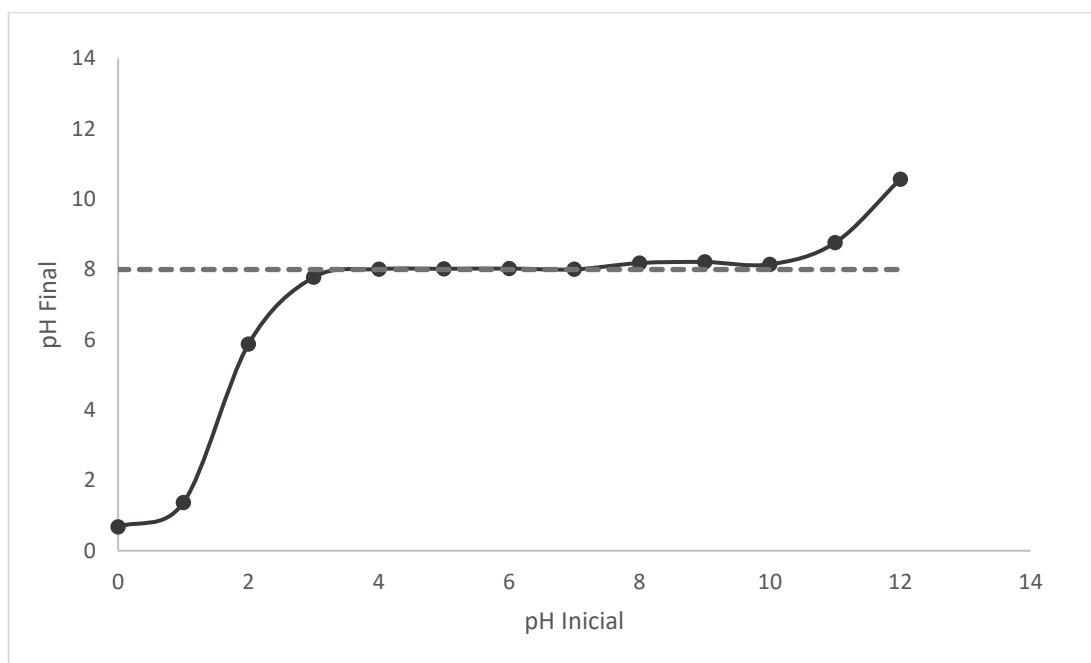
Figura 15 - Curva da determinação do pH do Ponto de carga zero (pH_{pcz}) para a DM (alga parda)



Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 15 observa-se que o pH_{pcz} para a alga parda, DM, é de 7,64 $\pm$ 0,017. Baseado nisso, pode-se prever que abaixo desse valor de pH_{pcz} a alga DM apresenta carga superficial positiva, favorecendo a adsorção de ânions e acima deste, o material está carregado negativamente favorecendo a adsorção de cátions. Brinza *et al.* (2019), ao investigar o uso da alga parda *Fucus vesiculosus* para adsorção de Zn²⁺, encontrou um pH_{pcz} 7,18 para o material *in natura*. Bem como outros autores que também perceberam valores de pH_{pcz} próximos ao obtido nesse trabalho, para vários tipos de algas pardas. Tais como: Cobas *et al.* (2014), ao investigar a *Fucus vesiculosus* para adsorção de cromo (pH_{pcz} = 7,82); Floreschaparro *et al.* (2017) obteve pH_{pcz} = 8,2 para alga parda *Macrocystis pyrifera*.

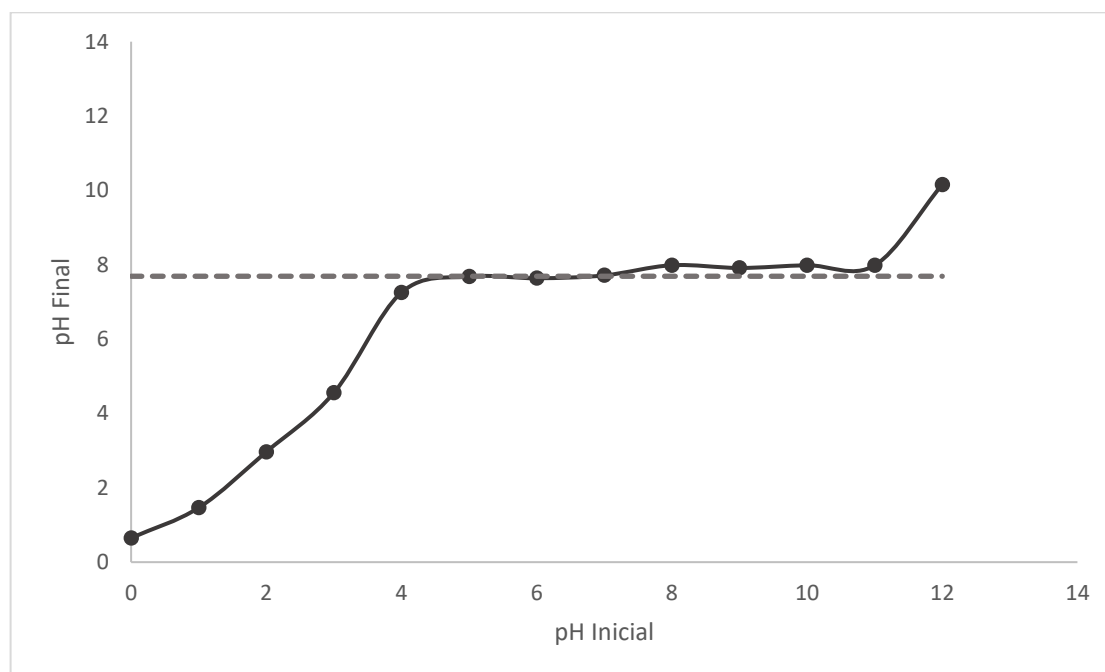
Figura 16 - Curva de determinação do pH do Ponto de carga zero (pH_{pcz}) para a GC (alga vermelha)



Fonte: Autoria própria.

A Figura 16 apresenta o ponto de carga zero da alga vermelha GC, a mesma apresentou um pH_{pcz} igual a $8,00 \pm 0,050$. Isto é, abaixo desse valor, a superfície do material estaria carregada positivamente, e acima deste, negativamente, conforme discutido anteriormente. Floreschaparro *et al.* (2017) ao comparar três tipos de algas (parda, vermelha e verde), obteve para alga vermelha *Acanthrophora spicifera* pH_{pcz} = 9,7. Ainda segundo este autor, o pH_{pcz} elevado apresentado pela alga vermelha pode ser consequência da presença de aminas (aminoácidos de lisina e metionina), e também devido à presença de grupos fenólicos presentes nos galactanos e carragenanos comuns neste tipo de alga.

Figura 17- Curva da determinação do pH do Ponto de carga zero (pH_{pcz}) para a UF (alga verde)



Fonte: Autoria própria.

Uma análise da Figura 17, permite observar que o pH_{pcz} para a alga verde, UF, foi de $7,69 \pm 0,083$. Para a alga verde *Ulva expansa*, Floreschapparro *et al.* (2017) obteve pH_{pcz} = 6,6. Além de Chen *et al.* (2018), que obteve ponto de carga zero de 6,4 para *Enteromorpha prolifera*; Filote *et al.* (2016), pH_{pcz} = 7,2, para alga verde *Ulva rígida*.

O pH_{pcz} encontrado para as algas investigadas neste trabalho são todos acima de 7. Dessa forma, observa-se que nenhum dos materiais apresentou caráter ácido. Sendo essa característica comum quando há prévio tratamento ácido nos adsorventes, como o caso de Reis *et al.* (2015) ao investigarem o pH_{pcz} para a casca do arroz tratada com ácido fosfórico, no qual o ponto de carga zero obtido foi de 6,4.

Como já destacado, quando o pH é menor que o pH_{pcz}, a superfície do material está carregada positivamente, o que pode ser benéfico para a adsorção de

ânions de Cr(VI), através da interação eletrostática (WANG *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018), o que será mais profundamente discutido no item a seguir.

6.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO

Sabendo que os mecanismos de adsorção podem ser afetados, de diferentes e complexas formas pelo pH do meio, bem como pela natureza do adsorvente, uma comparação da eficiência de adsorção dos diferentes adsorventes em estudo deve ser realizada em diferentes valores de pH, a fim de se determinar o pH ótimo para remoção de cromo de cada um deles.

Os testes foram realizados numa faixa de pH de 0 a 12, em incrementos de uma unidade de pH. As Figuras 18, 19 e 20 apresentam a capacidade de adsorção (massa de cromo hexavalente adsorvido (mg) por grama de material adsorvente (g)) em função do pH, para os três materiais adsorventes estudados: alga parda (DM), alga vermelha (GC) e a alga verde (UF) após 24 horas de contato do material adsorvente com o adsorvato em solução aquosa. O tempo empregado foi o suficiente para que fosse atingido o equilíbrio.

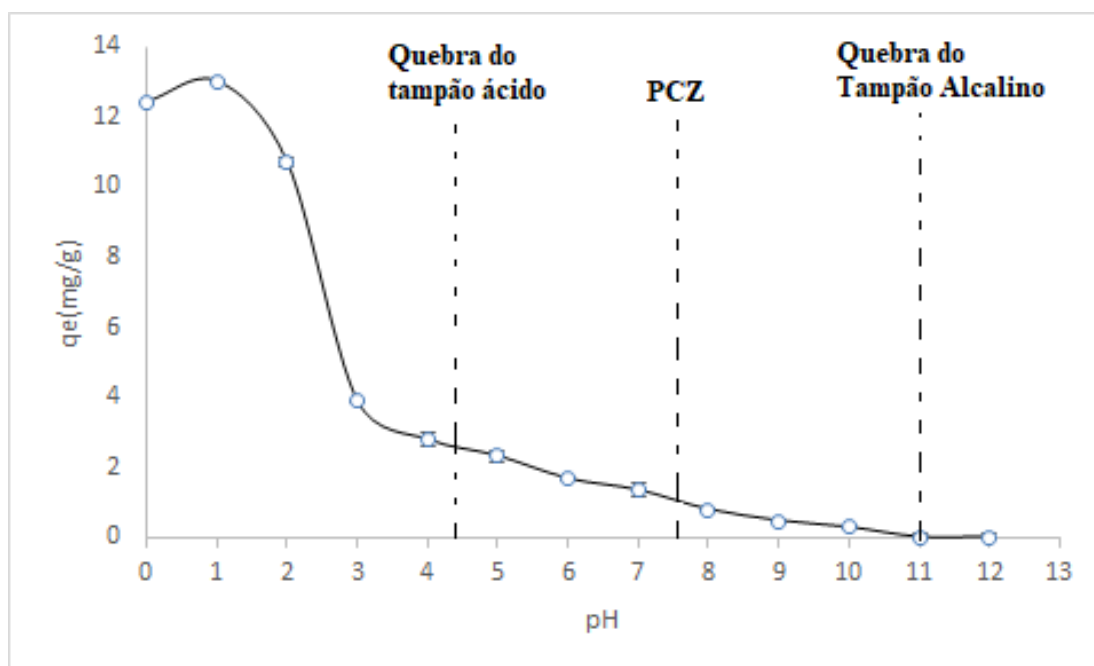
Uma análise nos dados apresentados pelas Figuras 17, 18 e 19 permite afirmar que entre os adsorventes estudados, a alga parda (DM) apresentou uma maior capacidade de remoção de cromo hexavalente em pH 1,0 enquanto os demais, a alga vermelha (GC) e verde (UF), apresentaram maior capacidade de remoção de cromo hexavalente em pH 0,0 e ainda pode ser observado que esta capacidade de adsorção para os três materiais sofre redução com o aumento do pH da solução.

Dittert *et al.* (2012) destacam que, dependendo do pH, diferentes espécies metálicas podem estar presentes em solução, com diferentes afinidades para os sítios ativos, o que afeta a biossorção. Com o aumento do pH, pode haver uma diminuição na solubilidade de íons metálicos o que impõe limitações na faixa de pH para o estudo de biossorção. Valores altos de pH podem levar à precipitação de íons metálicos na solução, o que deve ser evitado durante experimentos de biossorção, de forma que obter o pH ótimo na faixa de 0 a 5 é interessante para o processo de biossorção. Conforme visto no estado da arte, os estudos de biossorção de metais são realizados nesta faixa de pH. Como os casos de Cardoso *et al.* (2012), que obtiveram pH ótimo em 2,0; Nemr *et al.* (2015) pH ótimo igual a 1,0; Bagdá *et al.*

(2017) utilizaram $\text{pH} = 5,0$; Al-Homaidan *et al.* (2018) pH ótimo igual 2,0 e Pradhan *et al.* (2019) com $\text{pH}=1,0$.

O pH é um fator que afeta fortemente a adsorção do cromo hexavalente nos adsorventes obtidos a partir de algas marinhas. Além disso, uma compreensão dos mecanismos da adsorção passa necessariamente pela análise dos equilíbrios químicos envolvidos nas interações entre a superfície do adsorvente e o adsorvato. As q_e de adsorção obtidos para os adsorventes DM, GC e UF, Figuras 17, 18 e 19, demonstram os máximos de adsorção para os valores de pH s ótimos de cada material.

