



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PosENQ – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química
LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos
LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa



Marcos Areosvaldo de Bittencourt

**Estudo da remoção de Cr(VI) de solução aquosa pelo processo de redução
fotocatalítica combinado com bioissorção**

Florianópolis

2020

Marcos Areosvaldo de Bittencourt

**Estudo da remoção de Cr(VI) de solução aquosa pelo processo de redução
fotocatalítica combinado com biossorção**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza.

Coorientadora: Dr^ª. Luciana Prazeres Mazur.

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bittencourt, Marcos Areosvaldo de
Estudo da remoção de Cr(VI) de solução aquosa pelo
processo de redução fotocatalítica combinado com biossorção /
Marcos Areosvaldo de Bittencourt ; orientadora, Selene
Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, coorientador,
Antônio Augusto Ulson de Souza, coorientadora, Luciana
Prazeres Mazur, 2020.
127 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. adsorção. 3. Redução
fotocatalítica. 4. Remoção de Cr(VI). 5. Intensificação de
processos. I. Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson
de. II. Souza, Antônio Augusto Ulson de. III. Mazur,
Luciana Prazeres IV. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V.
Título.

Marcos Areosvaldo de Bittencourt

Estudo da remoção de Cr(VI) de solução aquosa pelo processo de redução fotocatalítica combinado com bioissorção

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof^a. Dr^a. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Cristiano José de Andrade
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Coordenadora do Programa

Prof^a. Dr^a. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza
Orientadora

Florianópolis, 2020.

Este trabalho é dedicado à memória de
minha vó Ana, aos meus queridos pais, as
minhas irmãs Marlete e Marília e aos
meus sobrinhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelo suporte e espaço físico e acadêmico fornecido para a realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - Código de Financiamento 001, pelo apoio financeiro.

Aos Laboratórios LABSIN/LABMASSA, por toda a estrutura disponibilizada.

A minha orientadora professora Dr^a. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e ao professor Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza, pela transmissão de conhecimento, suporte e pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa.

Ao professor Dr. Adriano da Silva, pela disponibilidade e pela partilha do conhecimento e pelos auxílios computacionais.

À professora Dr^a. Maria Alice Prado Cechinel, da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), pela realização das análises de FTIR.

Aos colegas do grupo de pesquisa, em especial a Dr^a. Luciana Prazeres Mazur, por todo apoio, compreensão, dedicação, paciência e conhecimento que sem estes não seria possível a finalização deste trabalho.

Aos meus pais, Areosvalde Matias de Bittencourt e Maurina dos Santos de Bittencourt, pelo exemplo, amor, incentivos, sabedoria e fé. E também as minhas irmãs e meu sobrinho Antônio, pelo indispensável apoio e suporte.

Ao Rodrigo (Alemão) e todos meus amigos e colegas do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, por toda disposição, força e conselhos compartilhados nesta caminhada.

Ao André Nunes, Sheila Lima e todos meus amigos e aos que, de alguma forma, contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho e não estão citados, fica minha imensa gratidão.

“Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino”. (Leonardo Da Vinci)

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a capacidade de remoção da espécie hexavalente de cromo de solução aquosa, utilizando a redução fotocatalítica combinada com adsorção, tendo como bioadsorvente algas marinhas modificadas. O mecanismo da redução de Cr(VI) a Cr(III) e posterior adsorção do cromo na forma catiônica, pelos grupos funcionais das algas marinhas, já é detalhado e discutido na literatura, sendo a contribuição deste trabalho, a modificação inovadora da superfície do biomaterial por meio da protonação de seus grupos de funcionais seguida pela impregnação com ferro, alumínio e titânio, visando aumentar a eficiência de remoção de cromo pela adsorção de espécies aniônicas e catiônicas. As algas testadas e caracterizadas neste estudo foram a alga marrom *Laminaria hyperborea*, alga vermelha *Gracilaria cerviconis* e alga verde *Ulva sp.* A primeira etapa foi a seleção do material adsorvente com maior eficiência na remoção do Cr(VI) de solução através de um ponto de equilíbrio de adsorção a pH = 2,5. Com relação à capacidade de remoção de cromo das algas investigadas, em ordem decrescente, a de maior capacidade foi a alga marrom (*Laminaria hyperborea*), seguida pela alga vermelha (*Gracilaria cerviconis*) e, por último, a alga verde (*Ulva sp.*), com os seguintes valores 70, 65 e 25%, respectivamente. A alga marrom selecionada foi protonada usando ácido nítrico 0,2 M, e impregnada com Fe, Al e Ti utilizando soluções de FeCl₃ (0,1 M), AlCl₃ (0,1 M) e TiO₂ (2%). O produto de cada tratamento foi caracterizado e selecionado através de um ponto de equilíbrio de adsorção em batelada, que revelou uma baixa eficiência de remoção de Cr(VI) para alga tratada com Al. As maiores porcentagens de remoção de Cr(VI) foram obtidas utilizando as algas marrons protonada (alga-H⁺), bruta + Fe (alga+Fe), protonada + Fe (alga-H+Fe) e protonada + Ti (alga-H+Ti). Foram utilizadas apenas as algas previamente protonadas nos experimentos seguintes. Estudos cinéticos e de equilíbrio usando como adsorvente a alga marrom protonada, protonada e tratada com FeCl₃ e protonada e tratada com TiO₂, mostraram que o material previamente protonado e impregnado com Fe foi o que apresentou os melhores resultados de remoção de Cr(VI). O efeito da radiação UV foi estudado através de ensaios cinéticos, onde foi possível concluir que a radiação não melhorou a eficiência de remoção das espécies iônicas de cromo, para os experimentos realizados com a alga protonada e protonada e impregnada com Fe. Já para os experimentos realizados com a alga protonada e impregnada com titânio, a exposição da radiação UV contribuiu para a remoção de Cr(VI) da solução. As algas H+Fe e H+Ti foram também usadas como adsorventes para remoção de Cr(VI) em reator radial com lâmpada UV concêntrica em batelada, com uma

solução $[\text{Cr(VI)}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ e 30 g/L de adsorvente, em um período de 210 min. Para a alga H+Fe, ocorreu o desaparecimento total da espécie de Cr(VI) em 120 min, enquanto que, para a alga H+Ti, não houve a completa redução de Cr(VI) nos 210 min do ensaio, indicando que a alga protonada e impregnada com Fe apresenta potencial para ser utilizada no tratamento de efluentes contaminados com Cr(VI), alcançando o restrito limite de descarte desse metal.