Figura 18- Quantidade adsorvida de Cr(VI) em função do pH para o adsorvente DM ($\text{Co} = 50 \text{ mg/L}$, temperatura 25°C , agitação 180 rpm, 24 horas de contato)



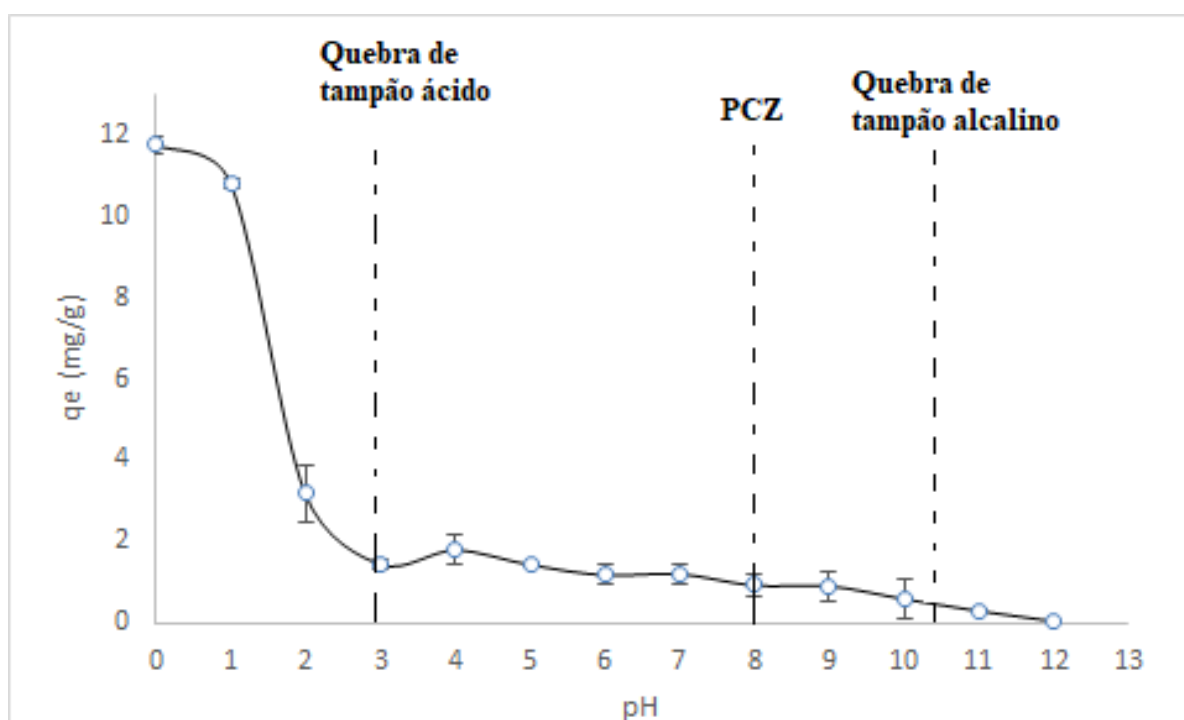
Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado pela Figura 18, o percentual máximo de adsorção foi em $\text{pH}=1$ ($q_e = 13,011 \pm 0,02$) para a alga parda DM. Logo após a quebra do tampão ácido (por volta do $\text{pH} 4,3$) esse percentual se reduz conforme o pH aumenta. A adsorção de cromo hexavalente em materiais carbonosos depende da especiação de cromo hexavalente predominante no meio. Em $\text{pH} 1,0$ e na concentração de 50 mg/L de cromo hexavalente predomina o íon bicromato (HCrO_4^-). No caso da alga parda DM, este íon pode ser adsorvido por interação eletrostática

em valores de pH inferiores ao PCZ (ponto de carga zero) do material (PCZ = 7,64 para a DM), uma vez que predominam cargas positivas na superfície do mesmo. Por isso, observa-se na Figura 18, que mesmo após o pico mais elevado de adsorção (pH=1,0) ainda continua havendo adsorção até mais ou menos o PCZ do material, onde a carga da superfície do mesmo é predominantemente positiva. Outro íon que pode ser retido pela superfície do sólido nessas condições é o íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Após o PCZ ocorre a diminuição da concentração de cargas positivas na superfície do sólido e um rápido declínio do percentual de adsorção.

A Figura 19, relaciona o percentual de adsorção de Cr^{6+} em função do pH para a alga vermelha GC.

Figura 19- Quantidade adsorvida de Cr(VI) em função do pH para o adsorvente GC (Co= 50 mg/L, temperatura 25°C, agitação 180 rpm, 24 horas de contato)



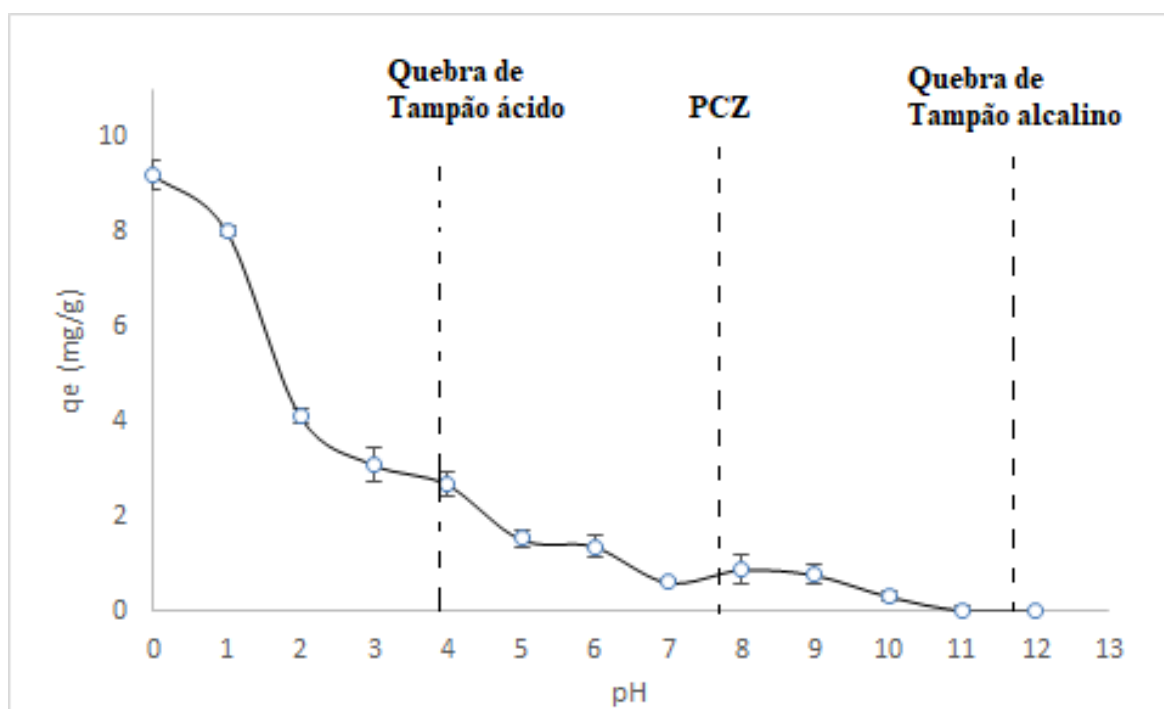
Fonte: Autoria própria.

Para a alga GC, o pH onde houve maior percentual de adsorção foi pH=0,0 ($q_e = 11,49 \pm 0,02$), e seu PCZ foi 8,00. Semelhante ao gráfico da alga DM, a adsorção ocorre em valores de pH abaixo do PCZ, indicando que a superfície do material carregada positivamente está interagindo com as espécies carregadas negativamente de Cr^{6+} (cromato, bicromato e dicromato) através da atração eletrostática a grupos funcionais positivos que neste pH são mais numerosos. Além

disso, Nemr *et al.* (2015) dizem que com valores de pH muito baixos (meio ácido), a superfície do adsorvente também pode ser cercada pelos íons hidrônio que aumentam a interação do Cr^{6+} com os sítios de ligação das algas vermelhas. Ainda a partir da Figura 19, percebe-se que acima de pH 0,0 há um declínio no percentual de adsorção, pois, a partir deste, nas condições do experimento, ocorre a redução do número de sítios positivos, o que tende a repelir os ânions, além de que, a valores de pH mais elevados a concentração de espécies do cromo hexavalente carregados negativamente também tendem a diminuir. No entanto, também ocorre remoção de Cr^{6+} acima de pH 0,0, mas a taxa de remoção é consideravelmente reduzida.

Por fim, na Figura 20 pode-se observar o percentual de adsorção do Cr^{6+} em função do pH do meio, pela alga verde UF.

Figura 20 – Quantidade adsorvida de Cr(VI) em função do pH para o adsorvente UF (Co = 50 mg/L, temperatura 25°C, agitação 180 rpm, 24 horas de contato)



Fonte: Autoria própria.

O comportamento dessa alga (UF) também foi semelhante ao das outras duas amostras. A mesma apresentou PCZ de aproximadamente 7,69 e, em pH = 0,0 obteve o seu maior percentual de adsorção de Cr^{6+} ($q_e = 9,23 \pm 0,23$), com declínio desse percentual à medida que o pH aumenta. Da mesma forma que nas outras duas algas, provavelmente o que ocorre é uma interação eletrostática entre grupos

da superfície do material e as espécies aniônicas de cromo hexavalente em solução. Entretanto, este material apresenta desempenho inferior aos outros dois. Este comportamento pode ser atribuído à baixa concentração de sítios ácidos e de grupos doadores de elétrons na superfície da alga verde, UF, comparada aos outros materiais, conforme observado no FTIR desse material.

É importante ressaltar que para ambos os materiais, há, ainda que bem reduzida, adsorção de cromo em valores de pH superiores ao PCZ, como pode ser observado nas Figuras 18, 19 e 20. A adsorção de cromo hexavalente em valores de pH superiores ao pH_{pcz} pode ser explicada pela redução do cromo hexavalente por grupos doadores de elétrons presentes na superfície do adsorvente para formar cromo trivalente, fato que já foi observado por diversos autores (PRAHAS *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2010; DENG *et al.*, 2009). Sendo assim, as espécies de cromo trivalente Cr^{3+} , $Cr(OH)^{2+}$ apresentam carga positiva e podem ser retidas por interação eletrostática com cargas negativas, presentes na superfície dos materiais quando justamente o pH do meio está acima do valor do PCZ.

Muitos estudos afirmam que o $Cr(VI)$ é removido da solução aquosa através do mecanismo de adsorção aniônica (NEMR *et al.*, 2015; FILOTE *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2018). Porém, alguns estudos também afirmam que a facilidade do $Cr(VI)$ reduzir a $Cr(III)$ ao entrar em contato com substâncias orgânicas ou agentes redutores, especialmente em meio ácido, é significativa e deve ser considerada no mecanismo de adsorção do mesmo (PARK *et al.*, 2005; YANG e CHEN, 2008; DENG *et al.*, 2009). Yang e Chen (2008), por exemplo, relataram que a remoção de $Cr(VI)$ por *Sargassum sp.* foi um processo complexo, no qual a redução, a formação de complexos superficiais e a troca iônica estavam envolvidos.

A partir do que foi exposto nesta seção, a adsorção de cromo hexavalente nas algas DM, GC e UF, nas condições estudadas, pode ocorrer através de três mecanismos principais: difusão nos poros e interação eletrostática entre a superfície positiva do adsorvente (abaixo do PCZ) e ânions de cromo hexavalente, sobretudo $HCrO_4^-$ (mecanismo I); difusão e redução de $Cr(VI)$ para $Cr(III)$ por grupos adjacentes doadores de elétrons (mecanismo II); a liberação dos íons $Cr(III)$ na fase aquosa devido a repulsão eletrônica entre os grupos positivamente carregados e os íons $Cr(III)$, ou a formação de complexos do $Cr(III)$ com grupos adjacentes capazes de se ligar ao cromo (mecanismo III); pois, em um dos experimentos foi observado na solução após a adsorção coloração esverdeada, ao fazer análise

espectrofotométrica para Cr^{3+} , verificou-se a existência do mesmo em solução após o processo de adsorção. Esse fato será melhor discutido em tópicos posteriores. Essas afirmações sobre os mecanismos de adsorção foram consistentes com as de Park *et al.* (2006) e Deng *et al.* (2009).

6.3 ESTUDO CINÉTICO

O estudo da adsorção do cromo hexavalente em função do tempo, foi realizado para os adsorventes DM em pH igual a 1,0, GC e UF em pH 0,0, estabelecidos pelo estudo do pH, e em concentração de 50 mg/L a 30 °C e agitação 180 rpm. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula, Elovich e Avrami foram testados a fim de verificar qual modelo melhor se ajusta aos dados experimentais. O critério de seleção de modelos utilizados foi o peso de Akaike (w_i). Os resultados para os três materiais estão expressos nas Tabelas 7, 8 e 9.

Tabela 7 - Comparação de modelos cinéticos aplicados à adsorção de Cr^{6+} no adsorvente DM (*Dictyota mertensii*)

* Modelo selecionado

Modelo cinético	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção				
		R^2	R^2_{aj}	AIC	AIC _c	w_i
Pseudo-1ª ordem	$q_1 = 14,4557$ $k_1 = 0,0564$	0,9980	0,9977	-22,32	-20,32	0,954*
Pseudo – 2ª ordem	$q_2 = 15,5310$ $k_2 = 0,0060$	0,9916	0,9916	-10,47	-8,47	0,003
Difusão intrapartícula	$k_{id} = 0,3575$ $C = 9,54$	0,9334	0,9239	9,31	11,31	0,000
Elovich	$a = 26,2612$ $b = 0,5367$	0,9653	0,9603	3,45	5,45	0,000002

Avrami	$n_{AV} = 0,1679$ $q_{av} = 14,4557$ $k_{av} = 0,33593$	0,9980	0,9974	-18,9358	-14,13	0,043
--------	---	--------	--------	----------	--------	-------

Fonte: Autoria própria.

Tabela 8 – Comparação de modelos cinéticos aplicados à adsorção de Cr^{6+} no adsorvente GC (*Gracilaria cervicornis*)

Modelo cinético	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção				
		R^2	R^2_{aj}	AIC	AIC _c	w_i
Pseudo-1ª ordem	$q_1 = 10,5706$ $k_1 = 0,01184$	0,9826	0,9801	-8,18	-6,18	0,001
Pseudo – 2ª ordem	$q_2 = 13,4505$ $k_2 = 0,00086$	0,9920	0,9909	-15,24	-13,24	0,023
Difusão intrapartícula	$k_{id} = 0,6147$ $C = 0,5154$	0,9904	0,9890	-13,52	-11,52	0,009564
Elovich	$a = 0,2170$ $b = 0,2748$	0,9965	0,9960	-22,75	-20,75	0,9670*
Avrami	$n_{AV} = 0,0769$ $q_{av} = 10,5706$ $k_{av} = 0,1539$	0,9826	0,9767	-4,79	0,0060	0,000

* Modelo selecionado

Fonte: Autoria própria

Tabela 9– Comparação de modelos cinéticos aplicados à adsorção de Cr^{6+} no adsorvente UF (*Ulva fasciata*)

* Modelo selecionado

Modelo cinético	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção				
		R^2	R^2_{aj}	AIC	AIC _c	w_i
Pseudo-1ª ordem	$q_1 = 12,7256$ $k_1 = 0,0042$	0,9745	0,9709	-6,99	-4,99	0,234
Pseudo – 2ª ordem	$q_2 = 19,8344$ $k_2 = 0,00014$	0,9761	0,9727	-7,57	-5,57	0,312
Difusão intrapartícula	$k_{id} = 0,4889$ $C = 0,0$	0,9502	0,9431	-0,97	1,02	0,01148
Elovich	$a = 0,06107$ $b = 0,1350$	0,9778	0,9746	-8,22	-6,22	0,4321*
Avrami	$n_{AV} = 0,0461$ $q_{av} = 12,7255$ $k_{av} = 0,0923$	0,9745	0,9660	-3,60	1,19	0,011

Fonte: Autoria própria

O peso de Akaike (w_i), calculado a partir dos valores do critério de Akaike corrigido (AIC_c) permite determinar qual modelo possui maior probabilidade de descrever adequadamente os dados experimentais. Também é possível estabelecer

uma classificação de modelos segundo a sua verossimilhança na descrição dos dados.

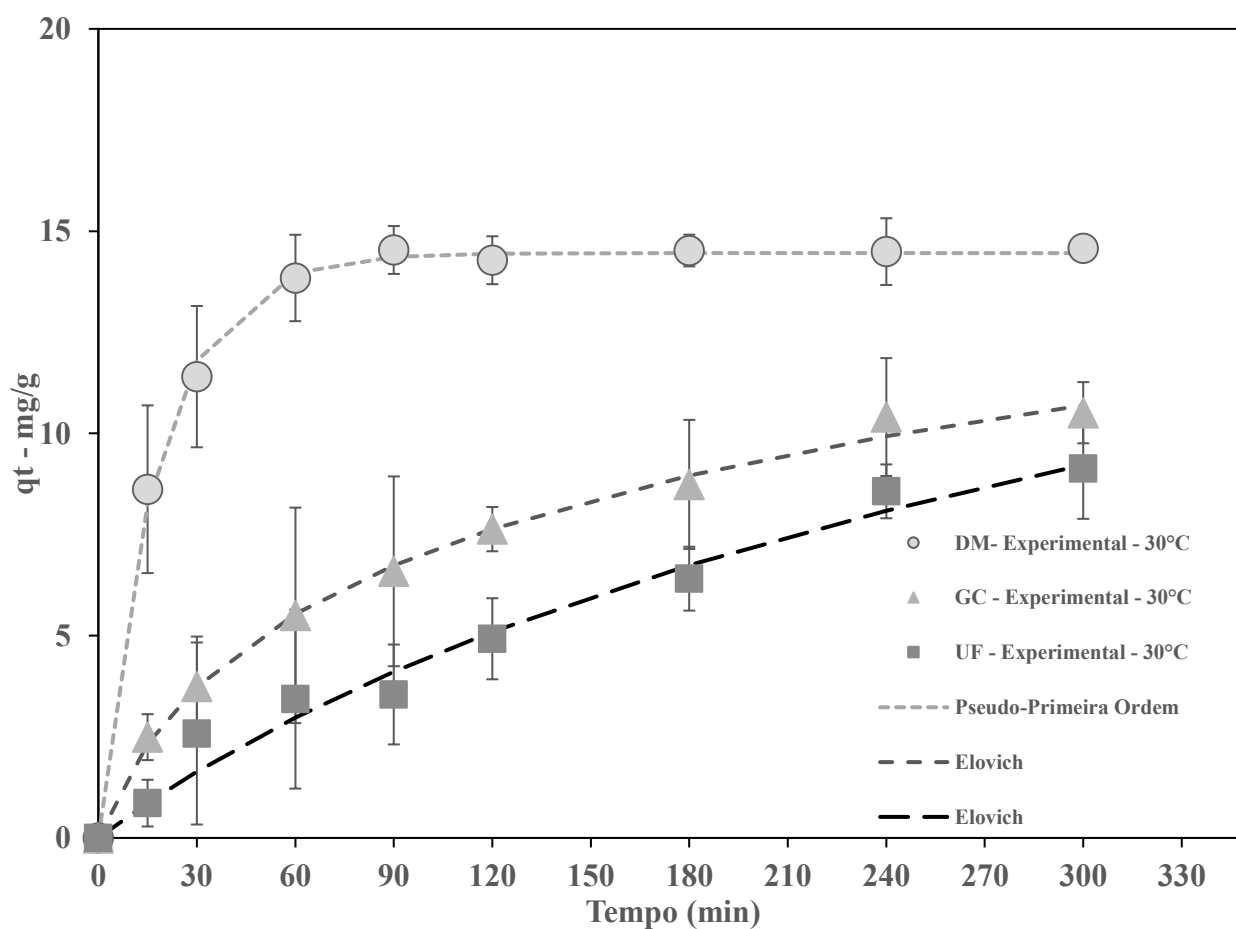
Considerando-se a cinética de adsorção do Cr^{6+} no adsorvente DM, como pode ser visto na Tabela 7, o modelo que apresentou maior probabilidade de descrever os dados experimentais, de acordo com o maior peso de Akaike, foi o modelo de pseudo-1ª ordem, seguido do modelo de Avrami. Já para o adsorvente obtido da alga vermelha GC (Tabela 8), o modelo que melhor se ajustou foi o de Elovich, seguido do modelo de pseudo-segunda ordem. E por fim, para o adsorvente UF (Tabela 9), o modelo que mais se adequou aos dados cinéticos para adsorção de cromo hexavalente para este material, foi o de Elovich, também seguido do modelo de pseudo-segunda ordem.

O modelo de pseudo-primeira ordem se aplica sobre a faixa de tempo inicial do processo de adsorção e a taxa de adsorção vai ser proporcional ao número de sítios ativos disponíveis para que ocorra esse processo. É um modelo que se ajusta bem a dados de bioadsorção, como pode ser visto também em Gunasundari-Kumar (2017). O modelo de Elovich, também possui extensiva aplicação em dados cinéticos de bioadsorção, e é associado a comportamentos de quimisorção, Nemr *et al.* (2015) ao investigar um tipo de alga vermelha para adsorção de Cr^{6+} também teve seus dados melhor ajustados ao modelo de Elovich.

O modelo de Elovich descreve bem sistemas em que os sítios do material são heterogêneos e seu mecanismo é de segunda ordem. Comparando-se os dados dos parâmetros a (velocidade inicial de adsorção) e b (grau de cobertura) do modelo de Elovich para a GC e a UF; nos dois parâmetros a alga vermelha (GC) apresentou valores de velocidade inicial de adsorção e grau de cobertura mais elevados no processo de adsorção do que a UF; sendo para a GC $a = 0,2170 \text{ mg/g.min}^{-1}$ e $b = 0,2748 \text{ g/mg}$. Enquanto que para a UF os valores foram: $a = 0,0610 \text{ mg/g.min}^{-1}$ e $b = 0,1350 \text{ g/mg}$. Isto é, o grau de cobertura e a velocidade inicial de adsorção, dadas por esses parâmetros, foram maiores para a GC (levando em consideração essa e a UF, já que esse modelo se ajustou bem para esses dois materiais), reforçando o seu melhor desempenho na adsorção de cromo hexavalente, frente a UF.

A Figura 21 mostra uma comparação visual dos dados experimentais e dos valores ajustados pelos modelos de Pseudo-primeira ordem e Elovich, para adsorção de Cr^{6+} nos adsorventes estudados.

Figura 21 - Comparação entre as cinéticas de adsorção para o Cr(VI) nos adsorventes, ajustados aos modelos selecionados ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $T = 30^\circ\text{C}$, agitação = 180 rpm, pH = 1,0 (DM) e pH = 0,0 (GC e UF). Observação: as barras de erro indicam os intervalos de confiança a 95%.



Fonte: Autoria própria

Pode-se constatar o bom ajuste dos modelos escolhidos aos dados experimentais. O tempo de equilíbrio foi atingido em um tempo de 90 minutos, para a alga parda (DM), e para os demais o tempo de equilíbrio foi em 300 minutos.

Ainda a partir da análise da Figura 21, verifica-se que a alga parda (DM) apresentou melhor desempenho na adsorção de cromo hexavalente, seguido da alga vermelha (GC). Esse comportamento pode estar ligado a própria composição da alga parda, a qual apresenta o ácido algínico em sua parede celular, sendo um componente que diversos autores associam à adsorção de íons metálicos, como Yacou *et al.* (2018); Bertagnolli (2014) e Brinza *et al.* (2019). Além dos grupos funcionais, outro indício que pode favorecer o processo de adsorção foi observado nas três algas, que é a estrutura irregular e rugosa, verificada a partir das micrografias obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura.

6.4 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são utilizadas para descrever a relação entre a quantidade de adsorvato retido pelo adsorvente e a concentração remanescente de adsorvato que restou na solução. As isotermas de adsorção do Cr^{6+} pelos adsorventes de algas marinhas foram descritas por diferentes modelos; o tempo de equilíbrio foi de 5 horas para as três algas, condição predeterminada pelo estudo cinético; os parâmetros foram estimados por regressão não linear, cuja utilização visou evitar os erros advindos da linearização.

A Tabela 10 traz os parâmetros obtidos do ajuste dos dados experimentais aos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, Temkin, Toth, Dubinin-Radushkevich, Khan e Radke – Prausnitz, para adsorção de Cr^{6+} . Assim como para os modelos cinéticos, o peso de Akaike foi o parâmetro utilizado para determinar qual modelo possui maior probabilidade de descrever adequadamente os dados experimentais.

Parâmetros dos modelos para adsorção de Cr ⁶⁺ pelos adsorventes DM, GC e UF, nas temperaturas 28, 38, 48, 58 °C										
Parâmetros	DM				GC					
	Temperaturas (°C)				Temperaturas (°C)				Temperaturas (°C)	
	28	38	48	58	28	38	48	58	28	38
Q _m (mg/g)	123,1	204,6	314,3	332	124,8	229,4	174,1	296,7	90,7	126,4
K _L (L/mg)	0,0075	0,0063	0,0051	0,0101	0,0030	0,0018	0,0083	0,0115	0,0041	0,0029
DPR	7,0	14,2	8,2	16,7	7,4	2,7	12,8	21,9	3,2	4,67
R ²	0,9670	0,9391	0,9865	0,9591	0,9425	0,9964	0,9468	0,9303	0,9857	0,9798
R ² _{aj}	0,9623	0,9304	0,9846	0,9532	0,9456	0,9958	0,9392	0,9203	0,9836	0,9769
X ²	6,9	32,2	1,11x10 ⁵	1,5x10 ⁵	6,5	4,5	31	75,6	11,35	40,15
AIC	36,32	49,41	39,33	52,36	37,24	16,10	47,56	57,26	19,96	28,36
AIC _c	38,32	51,41	41,33	54,36	39,24	18,10	49,56	59,26	21,96	30,36
w _i	0,753*	0,244	0,899*	0,021	0,324	0,981*	0,359	0,032	0,961*	0,639*
N	2,4	2,0	1,8	1,9	1,8	1,5	2,1	1,8	2,1	1,92
K _T (L/mg)	6,8016	7,5861	7,4740	13,4054	2,4555	1,6139	7,6072	10,4285	2,9818	2,6118
DPR	2,17	0,85	2,52	1,84	5,32	2,49	3,47	7,29	1,92	0,13
R ²	0,9170	0,9514	0,9669	0,9821	0,9127	0,9881	0,8756	0,8707	0,9515	0,9769
R ² _{aj}	0,9051	0,9445	0,9621	0,9795	0,9003	0,9864	0,8579	0,8522	0,9446	0,9736
X ²	27,64	23,09	1,13x10 ²	1,18x10 ²	14,25	4,14	64,09	110,70	8,45	5,99
AIC	44,92	47,35	47,61	44,81	42,90	29,53	55,28	62,85	32,88	29,71
AIC _c	46,92	49,35	49,61	46,81	44,90	31,53	57,28	64,85	34,88	31,71
w _i	0,010	0,684*	0,014	0,921*	0,019	0,001	0,008	0,002	0,002	0,326
B	106,5	94,7	263,2	225,9	128,4	98,8	71,6	36,9	180,7	168,7
K _T (L/g)	0,1073	0,2726	479,34	793,46	0,0697	0,0759	0,0992	0,1090	0,1157	0,1734
DPR	2,39	15,38	36,66	45,05	0,13	8,21	1,22	4,54	2,42	7,13
R ²	0,9668	0,8262	0,4839	0,5015	0,8806	0,8486	0,9242	0,9745	0,8880	0,8232
R ² _{aj}	0,9620	0,8013	0,4101	0,4302	0,8635	0,8269	0,9134	0,9708	0,8720	0,7980
X ²	19,42	2,25	12,82	77,96	-4,0	-5,3	0,25	30,99	-11,0	-2,89
AIC	39,12	61,23	74,72	77,20	48,22	55,68	53,14	50,53	43,37	51,25
AIC _c	41,12	63,23	76,72	79,20	50,22	57,68	55,14	52,53	45,37	53,25
w _i	0,185	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,022	0,938*	0,000	0,000

100										
x (mg/g)	117,45	173,88	219	289	87	113	152	257	76	87
mol/kJ)²	2,88x10 ⁻⁹	3,30x10 ⁻⁹	3,20x10 ⁻⁹	3,30x10 ⁻⁹	3,50x10 ⁻⁹	3,30x10 ⁻⁹	3,19x10 ⁻⁹	3x10 ⁻⁹	2,9x10 ⁻⁹	3,2x10 ⁻⁹
kJ/mol)	13,16	12,30	12,50	12,309	11,952	12,300	12,521	12,311	13,130	-9
DPR	20	28,5	37,2	38,4	19,4	27,3	1,2	51,6	14,1	12,441
R²	0,7310	0,7552	0,7244	0,7843	0,6696	0,6383	0,6637	0,6140	0,7188	17,2
R² _{aj}	0,6926	0,7203	0,6850	0,7535	0,6224	0,5866	0,6157	0,5589	0,6786	0,7254
X²	58,5	48,3	526,1	1093,2	59,8	74,3	106,4	180,5	40,9	0,6862
AIC	57,95	64,31	69,07	69,66	57,38	63,52	66,55	74,98	51,66	32,9
AIC _c	59,95	66,31	71,07	71,66	59,38	65,52	68,55	76,98	53,66	55,21
w _i	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	57,21 0,000
RP (L/g)	1,1	3,3	1,4	45,4	0,2	0,24	1,2	2,9	0,3	0,5
o (L/mg)	0,0149	0,1776	0,0009	2,9779	1,04x10 ⁻⁶	6,89x10 ⁻⁷	0,0008	0,0012	0,0007	0,0146
β _{RP}	0,9192	0,63982	1,2608	0,4930	2,102	2,10	1,332	1,3688	1,2193	0,8088
DPR	7,4	13,01	8,46	12	5	13,55	12,5	22	3,1	4,93
R²	0,9686	0,9563	0,9878	0,9819	0,9815	0,9235	0,9568	0,9399	0,9883	0,9807
R² _{aj}	0,9581	0,9418	0,9837	0,9759	0,9753	0,8980	0,9424	0,0198	0,9844	0,9817
X²	7,90	19,1	128503,00	12468,1	7,9	33,36	23,9	67,4	15,2	28,95
AIC	42,01	52,18	44,43	50,75	34,84	52,92	51,47	61,63	26,45	34,70
AIC _c	46,81	56,98	49,23	55,55	39,64	57,72	56,27	66,43	31,25	39,50
w _i	0,011	0,015	0,017	0,012	0,265	0,000	0,012	0,001	0,009	0,007
x (mg/g)	121,6	524,9	266,8	4331,1	105,6	219	138,4	210,5	83,3	171,2
(L/mg)	7,69x10 ⁻³	5,01x10 ⁻⁴	7,36x10 ⁻³	2,32x10 ⁻⁵	4,16x10 ⁻³	1,92x10 ⁻³	1,44x10 ⁻²	2,7x10 ⁻²	4,9x10 ⁻³	1,4x10 ⁻³
n _s	0,980	1,664	0,828	1,830	0,782	0,972	0,535	0,486	0,873	-3
DPR	7,57	13,49	8,17	12,06	7,61	2,94	8,21	15,20	3,30	1,256
R²	0,9670	0,9531	0,9886	0,9818	0,9565	0,9964	0,9814	0,9713	0,9868	4,80
R² _{aj}	0,9561	0,9374	0,9848	0,9757	0,9419	0,9952	0,9752	0,9617	0,9824	0,9817
X²	6,61	19,50	959509,28	1453,87	15,34	5,39	18,74	32,83	21,60	0,9756
AIC	42,44	52,83	43,82	50,82	42,53	25,43	43,89	54,98	27,50	14,68
AIC _c	47,24	57,63	48,62	55,62	47,33	30,23	48,69	59,78	32,30	34,23
w _i	0,009	0,011	0,023	0,011	0,006	0,002	0,553*	0,025	0,005	39,03 0,008
x (mg/g)	129,6	1158,7	254,1	717496,7	85,5	119,1	134,6	202,4	76,1	197,4
(L/mg)	76,691	3,578	2427,825	1,614	1,79x10 ²¹	3,08x10 ¹⁶	3,08x10 ¹⁶	2,23x10 ¹⁶	7209,3	33,123
t	0,895	0,264	1,488	0,087	8,178	6,316	7,617	8,693	1,587	0,599
DPR	7,54	13,25	8,40	12,17	4,84	4,09	11,20	22,00	3,05	4,91
R²	0,9673	0,9547	0,9879	0,9814	0,9824	0,9930	0,9654	0,9398	0,9887	0,9808
R² _{aj}	0,9564	0,9396	0,9839	0,9753	0,9765	0,9907	0,9538	0,9197	0,9850	0,9744
X²	7,51	18,57	131808,78	4763,42	11,64	11,40	17,41	62,34	16,89	24,27