Palavras-chave: Biossorção. Redução fotocatalítica. Intensificação de processos. Remoção de Cr(VI). *Laminaria hyperborea*.

ABSTRACT

In this work, the ability to remove the hexavalent chromium species from aqueous solution was investigated, using a photocatalytic reduction combined with adsorption, using modified marine bio-absorbent algae. The mechanism of reduction of Cr(VI) to Cr(III) and subsequent adsorption of chromium in cationic form, by the functional groups of seaweed, is already detailed and discussed in the literature, being the contribution of this work the innovative modification of the biomaterial surface through the protonation of its functional groups followed by impregnation with iron, aluminum, and titanium, in order to increase the efficiency of chromium removal by the adsorption of anionic and cationic species. As algae tested and characterized in this study were brown algae *Laminaria hyperborea*, red algae *Gracilaria cerviconis* and green algae *Ulva sp.* The first step was the selection of the material adsorbent with greater efficiency in removing Cr(VI) from the solution through an adsorption equilibrium point at $\text{pH} = 2.5$. Regarding the chromium removal capacity of the investigated algae, in decreasing order, the largest capacity was brown algae (*Laminaria hyperborea*), followed by red algae (*Gracilaria cerviconis*) and, lastly, green algae (*Ulva sp.*), with the following values 70, 65 and 25%, respectively. A selected brown alga was protonated using 0.2 M nitric acid, and impregnated with Fe, Al and Ti using solutions of FeCl_3 (0.1 M), AlCl_3 (0.1 M) and TiO_2 (2%). The product of each treatment was selected and selected through a batch adsorption equilibrium point, which revealed a low removal efficiency of Cr(VI) removal for Al treated seaweed. The highest Cr(VI) removal percentages were used as protonated brown algae (H + algae), raw + Fe (algae + Fe), protonated + Fe (algae-H + Fe) and protonated + Ti (algae-H + Ti). They were used only protected algae in the following experiments. Kinetic and equilibrium

studies using protonated, protonated and treated with FeCl₃ and protonated and treated with TiO₂ as algae adsorbent, reproduces the material that is protonated and impregnated with Fe, which shows the best Cr(VI) results. The effect of UV radiation was studied through clinical trials, where it was possible to conclude that a lesion did not improve the reduction of the removal of ionic species of chromium, for the experiments carried out with protonated and protonated algae and impregnated with Fe. performed with protonated algae and impregnated with titanium, an exposure of the UV lesion contributed to the removal of Cr(VI) from the solution. As the H + Fe and H + Ti algae were also used as adsorbents for removing Cr(VI) in a radial reactor with a concentric batch UV lamp, with a solution [Cr (VI)]₀ = 20 mg/ L and 30 g /L of adsorbent, in a period of 210 min. For the H + Fe alga, the total of the Cr(VI) species occurred or disappeared in 120 min, while for the H + Ti alga, there was no complete reduction of Cr(VI) in the 210 min test, which a protonated algae impregnated with Fe has the potential to be used in the treatment of effluents contaminated with Cr(VI), reaching or restricting the discharge limit of this metal.

Keywords: Biosorption. Photocatalytic reduction. Intensification of processes. Cr(VI) removal. *Laminaria hyperborea*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tecnologias de remoção de metais tóxicos presente em águas de descarte industrial.	44
Figura 2 - Divisões e subdivisões dos processos de oxidativos avançados (POA's).	48
Figura 3 - Mecanismos proposto para redução e adsorção do Cr(VI) em biomassa não viva.	52
Figura 4 - Esquema genérico da fotocatalise.....	53
Figura 5 - Energia de <i>bandgap</i> e potencial redox, utilizando o eletrodo de hidrogênio normal (NHE) como referência (pH 7), de vários semicondutores utilizados em fotocatalise.	55
Figura 6 - Variações das curvas de isoterma de adsorção.....	56
Figura 7 – Fluxograma das etapas e métodos seguidos durante os procedimentos experimentais.	64
Figura 8 - Localização geográfica do local de colheita das algas: (a) alga marrom <i>L. hyperborea</i> (41°41'49"N, 8°51'06"O), (b) alga vermelha <i>G. cervicornis</i> (5°47'34"S, 35°10'59"O) e (c) alga verde <i>Ulva sp.</i> (28°21'05"S, 48°49'61"O).	65
Figura 9 - Fotografias das três algas utilizadas neste estudo: (a) alga marrom <i>L. hyperborea</i> , (b) alga vermelha <i>G. cervicornis</i> e (c) alga verde <i>Ulva sp.</i> : (1) em sua forma bruta e (2) após a preparação do biossorvente.	67
Figura 10 - Esquema do processo de protonação da biomassa.....	69
Figura 11 - Esquema do processo de tratamento com FeCl ₃	69
Figura 12 - Esquema do processo de tratamento com AlCl ₃	70
Figura 13 - Esquema do processo de tratamento com TiO ₂	70
Figura 14 - Representação esquemática do reator de batelada com iluminação externa.	73
Figura 15 - Cilindro do reator com iluminação ultravioleta interna ao centro e material biossorvente alocado no interior.....	74
Figura 16 - Representação esquemática da montagem experimental.....	75
Figura 17 - Sistema do reator radial: (a) reservatório de solução de Cr(VI), (b) Bomba de fluxo, (c) Proteção/suporte do reator cilíndrico e (d) lâmpada de radiação UV.	75
Figura 18 - Monólito de acetato de celulose (6 X 6 canais) usado como suporte do biossorvente.	76
Figura 19 - Espectro de FTIR para as diferentes algas: – Alga verde (<i>Ulva sp.</i>), – Alga vermelha bruta (<i>G. cervicornis</i>), – Alga marrom bruta (<i>L. hyperborea</i>) na forma bruta.....	79