AIC	42,36	52,51	44,31	50,97	34,38	31,36	49,48	61,64	26,09	34,65
AIC _c	47,16	57,31	49,11	55,77	39,18	36,16	54,28	66,44	30,89	39,45
w _i	0,009	0,013	0,018	0,010	0,333*	0,000	0,034	0,001	0,011	0,007
x (mg/g)	85,4	44,6	919,4	23,8	11316,3	13880,2	381,9	948,1	197,6	65,1
K _{KH}	0,01	0,05	0,0015	0,40	0,00002	0,000026	0,0033	0,0032	0,0016	0,01
n _{KH}	0,862	0,599	2,067	0,494	49,479	39,725	1,554	2,128	1,582	0,731
DPR	7,3	12,81	8,53	11,90	6,00	2,42	13,14	22,56	3,16	4,94
R ²	0,9697	0,9577	0,9876	0,9822	0,9729	0,9976	0,9523	0,9367	0,9879	0,9806
R ² _{aj}	0,9596	0,9435	0,9834	0,9763	0,9639	0,9967	0,9364	0,9156	0,9839	0,9742
X ²	7,8	20,33	122168,77	54671,01	5,40	5,41	26,60	70,29	13,87	32,55
AIC	41,70	51,90	44,58	50,57	38,25	21,92	52,37	62,09	26,70	34,74
AIC _c	46,50	56,70	49,38	55,37	43,05	26,72	57,17	66,89	31,50	39,54
w _i	0,013	0,017	0,016	0,013	0,048	0,013	0,008	0,001	0,008	0,007
Fonte:					Autoria			própria		

Através dos fatores de correlação obtidos, apresentados na Tabela 10, pode-se observar que as isotermas de Langmuir (28 °C e 48 °C) e Freundlich (38 °C e 58 °C) foram as que apresentaram melhores correlações com os dados experimentais para a alga parda *Dictyota Mertensii* (DM).

Ainda sobre esse material e as isotermas que melhor se ajustaram aos dados, de acordo com Bueno e Carvalho (2007), algumas suposições originalmente relacionadas ao modelo de Langmuir (um dos modelos ajustados para as temperaturas de 28 e 48 °C para a DM), tais como: adsorção em superfícies homogêneas com número fixo de sítios de adsorção idênticos, reversibilidade, mesma energia de adsorção para todos os sítios; não são válidas para a superfície heterogênea encontrada em materiais adsorventes. Desse modo, a equação de Langmuir deve ser usada, nestes casos, para fins qualitativos e descritivos, enquanto uma análise quantitativa deve ser feita com precaução. Mesmo considerando estas limitações, muitos autores têm demonstrado que este modelo descreve adequadamente comportamentos de equilíbrio em diversos materiais, inclusive os bioadsorventes (KUMAR *et al.*, 2007; JAYAKUMAR *et al.*, 2014; Nemr *et al.*, 2015; Castro *et al.*, 2017).

O outro modelo que se ajustou bem as isotermas de 38°C e 58°C para alga DM, foi o de Freundlich, que juntamente com o modelo de Langmuir, também é um dos mais utilizados para descrever dados de adsorção. Porém, segundo Nasseh *et al.* (2018), diferentemente da isoterma de Langmuir, este modelo se baseia na adsorção multicamada e heterogênea, podendo ser aplicado a sistemas não ideais, superfícies heterogêneas e adsorção multicamada. É amplamente aplicado, especialmente para compostos orgânicos e espécies altamente interativas (carvão ativado). Há relatos na literatura de adsorção utilizando algas marinhas em que o equilíbrio foi descrito pela isoterma de Freundlich, como são os casos de Nemchi *et al.* (2017) e Gunasundari e Kuma *et al.* (2017).

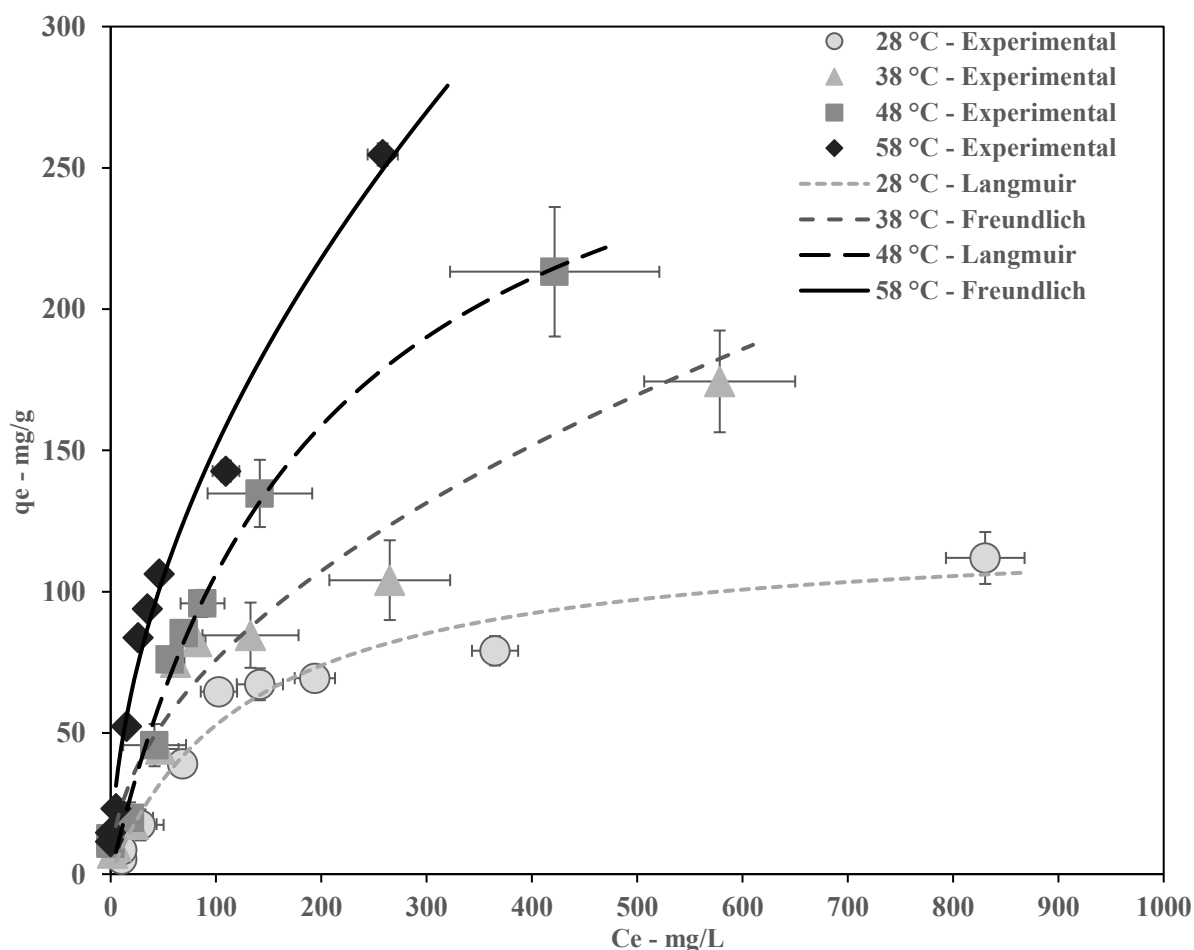
Em relação a GC, alga vermelha, os modelos de isotermas de adsorção do cromo hexavalente que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram Toth (28 °C), Langmuir (38 °C), Sips (48 °C) e Temkin (58 °C), diferentemente do que foi observado para adsorção na DM, para as mesmas condições de concentrações iniciais e temperaturas. A isoterma de Toth é empírica, e tem se mostrado útil na descrição de sistemas heterogêneos (FOO e HAMEED, 2010).

Já o modelo de Sips, ajustado à isoterma deste material na temperatura de 48 °C, é uma combinação entre as expressões do modelo de Langmuir e Freundlich. Esse modelo tem a intenção de descrever o equilíbrio de sistemas heterogêneos, contornando a limitação de Freundlich quanto à crescente concentração de adsorvato. Sendo que, em baixas concentrações, este modelo se resume à equação de Freundlich e, em altas, à de Langmuir. Os parâmetros que governam esse modelo são a alteração do pH, temperatura e concentração (PÉREZ-MARÍN *et al.*, 2007). A isoterma de Temkin, por sua vez, também é usada para sistemas heterogêneos, entretanto, Dotto *et al.* (2011) atentam para o fato de que essa equação é melhor usada para interpretar equilíbrios em sorção de compostos orgânicos em sólidos porosos, na fase gasosa, sendo raras as suas aplicações para adsorção em fase líquida, pois há a complexidade associada a fatores como pH e equilíbrios iônicos, neste tipo de sistema.

Por fim, as isotermas que melhor se ajustaram ao equilíbrio do material UF (alga verde) foram Langmuir (28 e 38 °C) e Freundlich (48 e 58 °C).

As Figuras 22, 23 e 24, mostram uma comparação visual dos dados experimentais e dos valores ajustados pelos modelos das isotermas que apresentaram a maior probabilidade de descrever a adsorção de cromo hexavalente para a DM, GC e UF, respectivamente.

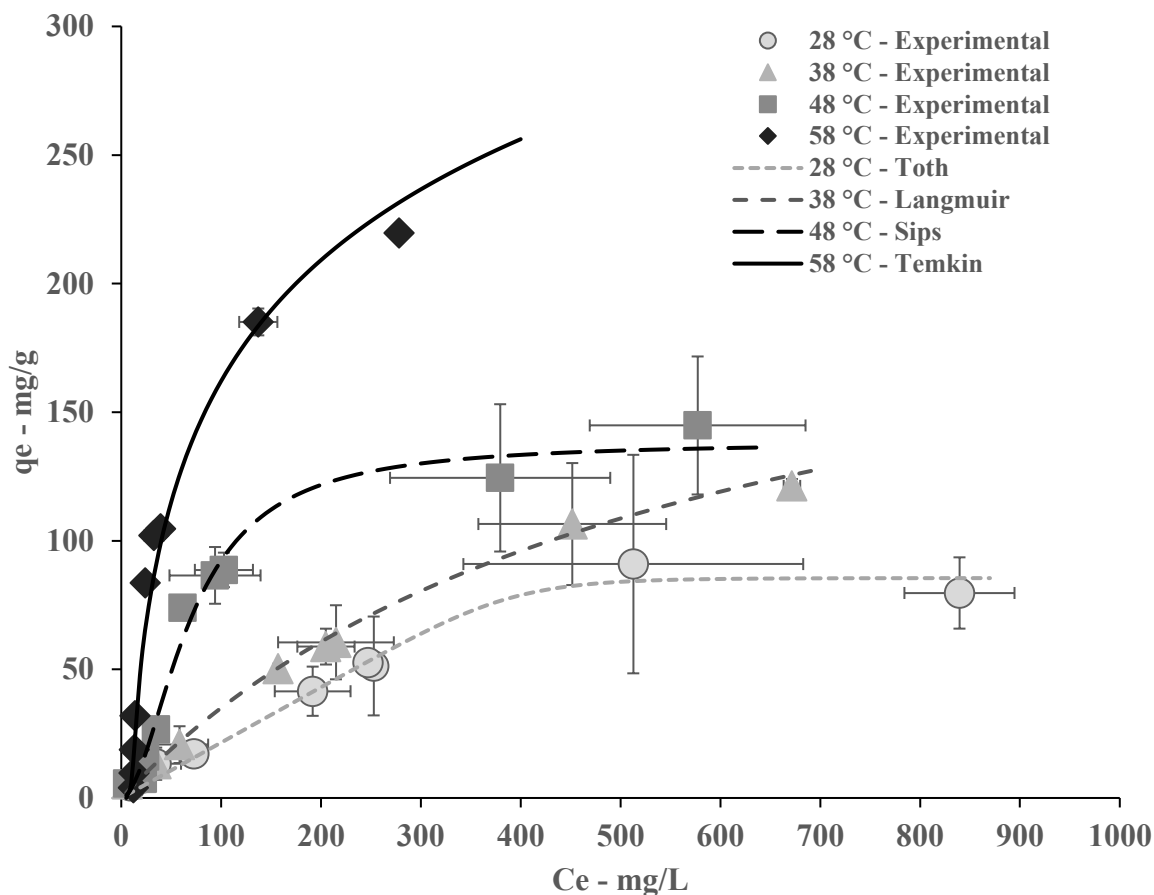
Figura 22- Isotermas de adsorção do Cr(VI) com DM sem tratamento, concentração inicial de 25 a 1000 mg/L, dosagem de adsorvente de 4,0 g/L do DM, pH 1,0, agitação 180 rpm e tempo de equilíbrio 5,0 h



Fonte: Autoria própria.

Uma comparação entre as isotermas de adsorção nas temperaturas estudadas é apresentada na Figura 22 e nos parâmetros da Tabela 10, constata-se um aumento na quantidade de cromo adsorvido com o aumento da temperatura, para a mesma condição de concentração inicial. Com $q_{\text{máx}}$ de 123,1 (mg/g) para temperatura de 28 °C chegando até 332 (mg/g) para temperatura de 58 °C. O material DM, mesmo sem tratamento algum apresentou resultados significativos, se comparados a resultados como os de Yacou *et al.* (2018), estudando a alga parda *Turbinaria turbinata* obteve adsorção máxima de cromo hexavalente na temperatura 25 °C e concentrações iniciais (0 a 10 mg/L de Cr^{6+}) de 3,7 mg/g na alga sem tratamento e com tratamento ácido (HCl) 12,83 mg/g.

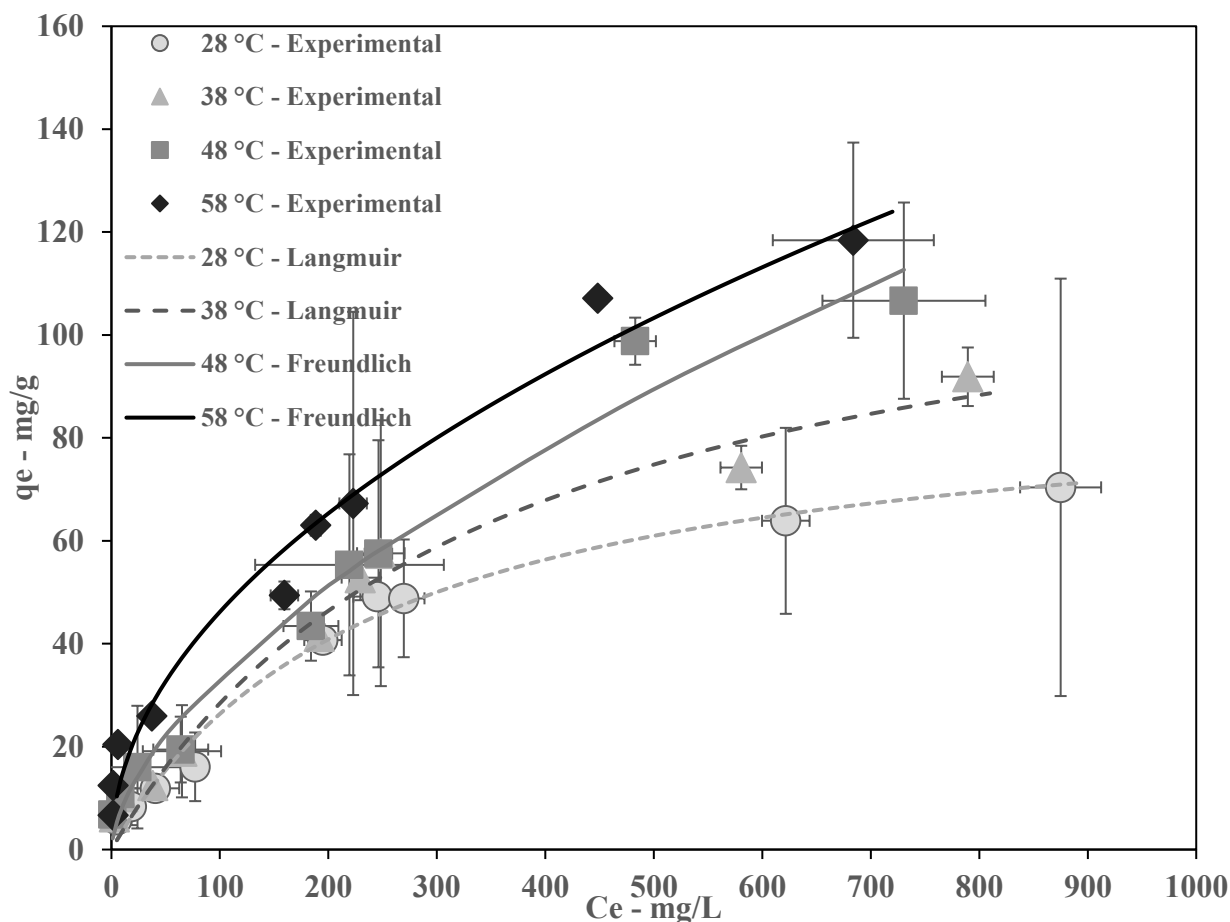
Figura 23- Isotermas de adsorção de Cr(VI) com GC sem tratamento, concentração inicial de 25 a 1000 mg/L, dosagem do adsorvente de 4,0 g/L da GC, pH 0,0, agitação de 180 rpm e tempo de equilíbrio 5,0h



Fonte: Autoria própria

A capacidade máxima de adsorção para GC aumentou com a temperatura (Figura 23), de 124,8 mg/g (28 °C) até 296,7 mg/g (58 °C). Nemr *et al.* (2015), realizou um estudo com um tipo de alga vermelha e seu carvão ativado, e obteve capacidade máxima de adsorção ($T = 27\text{ °C}$ e concentrações iniciais variando de 5 a 125 mg/L de Cr^{6+}) de 12 mg/g e 66 mg/g, respectivamente.

Figura 24- Isotermas de adsorção do Cr(VI) com UF sem tratamento, concentração inicial de 25 a 1000 mg/L, dosagem de adsorvente de 4,0 g/L de UF, pH 1,0, agitação de 180 rpm e tempo de equilíbrio de 5,0h



Fonte: Autoria própria

O material UF (Figura 24) apresentou $q_{\text{máx}}$ de 90,7 mg/g (28 °C), 126,4 mg/g (38 °C), 193,5 mg/g (48 °C) e 183,6 mg/g (58 °C). Seu desempenho se mostrou um pouco inferior, se comparado às outras duas algas, mas ainda assim foi significativo, se comparado a estudos da literatura com o mesmo tipo de alga (*Ulva fasciata*), como é o caso de Kumar *et al.* (2006) que obteve capacidade máxima de adsorção de 26,88 mg/g, em $T = 28\text{ °C}$ e concentrações iniciais de 20 a 100 mg/L de Cu(II).

Assim, de acordo com os dados apresentados nas Figuras 22, 23 e 24, e dos parâmetros associados às diferentes isotermas analisadas para a adsorção do cromo hexavalente, apresentados na Tabela 8, observa-se que a DM apresenta maior capacidade de adsorção em comparação aos outros dois adsorventes, para as mesmas condições de temperatura; embora os três materiais possuam capacidades de adsorção relevantes para o cromo hexavalente em solução aquosa.

Isso pode estar associado à composição da parede celular dos materiais, que possuem grupos funcionais que interagem com o metal em solução.

Além disso, nota-se que o modelo de Langmuir está presente nas três algas, como modelo que melhor descreve os dados de equilíbrio. Esse modelo descreve bem a adsorção química, indicando, possivelmente, que o tipo de adsorção que ocorre nesses casos seria quimissorção. Outro dado que pode ser associado a quimissorção, é o fato de a quantidade adsorvida aumentar com o aumento da temperatura para os três materiais estudados.

6.4.1 Comparação entre a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) dos bioadsorventes deste estudo (DM, GC e UF) e a $q_{\text{máx}}$ de materiais da literatura

Como fora discutido no tópico anterior, as algas apresentaram capacidades máximas de adsorção satisfatórias. Para melhor visualizar isso, a Tabela 11 mostra o $q_{\text{máx}}$ de diferentes materiais investigados por outros autores para a remoção de Cr(VI) em solução aquosa, bem como as condições que esses experimentos foram realizados.

Tabela 11 – Capacidade máxima de adsorção de diferentes materiais.

Adsorvente	Adsorvato	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	Condições experimentais	Referência
<i>Dictyota mertensii</i> (alga parda)	Cr(VI)	332	T = 58°C; pH = 1,0; Tempo de equilíbrio = 300 minutos	Este estudo
<i>Gracilaria cervicornis</i> (alga vermelha)	Cr(VI)	296,7	T = 58°C; pH = 0,0; Tempo de equilíbrio = 300 minutos	Este estudo
<i>Ulva fasciata</i> (alga verde)	Cr(VI)	193,5	T = 48°C; pH = 0,0; Tempo de equilíbrio = 300 min	Este estudo

(nZVI) - Fe ₃ O ₄	Cr(VI)	100	T = 25°C; pH = 3,0; Tempo de equilíbrio = 120 min	Xiaoshu <i>et al.</i> (2012)
<i>Fucus vesiculosus</i> (alga parda)	Cr(VI)	6,5	T = 25°C; Tratada com sal CaCl ₂ ; pH = 2,5; Tempo de equilíbrio = 48 horas	Cobas <i>et al.</i> (2014)
<i>Halimeda gracilis</i> (alga verde)	Cr(VI)	55,55	T = 35°C; pH = 4,9; Tempo de equilíbrio = 47 min	Jayakumar <i>et al.</i> (2014)
<i>Sargassum filipendula</i> (alga parda)	Cr(VI)	123,8	T = 25°C; pH = 2,1; Tempo de eq. = 5 horas	Bertagnolli <i>et al.</i> (2014)
<i>Pterocladia capilácea</i> (alga vermelha)	Cr(VI)	12	T = 25°C; pH = 1,0; Tempo de eq. = 60 min	Nemr <i>et al.</i> (2015)
<i>Turbinaria turbinata</i> (alga parda)	Cr(VI)	3,7	T = 25°C; pH = 3,2; Tempo de eq. = 2,5 horas	Yacou <i>et al.</i> (2018)
<i>Cladophora glomerata</i> (alga verde)	Cr(VI)	3,77	T = 45°C; pH = 2,0; Tempo de eq. = 60 min	Al – Homaidan <i>et al.</i> (2018)
Alginato obtido	Cr(VI)	77	T = 25°C; pH = 1,0; Tempo de	Omer <i>et al.</i>

de alga parda				eq.= 300 min	(2018)
Resíduo de chá	de	Cr(VI)	94,34	T = 28°C; pH = 2,0; Tempo de eq. = 180 min	Cherdchoo <i>et al.</i> (2019)

Fonte: Autoria própria.

Ao analisar-se os dados da Tabela 11, observa-se que os materiais estudados neste trabalho obtiveram capacidade máxima de adsorção superiores as dos outros materiais, porém, é importante ressaltar que as condições dos experimentos também são diferentes, apesar da maioria dos outros materiais se tratarem de algas marinhas e sem tratamento.

6.4.2 Redução de Cr^{6+} a Cr^{3+}

Durante o experimento de obtenção da isoterma a temperatura de 58°C, agitação 180 rpm, concentrações iniciais de Cr(VI) de 300, 400, 500, 700 e 1000 ppm (pH = 1,0 (DM) e pH=0,0 (GC e UF)) , após as 5 horas de contato com o adsorvente nestas condições, observou-se uma coloração esverdeada na solução. Como isso poderia ser um indício da redução de Cr(VI) a Cr(III), e como esse fato já havia sido relatado na literatura por alguns autores (PARK *et al.*, 2005; YANG e CHEN, 2008; PRAHAS *et al.*, 2008; DENG *et al.* (2009); SILVA *et al.*, 2010) decidiu-se, então, realizar uma análise para quantificar o Cr^{3+} na solução após adsorção, pois, isso poderia ajudar a elucidar o mecanismo de adsorção desses materiais.

Através da análise espectrofotométrica para Cr^{3+} verificou-se a presença deste na solução após adsorção. Este foi então um forte indício de que, nas condições do experimento, o contato com as biomassas de algas levou a redução do Cr(VI) a Cr(III). Autores como Park *et al.* (2004) e Nakajima e Baba (2004), dizem que o Cr(VI) possui um alto valor de potencial redox (+ 1,3 V na condição padrão), quando este entra em contato com substâncias orgânicas ou agentes redutores, especialmente em meio ácido, o mesmo é facilmente ou espontaneamente reduzido a Cr(III). É importante ressaltar que o experimento foi realizado nas mesmas condições de temperatura, pH e tempo de contato, para a solução sem as biomassas das algas; verificou-se, tanto pela coloração que não se alterou, quanto

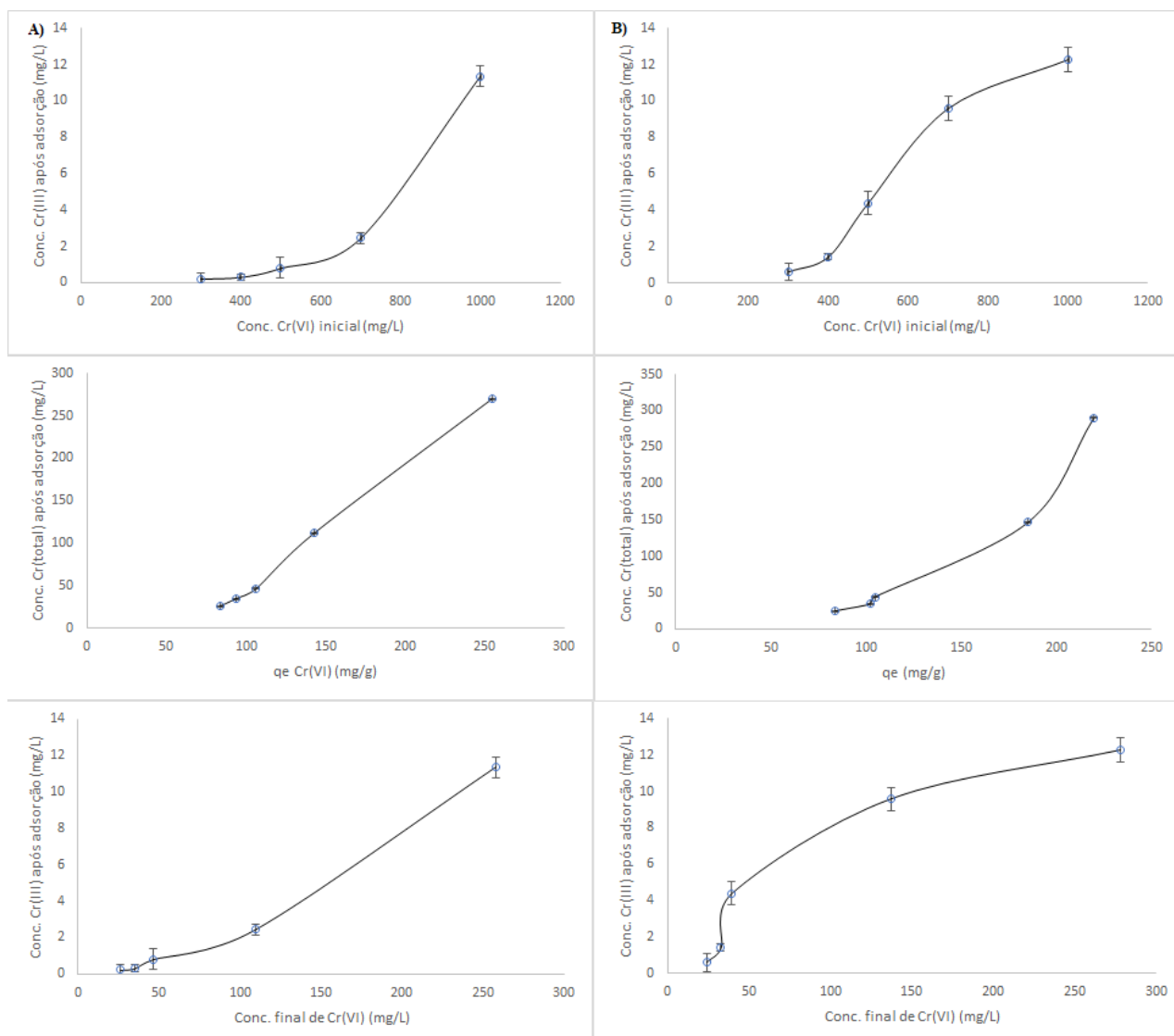
pela análise espectrofotométrica que não havia Cr^{3+} , isto é, o mesmo foi provavelmente reduzido por alguma espécie redutora que está presente na composição das algas.

A alga parda (DM) e alga vermelha (GC) apresentaram concentrações mais elevadas de Cr^{3+} . Já a quantidade de Cr(III) observada para a alga verde (UF) foi muito baixa em relação as outras algas (por exemplo, para a concentração inicial de Cr(VI) a 1000 ppm, após a adsorção pela UF, apresentou-se na solução somente 0,36 mg/L de Cr^{3+}). Por isso, na Figura 25 temos os gráficos referentes somente as quantidades de Cr^{3+} para os outros dois materiais (DM e GC).