Figura 20 - Imagens de MEV da superfície das algas brutas: (a) alga marrom <i>L. hyperborea</i> , (b) alga vermelha <i>G. cervicornis</i> e (c) alga verde <i>Ulva sp.</i> . Ampliações de (1) 500 x e (2) 4000 x.	80
Figura 21 - Resultados de microanálise EDS obtidos durante a MEV da superfície das algas brutas: (a) alga marrom <i>L. hyperborea</i> , (b) alga vermelha <i>G. cervicornis</i> e (c) alga verde <i>Ulva sp.</i>	80
Figura 22 - Remoção de Cr(VI) e adsorção de Cr(III) por diferentes algas na forma bruta. ...	82
Figura 23 - Espectro de FTIR da alga marrom <i>L. hyperborea</i> : — Bruta + Fe, — Bruta + Ti, — Bruta + Al.	83
Figura 24 - Espectro de FTIR da alga marrom <i>L. hyperborea</i> : — Protonada + Fe (H+Fe), — Protonada (H+), — Protonada + Ti (H+Ti), — Protonada + Al (H+Al).	83
Figura 25 - Fotografias da alga marrom <i>L. hyperborea</i> : (a) Bruta, (b) Protonada (H+), (c) Bruta + FeCl ₃ (Alga-Fe), (d) Protonada + FeCl ₃ (H+Fe), (e) Bruta + AlCl ₃ (H+Al), (f) Protonada + AlCl ₃ (H+Al), (g) Bruta + TiO ₂ (Alga-Ti) e (h) Protonada + TiO ₂ (H+Ti).	85
Figura 26 - Imagens de MEV da superfície da alga marrom <i>L. hyperborea</i> : (a) Alga marrom bruta, (b) Alga marrom protonada (c) Alga marrom bruta + Fe (d) Alga marrom protonada + Fe, (e) Alga marrom bruta + Al, (f) Alga marrom protonada + Al, (g) Alga marrom bruta + Ti e (h) Alga marrom protonada + Ti. Ampliações de 4000 x.....	86
Figura 27 - Resultados de microanálise de EDS obtidos durante a análise de MEV da superfície de fratura da alga marrom <i>L. hyperborea</i> : (a) Alga marrom bruta, (b) Alga marrom protonada, (c) Alga marrom bruta + Fe, (d) Alga marrom protonada + Fe, (e) Alga marrom bruta + Al, (f) Alga marrom protonada + Al, (g) Alga marrom bruta + Ti e (h) Alga marrom protonada + Ti.	87
Figura 28 - Imagens de MEV da superfície de fratura da alga marrom <i>L. hyperborea</i> : (a) Alga marrom bruta, (b) Alga marrom protonada, (c) Alga marrom bruta + Fe, (d) Alga marrom protonada + Fe, (e) Alga marrom bruta + Al, (f) Alga marrom protonada + Al, (g) Alga marrom bruta + Ti e (h) Alga marrom protonada + Ti. Ampliações de 4000 x.....	90
Figura 29 - Resultados de microanálise de EDS obtidos durante a análise de MEV da superfície de fratura da alga marrom <i>L. hyperborea</i> : (a) Alga marrom bruta, (b) Alga marrom protonada, (c) Alga marrom bruta + Fe, (d) Alga marrom protonada + Fe, (e) Alga marrom bruta + Al, (f) Alga marrom protonada + Al, (g) Alga marrom bruta + Ti e (h) alga marrom protonada + Ti.	91

Figura 30 - Diagrama de especiação do Cr(VI) em função do pH ($C_i = 0,8$ mmol/L; força iônica = 0,1 M).....	94
Figura 31 - Porcentagem de remoção de Cr(VI) pela alga <i>L. hyperborea</i> : 1 = bruta, 2 = Alga-H, 3 = Alga-Fe, 4 = Alga-H-Fe, 5 = Alga-Al, 6 = Alga-H-Al, 7 = Alga-Ti e 8 = Alga-H-Ti. Condições experimentais: $[Cr(VI)]_0 = 40$ mg/L em pH = 2,5; temperatura = 25 °C e dose de adsorvente = 4,0 g/L.....	95
Figura 32 - Níveis de ferro (■) e titânio (■) presente na superfície da alga <i>L. hyperborea</i> nas formas bruta e previamente protonada.....	96
Figura 33 - Resultados experimentais de equilíbrio (▲) e previstos pelo modelo de Langmuir (—), Freundlich (—) e Langmuir-Freundlich (—) para a remoção de cromo total utilizando as algas: (a) protonada, (b) protonada + ferro e (c) protonada + titânio.....	97
Figura 34 - Concentrações de Cr(VI), Cr(III) e Cr Total ao longo do tempo utilizando a alga <i>Laminaria hyperborea</i> protonada (H ⁺): (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. Condições experimentais: $[Cr(VI)]_0 = 40$ mg/L; dose de adsorvente = 10 g/L; pH = 2,5. ♦ $[Cr_{Total}]$, ○ $[Cr(VI)]$, ► $[Cr(III)]$	101
Figura 35 - Concentrações de Cr(VI), Cr(III) e Cr Total ao longo do tempo utilizando a alga <i>Laminaria hyperborea</i> protonada + ferro (H ⁺ Fe): (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. Condições experimentais: $[Cr(VI)]_0 = 40$ mg/L; dose de adsorvente = 10 g/L; pH = 2,5. ♦ $[Cr_{Total}]$, ○ $[Cr(VI)]$, ► $[Cr(III)]$	101
Figura 36 - Concentrações de Cr(VI), Cr(III) e Cr Total ao longo do tempo utilizando a alga <i>Laminaria hyperborea</i> protonada + titânio (H ⁺ Ti): (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. Condições experimentais: $[Cr(VI)]_0 = 40$ mg/L; dose de adsorvente = 10 g/L; pH = 2,5. ♦ $[Cr_{Total}]$, ○ $[Cr(VI)]$, ► $[Cr(III)]$	102
Figura 37 - Adsorção de Cr_{Total} ao longo do tempo utilizando a alga <i>Laminaria hyperborea</i> protonada (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. (▲) dados experimentais e ajuste dos modelos de (—) pseudo-primeira ordem, (—) pseudo-segunda ordem, (—) difusão intrapartícula, (—) Equação de Elovich. Condições experimentais: $[Cr(VI)]_0 = 40$ mg/L; dose de adsorvente = 10 g/L; pH = 2,5.....	104
Figura 38 - Adsorção de Cr_{Total} ao longo do tempo utilizando a alga <i>Laminaria hyperborea</i> protonada + Fe (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. (▲) dados experimentais e ajuste dos modelos de (—) pseudo-primeira ordem, (—) pseudo-segunda ordem, (—) difusão intrapartícula, (—) Equação de Elovich. Condições experimentais: $[Cr(VI)]_0 = 40$ mg/L; dose de adsorvente = 10 g/L; pH = 2,5.....	105