Os gráficos da Figura 25 relacionam a concentração de Cr^{3+} na solução após adsorção ou contato com os materiais adsorventes com a concentração inicial de Cr^{6+} na solução; com a concentração remanescente ou final na solução, de Cr(VI) após a adsorção, e com a concentração de Cr total restante na solução após adsorção (que corresponde à soma da concentração de Cr(VI) final mais a concentração de Cr(III) que é reduzido na solução após o contato com o material adsorvente) em função da quantidade de Cr(VI) adsorvida em mg/g de material adsorvente no equilíbrio.

Ao se analisar os gráficos da Figura 25, observa-se que a medida que a concentração inicial de Cr(VI) aumenta, a concentração de Cr(III) também cresce, indicando que quanto maior for a concentração de Cr(VI) maior é a quantidade reduzida a Cr(III) , para ambos os materiais. A concentração de Cr (total) também aumenta à medida que q_e aumenta; e a medida que a concentração final de Cr(VI) aumenta a concentração de Cr(III) também cresce na solução após adsorção, para ambos os materiais (DM e GC). Isto é, ao fim das 5 horas de contato temos na solução o Cr(VI) e o Cr(III) oriundo da redução.

Figura 25 - a) Concentração de Cr(III) na solução após adsorção em função da conc. de Cr(VI) inicial, final e concentração de Cr(total) após adsorção em função de q_e (DM); b) Concentração de Cr(III) na solução após adsorção em função da conc. de Cr(VI) inicial, final e Conc. de Cr(total) após adsorção em função de q_e para alga vermelha (GC)



Fonte: Autoria própria.

Além da redução de Cr(VI) a Cr(III) que pode ocorrer com o Cr(VI) remanescente (aquele que não foi adsorvido), há provavelmente a liberação de íons de Cr(III) na fase aquosa devido a pelo menos dois motivos: à repulsão eletrônica entre os grupos positivamente carregados e os íons de Cr(III) que também são positivos, ou a formação de complexos de Cr(III) com grupos da superfície dos materiais capazes de se ligar a este (PARK *et al.*, 2006; DENG *et al.*, 2009). Deng *et al.* (2009) vão além, e verificaram que após 9 dias de contato entre a biomassa e a solução inicial de Cr(VI) este foi completamente removido, porém a quantidade de Cr(III) na solução aumentou, o que indicou que o Cr(VI) adsorvido na biomassa foi reduzido a Cr(III) e então o Cr(III) foi liberado para a solução gradualmente.

Portanto, assim como afirmam Park *et al.* (2006) e Deng *et al.* (2009), o mecanismo de adsorção de Cr (VI) por biomateriais, neste caso, algas marinhas não é somente “adsorção aniônica”, mas também redução acoplada à adsorção.

6.5 ESTUDO TERMODINÂMICO

A estimativa dos valores para os parâmetros termodinâmicos é de grande utilidade e importância para a adsorção, pois permite determinar se o processo é favorável, se é regido majoritariamente por contribuições entálpicas ou entrópicas, fornece informações relativas à heterogeneidade da superfície de adsorventes, podendo ainda indicar a natureza do processo (fisissorção ou quimissorção).

A Tabela 12 contém os valores dos parâmetros termodinâmicos obtidos neste estudo ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$, $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$, $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$, $\overline{\Delta H}$). Para obtenção destes parâmetros, utilizaram-se os valores experimentais da constante K (constante de equilíbrio de adsorção) obtidos através da análise do gráfico $C_{\text{eq}}/q_e \times C_{\text{eq}}$, da isoterma de Langmuir, que fornece como coeficientes angular e linear os parâmetros $q_{\text{máx}}$ e K_{ads} , respectivamente, nas temperaturas de 301, 311, 321 e 331,15 K. O gráfico de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ versus T é uma reta, cujos coeficientes angular e linear fornecem os valores da $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ e $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$. E para a obtenção do calor isostérico ($\overline{\Delta H}$) utilizou-se a constante de Henry (K_h) e logo em seguida, através do gráfico de $\ln K_h$ versus $1/T$, aplica-se o valor do coeficiente angular na equação de Van't Hoff, e calcula-se o calor isostérico para cada material.

Tabela 12 – Parâmetros termodinâmicos para os materiais adsorventes (DM, GC e UF)

Adsorventes	T(K)	Constante	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ/mol.K)	$\overline{\Delta H}$ (kJ/mol)
DM	301,15	1,073	-0,18			
	311,15	2,726	-2,59			
	321,15	4,793	-4,18	54,3	0,182	51,72
	331,15	7,93	-5,70			
	301,15	6,97	-4,86			
	311,15	7,59	-5,24			

GC	321,15	9,92	-6,13	13,4	0,060	80,89
	331,15	10,9	-6,58			
UF	301,15	0,1157	5,40			
	311,15	0,1734	4,53			
	321,15	0,3006	3,21	46,1	0,134	58,52
	331,15	0,6098	1,36			

Fonte: Autoria própria

Os valores negativos de ΔG° para adsorção na DM e GC indicam que a adsorção do Cr (VI) é um processo de adsorção favorável. E os valores positivos de ΔH° indicam que o processo é endotérmico, para a GC e DM. Enquanto que para a UF observa-se um processo não favorável, apresentando ΔG° positivo, e também endotérmico, com ΔH° positivo. A variação da entropia indica a variação de ordem-desordem do sistema de adsorção, portanto, quanto maior foi o valor de ΔS° , mais aleatório é o sistema. Os valores positivos de ΔS° obtidos, indicam um aumento da aleatoriedade durante o processo de adsorção (KAUSAR *et al.*, 2013).

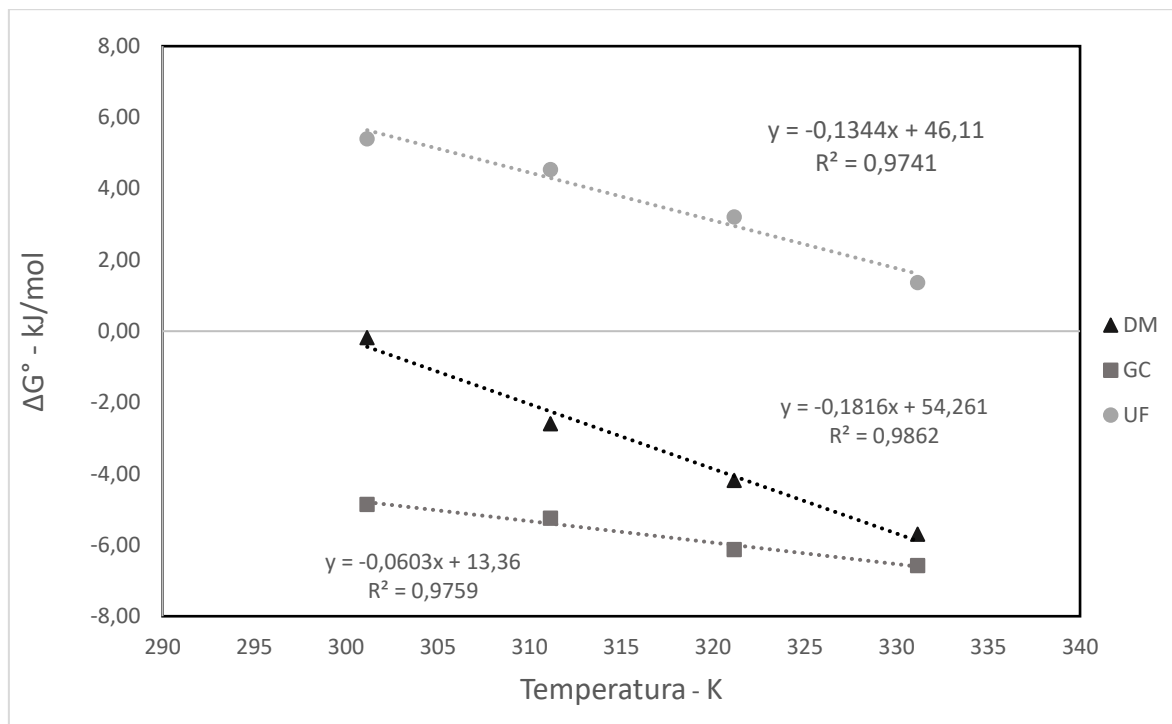
O aumento da constante de equilíbrio conforme a temperatura aumenta, confirma também a natureza endotérmica da adsorção de Cr(VI) pelas algas marinhas.

Em relação ao tipo de adsorção, Khan *et al.* (2013) e Kausar *et al.* (2013) afirmam que valores de ΔH° e $\overline{\Delta H}$ menores que 40 kJ/mol sugerem que a adsorção é de natureza física. E ainda, Zhou *et al.* (2012) afirmam que, geralmente a magnitude das alterações de entalpia e calor isotérico para adsorção física absoluta é inferior a 20 kJ/mol, enquanto que a quimissorção é caracterizada por valores acima destes.

Neste sentido, utilizando-se a constante de adsorção obtida pela isoterma de Langmuir, somente a alga vermelha estaria abaixo deste valor (com ΔH° menor que 20 kJ/mol). Porém, pela metodologia onde se utiliza a constante de Henry obtida somente pela faixa linear da isoterma, pode-se concluir que todos os materiais apresentam indícios que ocorre quimissorção do cromo hexavalente sobre as algas estudadas.

A Figura 26 mostra os gráficos de ΔG° versus T pelo qual foram calculados os valores mostrados na Tabela 10, da entropia e da entalpia do sistema na adsorção do Cr^{6+} usando três tipos de algas marinhas (DM, GC e UF).

Figura 26- Variação de energia livre de Gibbs para adsorção do Cr(VI) nas algas DM, GC e UF



Fonte: Autoria própria.

7 CONCLUSÃO

As algas marinhas *Dictyota mertesii* (DM), *Gracilaria Cervicornis* (GC) e *Ulva fasciata* demonstraram ser ótimas alternativas de adsorventes para adsorção de cromo hexavalente em solução aquosa. Entretanto, o estudo cinético para os três materiais demonstrou que a alga DM atinge um equilíbrio e um ponto máximo de adsorção em um tempo menor (cerca de 60 minutos de contato; pH 1,0 e 30°C), enquanto a alga DC e UF atingem o equilíbrio de adsorção somente em um tempo maior (cerca de 300 minutos; pH 0,0 e 30°C).

Os resultados do estudo das isotermas de adsorção para as diferentes temperaturas mostraram que os modelos de Langmuir (28 e 48 °C) e Freundlich (38 e 58 °C) apresentaram melhor ajuste aos dados experimentais da alga DM; enquanto para a GC os modelos de Toth (28 °C), Langmuir (38 °C), Sips (48 °C) e Temkin (58 °C) melhor se ajustaram aos dados experimentais; e para a alga UF os modelos que melhor se ajustaram foram de Langmuir (28 e 38 °C) e Freundlich (48 e 58 °C). Nota-se, portanto, que o modelo de Langmuir se apresenta como melhor modelo para os três tipos de algas, sendo um indicativo de adsorção química, já que esse modelo descreve bem a quimissorção.

Uma análise da capacidade máxima de adsorção dos três adsorventes, permite constatar que a alga parda (DM) apresentou maior capacidade de adsorção de Cr (VI) nas mesmas condições de concentrações iniciais e temperaturas, isso está associado à composição da parede celular das algas pardas, que são ricas em alginatos. Embora, as outras duas algas (GC e UF) tenham apresentado capacidade de adsorção também satisfatória, e grupos funcionais, como hidroxílicos e carboxílicos, que também possuem afinidade com metais tóxicos; apresentando inclusive capacidade máxima de adsorção superior a relatos de outros tipos de algas vermelhas e verdes encontrados na literatura.

Através do estudo termodinâmico verificou-se que o processo de adsorção da DM e GC é favorável, enquanto o processo para adsorção de Cr⁶⁺ pela alga UF é não favorável, e os três são endotérmicos. As medidas de calor isostérico indicam que os processos são de natureza química. Além dos indícios apresentados no estudo de equilíbrio: como o aumento da quantidade adsorvida em função do aumento da temperatura; e o bom ajuste à isoterma de Langmuir.

Os resultados mostraram, portanto, que os três materiais têm potencial de adsorver o cromo hexavalente em solução aquosa, agregando valor a esse resíduo da nossa região, sendo o mais eficiente entre os três a alga parda, *Dictyota mertensii*.

8 REFERÊNCIAS

ACERO, J.L.; BENITEZ, F.J.; REAL, F.J.; TEVA, F. Micropollutants removal from retentates generated in ultrafiltration and nanofiltration treatments of municipal secondary effluents by means of coagulation, oxidation, and adsorption processes. **Chemical engineering journal**, v. 289, p.48-58, 2016.

ADELEKE, O. A.; LATIFF, A. A. A.; SAPHIRA, M. R.; DAUD, Z.; ISMAIL, N.; AHSAN, A.; AZIZ, N. A. A.; AL-GHEETHI, ADEL; KUMAR, V. Principles and Mechanism of Adsorption for the Effective Treatment of Palm Oil Mill Effluent for Water Reuse. **Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment**, v.97, p.1-33, 2019.

AGUAYO-VILLARREAL, I. A.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; TOVAR-GÓMEZ, R. RAMÍREZ-LÓPEZ, E. M.; MONTES-MORÁN, M. A. Role of acid blue 25 dye as active site 42 for the adsorption of Cd²⁺ and Zn²⁺ using activated carbons. **Dyes and Pigments**, v. 96, p. 459 - 466, 2013.

AHAMAD, K.U.; SINGH, R.; BARUAH, I.; CHOUDHURY, H.; SHARMA, M.R. Equilibrium and Kinetics Modeling of Fluoride Adsorption onto Activated Alumina, Alum and Brick Powder. **Groundwater for Sustainable Development**, v.91, p. 332-343, 2018.

AHMARUZZAMAN, M.D. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review, **Advances in Colloid and Interface Science**. v.143, p. 48-67,2008.

AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. **IEEE Transactions on Automatic Control**, v. 19, n. 6, p. 716 - 723, 1974.

AL-HOMAIDAN, A.A.; AL-QAHTANI, H.S.; AL-GHANAYEM, A.A.; AMEEN, F.; IBRAHEEM, I.B.M. Potential use of green algae as a biosorbent for hexavalent chromium removal from aqueous solutions. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 25, p. 1733-1738, 2018.

ALI, A.; SAEED, K.; MABOOD, F. Removal of chromium (VI) from aqueous medium using chemically modified banana peels as efficient low-cost adsorbent. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, p. 2933 - 2942, 2016.

ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**, v. 88, p. 143 - 152, 2003.

ALMEIDA, M. M. B.; SOUSA, P. H. M.; FONSECA, M. L.; FONSECA, M. L.; MAGALHÃES, C. E. C.; LOPES, M. F. G.; LEMO, T. L. G. Bioactive compounds and antioxidant activity of fresh exotic fruits from northeastern Brazil. **Food Research International**, v.44, p. 2155 - 2159, 2011.

BAGDA, E.; TUZEN, M.; SARI, A. Equilibrium, thermodynamic and kinetic investigations for biosorption of uranium with green algae (*Cladophora hutchinsiae*), **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 175-176, p. 7-14, 2017.

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

BICUDO, C.; MENEZES, M. Introdução: As algas do Brasil. In: FORZZA, C., org., *et al.* INSTITUTO DE PESQUISAS JARDIM BOTÂNICO DO RIO DE JANEIRO. *Catálogo de plantas e fungos do Brasil* [online]. Rio de Janeiro: Andrea Jakobsson Estúdio: Instituto de Pesquisa Jardim Botânico do Rio de Janeiro, 2010. p. 49-60. Vol. 1.

BRINZA, L.; GERAKE, K.; BREABAN, I.G.; NEAMTU, M. Zn adsorption onto Irish *Fucus vesiculosus*: Biosorbent uptake capacity and atomistic mechanism insights. **Journal of Hazardous Materials**, v. 365, p.252-260, 2018.

BURAKOV, A. E.; GALUNIN, E. V.; BURAKOVA, I. V.; KUCHEROVA, A. E.; AGARWAL, S.; TKACHEVA, A. G.; GUPTA, V. K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.148, p. 702-712, 2018.

CALADO, S.C.S.; DA SILVA, V.L.; PASSAVANTE, J.Z.D.O.; DE ABREU, C.A.M.; LIMA FILHO, E.S.; DUARTE, M.M.M.B.; DINIZ, E.V.G.S. Cinética e equilíbrio de bioadsorção de chumbo por macroalgas. **Tropical Oceanography**, v. 31, p. 27-36, 2003.

CALVETE, T. **Casca de pinhão – *in natura* e carvão ativo – Adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. 2011. 129 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artliber Editora, 2007, 448 p.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; BACH, M. V.; DOTTO, G. L.; PINTO, A. A.; CALVETE, T. Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241, p. 146-153, 2012.

CARDOSO, N. F.; **Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão *in natura* e carbonizada como adsorvente**. 54 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CARPINÉ, D. **Recuperação Do Aroma Álcool Fenilético Por Adsorção Em Batelada E Em Coluna**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Setor

de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná. Universidade Federal Do Paraná, Curitiba, 2011.

CASTRO, L.; BLÁZQUEZ, M. L.; GONZÁLEZ, F.; MUÑOZ, J. A.; BALLESTER, A. Biosorption of Zn(II) from industrial effluents using sugar beet pulp and F. catalyst, **Acta Physico- Chimica Sinica**. v.12, 327-356, 1940.

CESTARI, A. R. The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant-the temperature dependence and a thermodynamic multivariate analysis. **Journal of Harzadous Materials**, v. 161, p. 307- 316, 2009.

CHANG, R.; THOMAN-JR., J.W. Physical Chemistry for the Chemical Sciences. **University Science Books**, v.1, 968 p., 2014.

CHENG, H.; YANG, J.; LIU, Q.; HE, J.; FROST, R. Thermogravimetric analysis–massspectrometry (TG–MS) of selected Chinese kaolinities. **Thermochimica Acta**, v. 507-508, p. 106–114, 2010.

COBAS, M.; SANROMÁN, M.A.; PAZOS, M. Box–Behnken methodology for Cr (VI) and leather dyes removal by an eco-friendly biosorbent: F. vesiculosus. **Bioresource Technology**, v.160, p. 166–174, 2014.

COELHO, G. F.; GONÇALVES JR., A. C.; SOUSA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, v. 3, p. 291 - 317, 2014.

Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>, acessado em Janeiro de 2019.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

COSTA, J.F.S.S.; VILAR, V.J.P.; BOTELHO, C.M.S.; da SILVA, E.A.B., BOAVENTURA, R.A.R. Application of the Nernst-Planck approach to lead ion exchange in Ca-loaded *Pelvetia canaliculata*. **Water Research**, v. 44, p. 3946-3958, 2010.

CRUZ, D. R.S.; SANTOS, B.T.J.; CUNHA, G. C.; ROMÃO, L. P. C. Green synthesis of a magnetic hybrid adsorbent (CoFe₂O₄/NOM): removal of chromium from industrial effluent and evaluation of the catalytic potential of recovered chromium ions, **Journal of Hazardous Materials**, v. 334, p. 76-85, 2017.

DALLAGNOL, F. S. **Estimativa de teores de carbono em seis espécies de bambu por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)**. Curitiba. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, 2012.

DANESHVAR, E.; KOUHS, M.; JOKAR, M.; KOUTAHZADEH, N.; GUIBAL, E. Acidic dye biosorption onto marine brown macroalgae: Isotherms, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v.204–206, p. 225-234, 2012.

DAS, N.; VIMALA, R.; KARTHIKA, P. Biosorption of heavy metals - An overview. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 7, p. 159 - 169, 2008.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 60 p., 2007.

DITTERT, I. M.; VILAR, J.P Vilar; SILVA, Eduardo A. B.; SOUZA, Selene M. A.; SOUZA, Antonio Augusto U.; BOTELHO, Cidália M. S.; BOAVENTURA, Rui 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**, p. 348–357, 2012.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2005.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193 - 1199, 2011.

DUBININ, M.M.; RADUSHKEVICH, L.V. The equation of the characteristic curve of the activated charcoal, **Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR**, v. 55, p. 331–337, 1947.

E. BULUT, M. OZACAR, I.A. SENGIL, Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design, **Micropore, Mesopore Materials**, v.115, p. 234–246, 2008.

ESPOSITO, A.; PAGNANELLI, F.; VEGLIÒ, F. pH related equilibria models for biosorption in single metal systems. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 3, p. 307-313, 2002.

FERRAZ, A., TAVARES, M., TEIXEIRA J. Cr(III) removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae*. **Chemical Engineering Journal**, v. 105, p. 11 - 20, 2004.

FILOTE, C. B.; UNGUREANUA, G.; BOAVENTURA, R.; SANTOSA, S.; VOLF, I.; BOTELHO, C. Green macroalgae from the Romanian coast of Black Sea: Physico-chemical characterization and future perspectives on their use as metal anions biosorbents, **Process Safety and Environmental Protection**, v.790, n. 10, 2016.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insight into the applications of palm oil mil effluent: A renewable utilization of the industrial agricultural waste. **Renewable and Sustainable, Energy Reviews**, v.14, p. 1445-1452, 2010.

FREE, M. **Hydrometallurgy: fundamentals and applications**. John Wiley e Sons, p. 183-214, 2013.

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

GALIMBERTI, C., CORTI, I., CRESSONI, M., MORETTI, V.M., MENOTTA, S., GALLI, U. Evaluation of mercury, cadmium and lead levels in fish and fishery products imported by air in North Italy from extra-European Union Countries. **Food Control**, v.60, p.329-337, 2016.

GARCIA-SEGURA, S.; OCON, S.; JOEY D., C.; NAN, MENG. Electrochemical Oxidation Remediation of Real Wastewater Effluents – A review. **Process Safety and Environment Protection**, v. 113, p. 48-67, 2017.

GUAGLIARDI, I.; APOLLARO, C.; SCARCIGLIA, F.; DE ROSA, R. Influence of particle-size on geochemical distribution of stream sediments in the Lese river catchment, southern Italy. **Biotechnology, Agronomy, Society and Environment**. v.17, p. 43, 2013.

GUNASUNDARI, E.; KUMAR, P.S. Adsorption isotherm, kinetics and thermodynamic analysis of Cu(II) ions onto the dried algal biomass (*Spirulina platensis*), **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 56, p. 129-144, 2017.

GUNAY, A.; ARSLANKAYA, E.; TOSUN, I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, **Journal Hazardous Materials**, v. 146, p. 362-371, 2007.

HAAK, L.; ROY, R.; PAGILLA, K. Toxicity and biogas production potential of refinery waste sludge for anaerobic digestion. **Chemosphere**, v.144, p. 1170- 1176, 2016.

HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L., Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system. **Colloids Surfaces, Engineering Aspects**, v. 316, p. 78-84,2008.

HINTERMEYER, B.H.; LACOUR, N.A.; PÉREZ PADILLA, A.; TAVANI, E.L. Separation of the Chromium(III) present in tanning wastewater by means of precipitation, reverse osmosis and adsorption, **Latin American Applied Research**, v. 38, 63-71, 2008.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo second order model for sorption process. **Process Biochemical**. v. 34, p.451–465,1999.

HUNTER, R. J. **Introduction to modern colloid science**. New York: Oxford University Press, 338,1993.

JAYAKUMAR, R.; RAJASIMMAN, M.; KARTHIKEYAN, C. Sorption of hexavalent chromium from aqueous solution using marine green algae *Halimeda gracilis*: Optimization, equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.2, p. 1261-1274, 2014.

JAYAKUMAR, R.; RAJASIMMAN, M.; KARTHIKEYAN, C. Optimization, equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies on the sorption of Cu(II) from an aqueous solution using. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 2, p.1260-1271, 2015.

KAPUR, M.; MONDAL, M. K. Mass transfer and related phenomena for Cr(VI) adsorption from aqueous solutions onto *Mangifera indica* sawdust. **Chemical Engineering Journal**, v.218, p. 138–146, 2013.

KARTHIKEYAN, S.; BALASUBRAMANIAN, R.; LYER, C.S.P. Evaluation of the marine algae *Ulva fasciata* and *Sargassum* sp. for the biosorption of Cu(II) from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v.98, p. 452-455, 2007.

KAWANO, Y. **Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho**. In: Canevarolo Jr., Sebastião. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, p.17 - 39, 2003.

KHAN, A.R.; R. ATAULLAH; ALHADDAD, A. J. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite, **Colloid Interface Science**. v.194 (1997).

KIM, M.; CHEA, G. Study on the PV driven dehumidifying system with oyster shell and thermoelectric device. **Journal of the Korean Society of Marine Environment & Safety**, v. 18, n. 3, p. 287-293, 2012.

KORAK, J.A.; HUGGINS, R.; ARIAS-PAIC, M. Regeneration of pilot-scale ion exchange columns for hexavalent chromium removal, **Water Research**, v. 118, p. 141-151, 2017.

KOUSHA, M.; DANESHVAR, E.; SOHRABI, M.S.; JOKAR, M.; BHATNAGAR, A. Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically modified brown macroalga *Stoechospermum marginatum*, **Chemical Engineering Journal**, v.192, p. 67-76, 2012.

KUMAR, P.; KING, P.; PRASAD, V.S.R.K. Adsorption of zinc from aqueous solution using marine green algae —*Ulva fasciata* sp., **Chemical Engineering Journal**, v.129, p.161-166, 2007.

KUMAR, Y. P.; KING, P.; PRASADA, V. S. R. K. Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp.—A marine green algae. **Journal of Hazardous Materials**, v.137, p.367-373, 2006.

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W. H.; BABEL, S. Physico - chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, p. 83 - 98, 2006.

KUSHWAHA, S.; SREEDHAR, B.; SUDHAKAR, 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.

LAGERGREN, S. Zur theorie Der Sogenannten adsorption geloster stoffe, **Kungliga Svenska Vetenskap akademien. Handlingar**, v.24, p.1–39, 1898.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R.. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical engineering research and design**, v.109, p. 495-504, 2016.

LARSEN, K. K.; WIELANDT, D.; SCHILLER, M.; BIZZARRO, M. Chromatographic speciation of Cr(III)-species, inter-species equilibrium isotope fractionation and improved chemical purification strategies for high-precision isotope analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1443, p. 162 -174, 2016.

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, p. 2234 - 2241, 2008.

LIMA, E. C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, 2018.

LIN, L.; JIANG, W.; XU, P. Comparative study on pharmaceuticals adsorption in reclaimed water desalination concentrate using biochar: Impact of salts and organic matter. **Science of The Total Environment**, v. 601–602, p. 857-864, 2017.

LINSHA, V.; SUCHITHRA, P. S.; MOHAMED, A. P.; ANANTHAKUMAR, S. Amine-grafted alumino-siloxane hybrid porous granular media: A potential sol–gel sorbent for treating hazardous Cr(VI) in aqueous Environment. **Chemical Engineering Journal**, v. 220, p. 244-253, 2013.

LIU, Y.; SUN, X.; LI, B. Adsorption of Hg^{2+} and Cd^{2+} by ethylenediamine modified peanut shells. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 81, p. 335 – 339, 2010.

LIU, Yu; LIU, Ya-Juan. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 229-242, 2008.

LUGO-LUGO, V.; BARRERA-DÍAZ, C.; UREÑA-NÚÑEZ, F.; BILYEU, B.; LINARES-HERNÁNDEZ, I. Biosorption of Cr(III) and Fe(III) in single and binary systems onto pretreated orange peel. **Journal of Environmental Management**, v.112, p.120-127, 2012.

MA, J.; LEI, Y.; KHAN, M. A.; WANG, F.; LEI, Y. C., W.; XIA, M.; ZHU, S. Adsorption properties, kinetics & thermodynamics of tetracycline on carboxymethyl-chitosan

reformed montmorillonite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.124, p.557-567, 2019.

MANDAL, S.; MAHAPATRA, S.S.; PATEL, R. K. Enhanced removal of Cr(VI) by cerium oxide polyaniline composite: Optimization and modeling approach using response surface methodology and artificial neural networks. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.3, p. 870–885, 2015.

MANSUR, M. B. Extração por solventes aplicada à recuperação de metais e da água a partir de resíduos industriais e efluentes líquidos. **Rem: Rev. Esc. Minas** [online], vol.64, n.1, 2011.

MCNEILL, L. S.; MCLEAN, J. E.; PARKS, J. L.; EDWARDS, M. A. Hexavalent chromium review, part 2: Chemistry, occurrence, and treatment. **Journal American Water Association**, v.104, p. 395-405, 2012.

MEHTA, S.K.; GAUR, J.P. Use of Algae for Removing Heavy Metal Ions From Wastewater: Progress and Prospects. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 25, p. 113-152, 2005.

MELLA, B. **Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação**. Dissertação de mestrado engenharia química. Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

MOHAMMED, R.R.; CHONG, M.F. Treatment and decolorization of biologically treated palm oil mill effluent (POME) using banana peel as novel biosorbent. **J. Environ. Manage.** v.132, p. 237-249, 2014.

MOHAN, D.; RAJPUT, S.; SINGH, V. K.; STEELE, P. H.; PITTMAN JR., C. U. Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost biochar, a green adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, p. 319 - 333, 2011.

MORAES, A. A. U. **Modelagem e simulação da combustão em leito fluidizado de carvão mineral com alto teor de cinzas com dessulfuração por calcário**. Universidade de São Paulo – USP (Tese de doutorado). São Carlos, SP. 2011, 255 p.

MOREIRA, Albina da Silva. **Biossorção utilizando alga marinha (sargassum sp.) aplicada em meio orgânico**. 103 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASSEH, N.; BARIKBIN, B.; TAGHAVI, LOBAT.; NASSERI, M. A. Adsorption of metronidazole antibiotic using a new magnetic nanocomposite from simulated wastewater (isotherm, kinetic and thermodynamic studies). **Composites Part B**, 2018.

NEMCHI, F.; BESTANI, B.; BENDERDOUCHE, N.; BELHAKEM, M.; DUCLAUX, L. Enhancement of Ni²⁺ removal capacity of activated carbons obtained from Mediterranean *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algal species, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 2337-2345, 2017.