Figura 39 - Adsorção de Cr _{Total} ao longo do tempo utilizando a alga <i>Laminaria hyperborea</i> protonada + Ti (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. (▲) dados experimentais e ajuste dos modelos de (–) pseudo-primeira ordem, (–) pseudo-segunda ordem, (–) difusão intrapartícula, (–) Equação de Elovich. Condições experimentais: [Cr(VI)] ₀ = 40 mg/L; dose de adsorvente = 10 g/L; pH = 2,5.....	106
Figura 40 - Concentrações de Cr(VI), Cr(III) e Cr Total ao longo do tempo utilizando a alga <i>Laminaria hyperborea</i> protonada (H ⁺): (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. Condições experimentais: [Cr(VI)] ₀ = 40 mg/L; dose de adsorvente = 30 g/L; pH = 2,5. ♦ [Cr _{Total}], ○ [Cr(VI)], ► [Cr(III)].....	108
Figura 41 - Concentrações de Cr(VI), Cr(III) e Cr Total ao longo do tempo utilizando a alga <i>Laminaria hyperborea</i> protonada + Fe (H+Fe): (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. Condições experimentais: [Cr(VI)] ₀ = 40 mg/L; dose de adsorvente = 30 g/L; pH = 2,5. ♦ [Cr _{Total}], ○ [Cr(VI)], ► [Cr(III)].....	109
Figura 42 - Concentrações de Cr(VI), Cr(III) e Cr Total ao longo do tempo utilizando a alga <i>Laminaria hyperborea</i> protonada + Ti (H+Ti): (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. Condições experimentais: [Cr(VI)] ₀ = 40 mg/L; dose de adsorvente = 30 g/L; pH = 2,5. ♦ [Cr _{Total}], ○ [Cr(VI)], ► [Cr(III)].....	111
Figura 43 - Adsorção de Cr _{Total} ao longo do tempo utilizando a alga <i>Laminaria hyperborea</i> protonada (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. (▲) dados experimentais e ajuste dos modelos de (–) pseudo-primeira ordem, (–) pseudo-segunda ordem, (–) difusão intrapartícula, (–) Equação de Elovich. Condições experimentais: [Cr(VI)] ₀ = 40 mg/L; dose de adsorvente = 30 g/L; pH = 2,5.....	114
Figura 44 - Adsorção de Cr _{Total} ao longo do tempo utilizando a alga <i>Laminaria hyperborea</i> protonada + Fe (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. (▲) dados experimentais e ajuste dos modelos de (–) pseudo-primeira ordem, (–) pseudo-segunda ordem, (–) difusão intrapartícula, (–) Equação de Elovich. Condições experimentais: [Cr(VI)] ₀ = 40 mg/L; dose de adsorvente = 30 g/L; pH = 2,5.....	115
Figura 45 - Adsorção de Cr _{Total} ao longo do tempo utilizando a alga <i>Laminaria hyperborea</i> protonada + Ti (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. (▲) dados experimentais e ajuste dos modelos de (–) pseudo-primeira ordem, (–) pseudo-segunda ordem, (–) difusão intrapartícula, (–) Equação de Elovich. Condições experimentais: [Cr(VI)] ₀ = 40 mg/L; dose de adsorvente = 30 g/L; pH = 2,5.....	116

Figura 46 - Concentrações de Cr(VI), Cr(III), Cr Total ao longo do tempo utilizando alga <i>Laminaria hyperborea</i> (a) protonada + Fe (H+Fe) (b) protonada + Ti (H+Ti). em reator radial com iluminação UV concêntrica. Condições experimentais: $[Cr(VI)]_0 = 20$ mg/L; dose de adsorvente = 30 g/L; pH = 2,5. ♦ $[Cr_{Total}]$, ○ $[Cr(VI)]$, ► $[Cr(III)]$	118
Figura 47 - Concentrações de Cr(VI), Cr(III), Cr Total ao longo do tempo reutilizando a alga <i>Laminaria hyperborea</i> (a) protonada + Fe (H+Fe), (b) protonada + Ti (H+Ti) em reator radial com iluminação UV concêntrica. Condições experimentais: $[Cr(VI)]_0 = 20$ mg/L; dose de adsorvente reutilizado = 30 g/L; pH = 2,5. ♦ $[Cr_{Total}]$, ○ $[Cr(VI)]$, ► $[Cr(III)]$. Reúso após 4 ciclos de lavagem com água destilada por 30 min.	120
Figura 48 - Adsorção de Cr_{Total} ao longo do tempo utilizando a alga <i>Laminaria hyperborea</i> protonada + Fe (H + Fe) em reator radial: (a) primeiro uso e (b) reúso. (▲) dados experimentais, (–) pseudo-primeira ordem, (–) pseudo–segunda ordem, (–) difusão intrapartícula, (–) Equação de Elovich.	121
Figura 49 - Adsorção de Cr_{Total} ao longo do tempo utilizando a alga <i>Laminaria hyperborea</i> protonada + Ti em reator radial no (a) primeiro uso e (b) reúso. (▲) dados experimentais, (–) pseudo-primeira ordem, (–) pseudo–segunda ordem, (–) difusão intrapartícula, (–) Equação de Elovich.	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre os métodos tradicionais utilizados na remoção de metais presentes em solução.	45
Tabela 2 - Características das três principais divisões de grupos de macroalgas segundo SANTOS <i>et al.</i> (2018).	50
Tabela 3 - Característica de cada tipo de isoterma de adsorção.	57
Tabela 4 - Condições operacionais do AAS (AA-6300 Shimadzu) usadas para analisar os diferentes íons metálicos.	77
Tabela 5 - Vibrações e estiramentos comuns nos espectros de FTIR associados aos principais grupos funcionais presentes nas macroalgas analisadas.	78
Tabela 6 - Composição química obtida pela microanálise de EDS durante a análise de MEV da superfície das algas.	81
Tabela 7 - Composição química obtida pela microanálise de EDS durante a análise de MEV da superfície da alga marrom <i>L. hyperborea</i>	89
Tabela 8 - Composição química obtida pela microanálise de EDS durante a análise de MEV da superfície de fratura da alga marrom <i>L. hyperborea</i>	93
Tabela 9 - Detalhamento dos adsorventes utilizados nos ensaios de remoção de Cr(VI).	95
Tabela 10 - Parâmetros do modelo de equilíbrio de Langmuir para as algas protonada, protonada + ferro e protonada + titânio.	98
Tabela 11 - Parâmetros do modelo de equilíbrio de Freundlich para as algas protonada, protonada + ferro e protonada + titânio.	98
Tabela 12 - Parâmetros do modelo de equilíbrio de Langmuir-Freundlich para as algas protonada, protonada + ferro e protonada + titânio.	99
Tabela 13 - Variação da concentração de cromo após 60 min de contato com diferentes adsorventes na presença e ausência de radiação UV.	103
Tabela 14 - Parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes dos dados experimentais para alga protonada.	104
Tabela 15 - Parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes dos dados experimentais para alga protonada + ferro.	105
Tabela 16 - Parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes dos dados experimentais para alga protonada + titânio.	106

Tabela 17 - Variação da concentração de cromo após 90 min de contato com os diferentes adsorventes na presença e ausência de radiação UV.....	112
Tabela 18 - Variação da concentração de cromo após 180 min de contato com os diferentes adsorventes na presença e ausência de radiação UV.....	113
Tabela 19 - Parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes dos dados experimentais para alga protonada.....	114
Tabela 20 - Parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes dos dados experimentais para alga protonada + ferro.....	115
Tabela 21 - Parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes dos dados experimentais para alga protonada + titânio.....	116
Tabela 22 - Variação da concentração de cromo após 120 min de contato com os diferentes adsorventes em reator radial com iluminação concêntrica. Condições experimentais: $[Cr(VI)]_0 = 20$ mg/L; dose de adsorvente = 30 g/L; pH = 2,5.....	119
Tabela 23 - Variação da concentração de cromo após 120 min de contato com os diferentes adsorventes (2º ciclo) em reator radial com iluminação concêntrica. Condições experimentais: $[Cr(VI)]_0 = 20$ mg/L; dose de adsorvente reutilizado = 30 g/L; pH = 2,5.....	120
Tabela 24 - Parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes dos dados experimentais obtidos em reator radial utilizando a protonada e impregnada com ferro.....	122
Tabela 25 - Parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes dos dados experimentais obtidos em reator radial utilizando a protonada e impregnada com titânio.....	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

•OH	Radical hidroxila
AAS	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectroscopia de Absorção Atômica)
ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BC	Banda de condução
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BV	Banda de valência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
e ⁻	Elétron
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Energia Dispersiva)
Fo	Função Objetivo
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier)
h ⁺	Lacuna
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular mais alto ocupado)
LABMASSA	Laboratório de Transferência de Massa
LABSIN	Laboratórios de Simulação Numérica de Sistemas Químicos
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular mais baixo ocupado)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH	Potencial hidrogeniônico
POAs	Processos oxidativos avançados
RMSE	Raiz quadrada do erro médio
rpm	Rotações por minuto
UV	Ultravioleta
UVA	Ultravioleta com raios com comprimento de onda entre 320 a 400 nm
UV-Vis	Ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

C_e	Concentração de adsorbato (mg/L)
k	Constante cinética de velocidade (1/min)
k_1	Constante de pseudo-primeira ordem (1/min)
k_2	Constante de pseudo-segunda ordem (g/mg min)
k_f	Constante de Freundlich (mg/g)
k_L	Constante de Langmuir (L/g)
k_p	Constante de taxa de difusão (mg/g min ^{1/2})
n	Constante de Freundlich para intensidade de adsorção
q_e	Quantidade de adsorbato adsorvido (mg/g)
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)
q_t	Quantidade de íons metálicos adsorvidos (mg/L)
α	Taxa inicial de adsorção (g/mg min)
β	Constante de dessorção (g/mg)
γ	Denominação gama (química orgânica)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	37
2	OBJETIVOS	40
2.1	OBJETIVO GERAL	40
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO.....	40
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	41
3.1	METAIS TÓXICOS	41
3.1.1	Cromo	41
3.1.1.1	<i>Química do cromo em solução aquosa.....</i>	<i>42</i>
3.1.1.2	<i>Problemática da contaminação por Cr(VI).....</i>	<i>43</i>
3.2	TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS	44
3.2.1	Biossorção.....	48
3.2.1.1	<i>Macroalgas usadas como biossorvente.....</i>	<i>49</i>
3.2.1.2	<i>Mecanismo de biossorção de cromo.....</i>	<i>51</i>
3.2.2	Fotocatálise.....	52
3.2.2.1	<i>Fotocatalisadores</i>	<i>54</i>
3.2.2.2	<i>Radiação Ultravioleta</i>	<i>55</i>
3.3	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	55
3.3.1	Isoterma de Langmuir.....	57
3.3.2	Isoterma de Freundlich	58
3.3.3	Isoterma de Langmuir-Freundlich	58
3.4	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	59
3.4.1	Pseudo-primeira ordem.....	60
3.4.2	Pseudo-segunda ordem.....	60
3.4.3	Difusão intrapartícula	61
3.4.4	Equação de Elovich	61

4	MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1	COLETA E PREPARO DOS BIOSSORVENTES	65
4.2	PREPARO DAS SOLUÇÕES E DO MATERIAL UTILIZADO	67
4.3	ENSAIOS PRELIMINARES	68
4.4	TRATAMENTO DOS BIOSSORVENTES.....	68
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES.....	70
4.5.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	70
4.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	71
4.5.3	Determinação da quantidade de metais impregnados nos biossorventes tratados	71
4.6	PONTO DE EQUILÍBRIO PARA SELEÇÃO DOS MELHORES TRATAMENTOS	72
4.7	ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	72
4.8	ESTUDO CINÉTICO DE BIOSSORÇÃO NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA.....	73
4.9	SCALE-UP DO PROCESSO INTEGRADO DE REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA COM ADSORÇÃO	74
4.10	DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DOS METAIS.....	76
4.10.1	Espectrometria de Absorção Atômica	76
4.10.2	Análise de Cr(VI) através do método colorimétrico.....	77
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	78
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS ALGAS BRUTAS.....	78
5.2	ENSAIOS PRELIMINARES	81
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS ALGAS TRATADAS	83
5.4	PONTO DE EQUILÍBRIO PARA SELEÇÃO DOS TRATAMENTOS MAIS PROMISSORES.....	94
5.5	METAIS TI E FE DISPONÍVEIS NA SUPERFÍCIE DA ALGA PARA REAÇÃO	96