NEMR, A. EI; EL-SIKAILY, A.; KHALED, A.; ABDELWAHAB, O. Removal of toxic chromium from aqueous solution, wastewater and saline water by marine red alga *Pterocladia capillacea* and its activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, v.8, p.105–11, 2015.

NERIS, J. B. F.; LUZARDO, H. M.; da SILVA E. G. P.; VELASCO, F. G. Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 357, p. 404-420, 2019.

PEREIRA, G. C.; EBECKEN, N. F. F. Knowledge discovering for coastal waters classification. **Expert Systems with Applications**, v. 36 (4), p. 8604 - 8609, 2009.

PÉREZ-MARÍN, A.B.; ZAPATA, V. M.; ORTUNO, J.F.; AGUILAR, M.; SÁEZ, J.; LLORENS, M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste, **Journal of Hazardous Materials**, v.139, p.122-131, 2007.

PLAZINSKI W.; RUDZINSKI W. A novel two-resistance model for description of the adsorption kinetics onto porous particles **Langmuir**, v. 26, p. 802–812, 2010.

QI, W.; ZHAO, Y.; ZHENG, X.; JI, M.; ZHANG, Z. Adsorption behavior and mechanism of Cr(VI) using Sakura wastefrom aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 360, p. 470 - 476, 2016.

RANGABHASHIYAM, S.; SELVARAJU, N. Evaluation of the biosorption potential of a novel *Caryota urens* inflorescence waste biomass for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 47 p. 59–70, 2015.

REGTI, A.; LAAMARI, M.R.; STIRIBA, S.E.; EL HADDAD, M. Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from *Persea* species. **Microchem J**, v.130, p.129-36, 2017.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, Departamento de Engenharia de Minas, Ouro Preto, 2005.

RUDZINSKI W.; PLAZINSKI W. Kinetics of dyes adsorption at the solid-solution interfaces: a theoretical description based on the two-step kinetic model. **Environmental Science e Technology**, v. 42, 2008.

SANTOS, V. C. G.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse in

natura and chemically modified. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 216, n. 1/4, p. 351 - 359, 2011.

SARANYA, N.; AJMANI, ABHISHEK; SIVASUBRAMANIAN, V.; SELVARAJU N. Hexavalent chromium removal from simulated and real effluents using Artocarpus heterophyllus peel biosorbent - Batch and continuous studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 265, p. 779-790, 2018.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 2004.

SLIMANI, R.; ANOUZLA, A.; ABROUKI, Y. Removal of a cationic dye -Methylene Blue- from aqueous media by the use of animal bone meal as a new low cost adsorbent. **Journal Materials Environmental Science**, v.2, p. 77-87, 2011.

SORIANO, E. M.; CARNEIRO, M. A. A.; SORIANO, J. P. **Manual de identificação das macroalgas marinhas: Litoral do Rio Grande do Norte**. Editora da UFRN, Natal, Rn, 2009.

SULTANA, M.; AKRATOS, C. S.; PAVLOU, S.; VAYENAS, D. V. Chromium removal in constructed wetlands: A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 96, p. 181-190, 2014.

TAN, K.L.; HAMEED, B.H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.74, p. 25-48, 2017.

TEMKIN, M.J.; PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron. **Acta Physiochim**. URSS v.12, p. 217, 1940.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C.L. **Microbiology: An introduction**. Pearson education, 10^a ed., 2010.

TRAN, T.; DA, G.; MORENO-SANTANDER, M.A.; VÉLEZ-HERNÁNDEZ, G.A.; GIRALDO-TORO, A.; PIYACHOMKWAN, K. A comparison of energy use, water use and carbon footprint of cassava starch production in Thailand, Vietnam and Colombia. Resources, **Conservation and Recycling**, v.100, p. 31- 40, 2015.

VAFAJOO,L.; CHERAGHI, R.; DABBAGH, R.; MCKAY, G. Removal of Cobalt (II) ions from aqueous solutions utilizing the pre-treated 2-Hypnea Valentiae algae: Equilibrium, thermodynamic, and dynamic studies, **Chemical Engineering Journal**, v.331, p. 39-47, 2017.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de Biossorventes para Remediação de Efluentes Contaminados por Íons Metálicos**. (Tese de Doutorado) Doutorado em Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil,2009.

VALVERDE JR., I. M.; PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C.; **Quim. Nova**, v. 680, p. 31, 2008.

VANKAR, P. S.; SARSWAT, R.; DWIVEDI, A. K.; SAHU, R. S. An assessment and characterization for biosorption efficiency of natural dye waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 60, p. 65-70, 2013.

VARGA, M.; TAKÁCS, M.; ZÁRAY, G.; VARGA, I. Comparative study of sorption kinetics and equilibrium of chromium (VI) on Charcoals prepared from different low-cost materials. **Microchemical journal**, v. 107, p. 25-30, 2013.

VERMA, A.; KUMAR, S.; KUMAR, S. Statistical modeling, equilibrium and kinetic studies of cadmium ions biosorption from aqueous solution using *S. filipendula*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.5, p. 2290–2304., 2017.

VETRISSELVI, V.; JAYA SANTHI, R. Redox Polymer as an adsorbent for the removal of chromium (VI) and lead (II) from the tannery effluents. **Water Resources and Industry**, v.10, p. 39-42, 2015.

VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters: A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. **Journal of Environmental Management**, v. 160, p.283-296, 2015.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PADMESH, T.V.N.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three parameter isotherm models, **J. Hazard. Mater.** v. 133 p. 304– 308, 2006.

VIJAYARAGHAVAN, K.; RANGABHASHIYAM, S.; ASHOKKUMARA T.; AROCKIARA, J. Assessment of samarium biosorption from aqueous solution by brown macroalga *Turbinaria conoides*. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, p. 1-8, 2017.

VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Copper removal by algae *Gelidium*, agar extraction algal waste and granulated algal waste: kinetics and equilibrium. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 4, p. 750-762, 2008.

WANG, L.; LI, J. Adsorption of C.I. Reactive Red 228 dye from aqueous solution by modified cellulose from flax shive: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 153 - 158, 2013.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**. v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

NANCHARAI, Y.V.; VENKATA, S.; LENS, P.N.L. Metals removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review, **Bioresource Technology**, v. 195, p.102-114, 2015.

YACOU, C.; ALTENOR, S.; CARENE, B.; GASPARD, S. Chemical structure investigation of tropical *Turbinaria turbinata* seaweeds and its derived carbon sorbents applied for the removal of hexavalente chromium in water, **Algal Research**, v.34, p. 25-36, 2018.

SILVA, E. R.; ASSIS, O. B. G. Avaliação de Técnica Eletroquímica na Remoção de Resíduos Orgânicos em Água com Emprego de Unidade em Escala de Laboratório. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 9, n. 3, p. 193 - 196, 2004.

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**, de 13 de maio de 2011.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger Principles of Biochemistry**, 5ª ed.; W. H. Freeman and Company; New York; p. 71-81, 2018.

ROSS, A.; ANASTASAKIS, K.; KUBACKI, M.; JONES, J.; ANAL. Investigation of the pyrolysis behaviour of brown algae before and after pre-treatment using PY-GC/MS and TGA, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.85; p. 3-10, 2009.

MURPHY, V.; TOFAIL, S.A.; HUGHES, H.; MCLOUDHLIN, P. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 425–43, 2009.

ARAUJO, J. B. S.; PINTO FILHO, J. L. O. Identificação de fontes poluidoras de metais pesados nos solos da bacia hidrográfica do rio Apodi-Mossoró/RN, na área urbana de Mossoró-RN. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, Mossoró, v.5, n. 2, p.80-94, jun. 2010.

ZHOU, X.; YI, H.; TANG, X.; DENG, H.; LIU, H. Thermodynamics for the adsorption of SO₂, NO and CO₂ from flue gas on activated carbon fiber. **Chemical Engineering Journal**, v. 200–202, p. 399–404, 2012.

COSTA, A. C. S.; ASSIS, J. C. R.; TORRES, A. L. C.; FERREIRA, S. L. C.; KORN, M. G. A.; TEIXEIRA, L. S. G. **Uso de irradiação de microondas na determinação espectrofotométrica de cromo com EDTA**. Química Nova, vol.22, n.2, São Paulo, Mar./Apr. 1999.

LAKSHIMI, D. S.; TRIVEDI, N.; REDDY, C. R. K. Synthesis and characterization of seaweed cellulose derived carboxymethyl cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1604-1610, 2016.

LEAL, G. F., RAMOS, L. A., BARRETT, D. H., CURVELO, A. A. S.; RODELLA, C. B. A thermogravimetric analysis (TGA) method to determine the catalytic conversion of cellulose from carbon-supported hydrogenolysis process. **Thermochimica Acta**, v.616, p. 9-13, 2015.

APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, p. 77-93, abr. 2003.

PRAHAS, D.; KARTIKA, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, p. 32 - 42, 2008.

MORENO-CASTILLO, C. **Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón**. In: Rodríguez-Reinoso, F. (ed). Adsorbentes em la soluución de algunos problemas ambientales. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, Madrid, Espana, 53 - 77p, 2004.

FLORESCHAPARRO, C. E.; RUIZ, L. F. C.; LA TORRE, M. C. A.; HUERTA-DIAZ, M. A.; MENDEZ, J. R. R. Biosorption removal of benzene and toluene by three dried macroalgae at different ionic strength and temperatures: Algae biochemical composition and kinetics. **Journal of Environmental Management**, v.193, p 126-135, 2017.

SOLOMONS, T. W.; GRAHAM, F.; CRAIG, B. **Química Orgânica**, vol. 1 e 2. 9 ed. LTC, 2009.

REIS, A. S.; DA SILVA, N. C.; NEVES, U. M. Produção de Carvão Ativado a Partir de Casca de Arroz. Production Of Charcoal Activated From Rice Husk. **Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins** – v. 2, Nº Especial, p. 89 - 103, 2015.

DENG, L.; ZHANG, Y.; QIN, J.; WANG, X.; ZHU, X. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora* álvida. **Minerals Engineering**, v.22, p. 372-377, 2009.

TONGPOOTHORN, W.; SRIUTTHA, M.; HOMCHAN, P.; CHANTHAI, S.; RUANGVIRIYACHAI, C. Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 335-340, 2011.

YANG, J.; QIU, K. Development of high surface area mosoporous activated carbons from herb residues, **Chemical Engineering Journal**, v.167, p.148 - 154, 2011.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; GARCIA, C. A.; MORAES, J. C. G.; NOGAMI, E. M.; LENZI, E.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V. C. Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods, **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 178 - 184, 2011.

CAMBUIM, K. B.; **Carvão de Endocarpo de Coco da Baía Ativado Quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: Produção, Caracterização e Aplicações**. Tese de Doutorado. Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PB, 137p, 2009.

KALDERIS, D.; BETHANIS, S.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation

method at low retention times. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6809 - 6816, 2008.

MACEDO, J. S. **Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativado mesoporoso**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, 2005.

LI, D.; CHEN, L.; ZHANG, X.; YE, N.; XING, F. Pyrolytic characteristics and kinetic studies of three kinds of red algae. **Biomassa and Bioenergy**, v. 35, p. 1765-1772, 2011.

PARK, D., YUN, Y.-S., PARK, J.M. Reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass. **Environmental Science Technology**, v. 38, p. 4860–4864, 2004.

PARK, D., YUN, Y.-S., PARK, J.M. Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp. **Chemosphere**, v. 60, p. 1356–1364, 2005.

PARK, D., PARK, J.M., YUN, Y.-S. Mechanisms of the removal of hexavalent chromium by biomaterials or biomaterial-based activated carbons. **Journal of Hazardous Materials**. v.137, p. 1254–1257, 2006.

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

NAKAJIMA, A., BABA, Y. Mechanism of hexavalent chromium adsorption by persimmon tannin gel. **Water Research**. v. 38, p. 2859–2864, 2004.

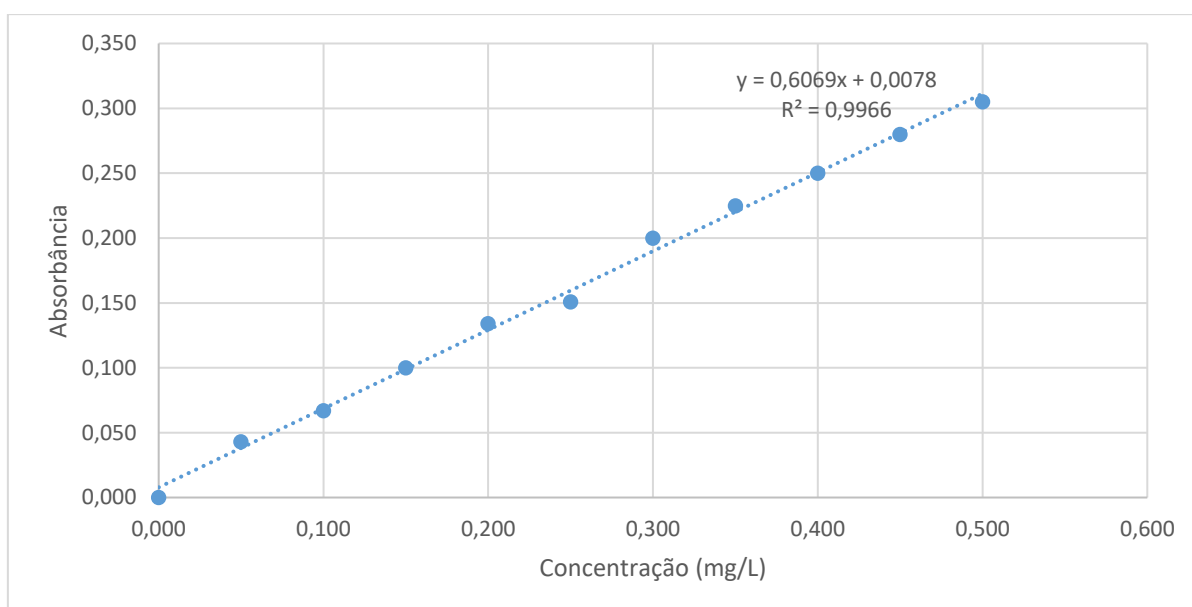
OWLAD, M.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W., Hexavalent chromium adsorption on impregnated palm shell activated carbon with polyethyleneimine. **Bioresource Technology**, v.101, p. 5098-5103, 2010.

XIAOSHU, L. V.; XU, J.; GUANGMING, J.; TANG, J.; XU, X. Highly active nanoscale zero-valent iron (nZVI)–Fe₃O₄ nanocomposites for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.369, p.460–469, 2012.

Cherdchoo, W., Nithettham, S., Charoenpanich, J., Removal of Cr(VI) from synthetic wastewater by adsorption onto coffee ground and mixed waste tea, **Chemosphere**, v.221, p. 758-767, 2019.

APÊNDICE

Apêndice 1 – Curva analítica para determinação de cromo pelo método da difenilcarbazida



Apêndice 2 – Curva analítica para determinação de cromo pelo método direto