5.6	ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	97
5.7	CINÉTICA DE REDUÇÃO E ADSORÇÃO DE CROMO COM EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO UV	100
5.7.1	Ajustes dos dados experimentais.....	103
5.8	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE CROMO COM A AUMENTO DA DOSE DE BIOSORVENTE.....	107
5.8.1	Ajustes cinéticos dos dados experimentais	113
5.9	CINÉTICA DE REDUÇÃO E ADSORÇÃO DE CROMO COM EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO UV EM REATOR RADIAL	117
5.9.1	Reúso do material adsorvente.....	119
5.9.2	Ajustes cinéticos dos dados experimentais	121
6	CONCLUSÃO.....	125
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	126
	Referências	127

1 INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais, os riscos da saúde humana e a preservação do meio ambiente devido às ações antrópicas vêm sendo discutidos com grande preocupação por organizações ambientais, governantes, entidades industriais e pela sociedade civil. O uso sustentável e o reaproveitamento de recursos são também refletidos no surgimento das leis de proteção ambiental, através de normas que devem ser seguidas para o correto descarte de efluentes nos corpos hídricos (CONAMA, 2011), nas inúmeras soluções tecnológicas e no aumento das publicações científicas sobre o assunto (OLAWOYIN *et al.*, 2018).

O crescimento das atividades urbanas e industriais aliado ao tratamento inadequado das águas contaminadas, contribui para a poluição dos recursos hídricos, com a consequente queda na qualidade e potabilidade das águas superficiais e subterrâneas. A água é um valioso recurso natural e fundamental para a existência de todas as formas de vida no planeta terra. Grande parte da água que é usada na indústria, de forma direta ou indireta, é contaminada no final do processo e deve receber tratamento adequado antes de ser descartada (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010). Os diferentes tipos de poluentes são classificados como inorgânicos e orgânicos. Os poluentes inorgânicos presentes em águas residuárias mais comuns são os metais, como cromo, chumbo, cádmio, mercúrio entre outros, de natureza altamente recalcitrante e carcinogênica. Além disso, nitratos, sulfatos, fosfatos, fluoretos, cloretos e oxalatos também podem apresentar efeitos perigosos à saúde podendo causar mutações de células, irritação tóxica, problemas respiratórios, entre muitos outros quadros clínicos (GUPTA *et al.*, 2012).

A poluição dos recursos hídricos com metais tóxicos por si só representa uma ameaça para o meio ambiente e a saúde humana, uma vez que estes compostos são transportados com os sedimentos, são persistentes no ambiente e tendem a se acumular na biosfera e nos organismos através da cadeia alimentar (LIN *et al.*, 2011). Alguns íons metálicos, por exemplo Cu, Cr, Ni e Zn possuem alta solubilidade em água e em baixas proporções são denominados micronutrientes, que são necessários para os seres humanos; entretanto a presença desses metais em concentrações mais elevadas pode causar efeitos adversos na saúde humana (LIN *et al.*, 2011). A intoxicação por Zn provoca sintomas como cólicas estomacais, irritações na pele, vômitos, náusea e anemia. A ingestão de Cu traz sérias preocupações toxicológicas, como vômitos, câibras, convulsões ou até a morte. Já o Ni pode causar problemas pulmonares e desconforto gastrointestinal e câncer. O Cr(VI) é quinhentas vezes mais tóxico que o Cr(III) e é considerado um dos produtos químicos mais prejudiciais à saúde do ser humano, causando graves danos aos rins, pulmões e sistema nervoso, podendo até causar a morte. Por este motivo,

segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), o limite permitido de Cr(VI) em água potável é de 0,05 mg/L (TABATABAEI; RAD; BAGHDADI, 2020, FU; WANG, 2011).

Compostos de cromo são utilizados na fabricação de ligas metálicas, em indústrias de curtimento de couro, galvanoplastia, preservação de madeira, indústria têxtil, rejeitos minerais e eletrônicos, levando a um volume grande de produção de águas residuárias contaminadas com este metal (CHEN *et al.*, 2011). Diversos métodos são empregados para a remoção de metais tóxicos da água, a escolha de um método de tratamento é baseada principalmente na concentração do metal e nos custos de instalação e operação. Dentre as principais técnicas de remoção de metais de efluentes, pode-se citar: biorremediação, osmose reversa, tratamento eletroquímico, coagulação, precipitação, filtração por membrana, troca iônica, processos oxidativos/reduativos avançados e adsorção (ABBAS *et al.*, 2016).

A adsorção é uma das técnicas mais atraentes e adequadas para a remoção de íons metálicos devido à sua simplicidade, baixo custo operacional e alta eficiência de remoção (AWUAL, 2019b). No entanto, o desempenho da adsorção está relacionado às características do adsorvente, como a presença de grupos funcionais responsáveis pela seletividade do adsorvente a um íon metálico alvo específico (AWUAL, 2019a). Entretanto, a aplicação da adsorção em muitas indústrias não é realizada devido ao alto custo dos adsorventes. Por outro lado, adsorventes de baixo custo, incluindo biossorventes, podem apresentar menores capacidades de adsorção e, em muitos casos, não podem ser reutilizados, tornando sua aplicação limitada (AWUAL, 2019b; WORCH, 2012). Recentemente, a preparação de novos adsorventes funcionalizados tem atraído muita atenção da comunidade científica para cumprir as propriedades desejadas como materiais promissores (SHAHAT *et al.*, 2015). Entre esses novos materiais, os adsorventes à base de óxido de metal têm chamado a atenção na remoção de íons metálicos tóxicos, incluindo óxidos de ferro, óxidos de alumínio e dióxido de titânio (BURKS *et al.*, 2013; GEBRU; DAS, 2017; HU *et al.*, 2019b; ÖNNBY *et al.*, 2012; PHAM *et al.*, 2020; RAHIMI BOURESTAN *et al.*, 2020; TANG *et al.*, 2019). Além disso, muitos desses óxidos metálicos também são aplicados como agentes fotocatalisadores na redução fotocatalítica de Cr(VI) (MARINHO *et al.*, 2016b, 2017; PAN *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020). No entanto, devido à formação de radicais hidroxila, a redução fotocatalítica de Cr(VI) é lenta na ausência de um agente sacrificante, como doadores orgânicos de elétrons, que podem ser irreversivelmente oxidar os radicais hidroxila gerados, minimizando o efeito de curto-circuito (HOFFMANN *et al.*, 1995; MEICHTRY *et al.*, 2011). Além disso, a aplicação de fotocatalisadores em suspensão em grande escala torna-se impraticável devido à dificuldade de separar os fotocatalisadores das águas residuárias tratadas. Alternativamente, o uso de

fotocatalisadores imobilizados permite a fácil separação das águas residuárias, bem como a sua reutilização. No entanto, o processo de fotocátalise não permite a remoção do Cr(III) gerado durante a redução do Cr(VI), tornando necessária, em muitos casos, a aplicação de um adsorvente para polir as águas residuárias. Além disso, outro campo crescente de pesquisa aplicada para melhorar as métricas econômicas e ambientais, minimizando a geração de resíduos e o consumo de energia durante o tratamento de águas residuárias, é a abordagem de intensificação de processos (SITTER; CHEN; GROSSMANN, 2019). Neste contexto, recentemente, alguns autores têm publicado estudos que combinam a adsorção e a redução fotocatalítica para a remoção de Cr(VI) de solução aquosa (OU *et al.*, 2020; XIAO *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2020). No entanto, existe uma lacuna nas publicações científicas que combinam propriedades de adsorção e redução fotocatalítica usando adsorventes de baixo custo, havendo oportunidade para o desenvolvimento de novos materiais capazes de usar o poder de redução dos fotocatalisadores e a capacidade de adsorção dos adsorventes de baixo custo para a remoção completa de cromo das águas residuárias por meio da intensificação do processo. Dentro deste contexto, este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de uma alternativa para o tratamento de águas residuárias contaminadas por cromo usando a intensificação de processos: processo de redução fotocatalítica acoplado ao processo de adsorção (OU *et al.*, 2020; XIAO *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2020).

Este trabalho se destina a contribuir tecnologicamente e cientificamente das seguintes formas:

- i. Contribuir para o avanço do estado da arte na área de remediação/descontaminação ambiental de efluentes contendo cromo;
- ii. Contribuir no estudo da remoção de Cr(VI) pelo acoplamento dos processos de redução fotocatalítica seguido de biossorção;
- iii. Desenvolver um novo adsorvente com capacidade fotocatalítica que poderá reduzir o Cr(VI) a Cr(III) ao mesmo tempo que adsorve o Cr(III);
- iv. Minimizar o efeito curto circuito de reoxidação de Cr(III) causado pelos radicais hidroxilas gerados na fotocátalise, através do aproveitamento da matéria orgânica liberada pela biomassa como agente sacrificante;
- v. Promover a integração de processos, redução fotocatalítica e adsorção, que levará a uma remoção mais eficiente dos metais tóxicos presentes em águas residuárias.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de remoção de cromo de efluentes aquosos, através da integração dos processos de redução fotocatalítica com adsorção, usando macroalgas tratadas como adsorvente.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- i. Tratar superficialmente as algas coletadas.
- ii. Caracterizar química, física e microestruturalmente as algas a serem usadas como biossorventes.
- iii. Estudar o potencial de redução de cromo pelas macroalgas brutas e tratadas.
- iv. Avaliar a capacidade de adsorção de cromo presente em soluções aquosas.
- v. Avaliar a influência de radiação UV no processo de redução de cromo, usando macroalgas tratadas.
- vi. Testar o aumento de escala para reator radial com iluminação interna.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo mostrará em subseções um conjunto de informações teóricas relacionadas à proposta desta dissertação.

3.1 METAIS TÓXICOS

Os átomos da família dos metais são classificados em três subclasses, tóxicos, preciosos e radionuclídeos, e suas propriedades individuais e concentração no meio ditam os efeitos nocivos ou benéficos para os sistemas vivos. Os metais tóxicos possuem massa atômica entre 63,5 e 200,6 g/mol e massa específica maiores que 5,0 g/cm³. (RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019)

Metais tóxicos como Pb, Hg, Sn, Cu, Mn e Cr são elementos que podem ser naturalmente encontrados na crosta terrestre na maioria das vezes na forma iônica, entretanto por não serem biodegradáveis, sua concentração tende a aumentar com as transformações e manufaturas industriais. Estes metais permeiam nos lençóis freáticos, depositam-se em plantas e no solo, podendo se acumular na cadeia alimentar, causando sérios problemas ao meio ambiente e a saúde humana (GHASEMI; HEYDARI; SILLANPÄÄ, 2019).

As propriedades físico-químicas dos metais tóxicos diferem entre si, e consequentemente seus efeitos nocivos à saúde humana; no entanto, dentre os efeitos causados pela contaminação destes metais, pode-se citar: complicações no sistema cardiovascular, respiratório, endócrino, imunológico, reprodutivo, entre outros (IBRAHIM; HASSAN; AZAB, 2016; YAHICO *et al.*, 2017a).

3.1.1 Cromo

O cromo é um elemento metálico que está classificado no quarto período do grupo 6 dos metais de transição, com número atômico 24 e massa molar de 51,996 g/mol, na sua forma elementar este é um sólido metálico duro e de cor acinzentada. Foi isolado pela primeira vez em 1798 pelo químico francês Louis Nicolas Vauquelin através do mineral crocoíta (PbCrO₄). O elemento cromo pode assumir valências de Cr²⁺ a Cr⁶⁺, no entanto os estados de valência estáveis que ocorrem naturalmente são Cr(III) e Cr(VI), a forma hexavalente de cromo é habitualmente encontrada ligada ao elemento oxigênio formando cromatos (CrO₄²⁻) e

dicromatos ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), já a forma trivalente de cromo é comumente encontrada em material orgânico, solo e meios aquáticos (SHANKER *et al.*, 2005).

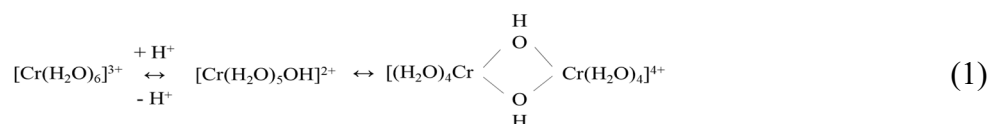
A ocorrência natural da espécie Cr(VI) na forma de cromatos e dicromatos é encontrada em minerais e no solo, podendo sua concentração variar entre 10 e 50 mg/Kg dependendo do material em que é encontrado (LILLI *et al.*, 2019).

O cromo é encontrado em todos os estados físicos, no ar, em corpos aquáticos e no solo. As concentrações de Cr em água doce regularmente estão entre 0,1 e 117 $\mu\text{g/L}$ e para água marinha esta faixa está em 0,2 a 50 $\mu\text{g/L}$, no ar a variação da concentração de cromo é amplamente variada, podendo ser encontrado na atmosfera em quantidade que variam de $5,0 \times 10^{-6}$ a $1,2 \times 10^{-3} \mu\text{g/m}^3$ (SHANKER *et al.*, 2005).

Embora ocorra a contaminação natural de cromo por lixiviação de minerais devido às intemperes e atividades geológicas, a atividade humana é a maior responsável pelo aumento da concentração de cromo em corpos hídricos, solo e atmosfera. O Cr tem uma ampla aplicação industrial, sendo utilizado na indústria de beneficiamento de couro, na fabricação de cerâmicas refratárias e de ferramentas de perfuração, na galvanização, na fundição de ligas de cromo, no tratamento de madeiras, em torres de refrigeração, em agentes de limpeza, em reagentes catalisadores e nas indústrias de pigmentos, mineração e têxtil (ATSDR, 2008).

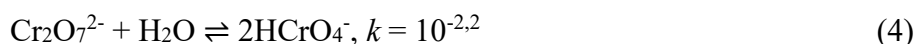
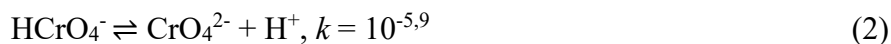
3.1.1.1 Química do cromo em solução aquosa

Em soluções aquosas com $\text{pH} < 4$ o Cr(III) está na forma do íon hexaaquo ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) no qual os íons hidroxilas são condensados formando dímeros através de interações de hidrogênio, fenômeno conhecido como “olation” e representado na Equação 1 (SAHA; ORVIG, 2010).

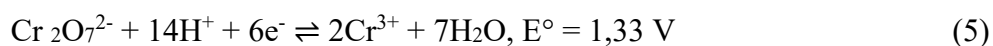


Já para soluções em valores de pH acima de 6 o Cr(VI) forma um íon complexo de geometria tetraédrica e coloração amarela, CrO_4^{2-} . Para valores de pH no intervalo de 2 e 6 a espécie HCrO_4^- está em equilíbrio com a espécie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, efeito conhecido como equilíbrio cromato-dicromato, já em pH menores que 1 a espécie principalmente encontrada é a H_2CrO_4 .

As Equações 2, 3 e 4, mostram os equilíbrios das espécies químicas de cromo em solução aquosa (SAHA; ORVIG, 2010).



Os dicromatos são oxidantes fortes em soluções ácidas. Na reação de redução o cromo hexavalente é reduzido a cromo trivalente passando pela espécie de Cr(V) como um intermediário pouco estável (SAHA; ORVIG, 2010). Já em soluções alcalinas o cromato tem poucas chances de redução e este fenômeno não acontece evidentemente pelos valores de E° destacados nas Equações 5 e 6.



3.1.1.2 Problemática da contaminação por Cr(VI)

As espécies iônicas estáveis, Cr(III) e Cr(VI) são consideradas tóxicas e potencialmente agentes mutagênicos, carcinogênicos e teratogênicos (HERNÁNDEZ-CARABALÍ *et al.*, 2019). Em concentrações muito baixas o Cr(III) é um metal fundamental para o metabolismo humano, presente no processo metabólico da glicose, lipídios, colesterol e proteínas (ZANG *et al.*, 2018). Das duas formas estáveis o Cr(VI) é o de maior mobilidade e mais solúvel, apresentando maior toxicidade quando comparado ao Cr(III), que é pouco absorvido pelas células. O Cr(VI) tem pouca interação com material particulado e coloidal da célula e ao ultrapassar a membrana celular o cromo hexavalente age como um forte agente oxidante, gerando espécies como o radical HO^\cdot , capazes de reagir com as bases da cadeia do DNA causando mutações (MARINHO *et al.*, 2017).

Pela resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA (2011), a concentração de cromo permitida para o descarte em corpos hídricos é de 0,1 mg/L para Cr(VI) e 1,0 mg/L para Cr(III). Diversas organizações ao redor do mundo determinam limites diários

de descarte de cromo total em corpos d'água abaixo de 50 mg/L (HU *et al.*, 2019a). Para atender a estes limites de descarte várias tecnologias para o tratamento de efluentes aquosos contaminados com cromo vem sendo desenvolvidas.

3.2 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS

A recuperação de águas residuárias contendo metais tóxicos ainda é um desafio tecnológico e econômico, já que estes não são removidos por tratamentos biológicos tradicionais. Diferentes técnicas de remoção de metais tóxicos presentes em efluentes já vem sendo empregadas atualmente na indústria, entre estas técnicas estão a precipitação química, flotação, coagulação, troca iônica, filtração por membranas, osmose reversa, remoção eletroquímica, processo de oxidativos/reduativos avançado (POA's) e adsorção (Figura 1). As vantagens e desvantagens de cada técnica estão apresentadas na Tabela 1 (BULGARIU; BULGARIU, 2018; JAAFARI; YAGHMAEIAN, 2019).

Figura 1 - Tecnologias de remoção de metais tóxicos presente em águas de descarte industrial.



Fonte: Adaptado de RANGABHASHIYAM e BALASUBRAMANIAN (2019).

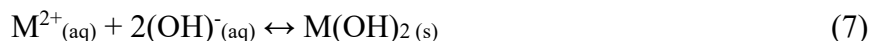
Tabela 1 - Comparação entre os métodos tradicionais utilizados na remoção de metais presentes em solução.

Método de tratamento	Vantagens	Desvantagens	Referencias
Coagulação/floculação	Boa relação custo-benefício	Uso adicional de insumos, operação mais complexa, geração de lodo.	DUAN <i>et al.</i> , (2010)
Filtração	Baixa demanda de espaço para instalação e alta eficiência	Alta demanda de energia, alto custo energético, manutenção de membranas	ZHANG <i>et al.</i> , (2009)
Troca iônica	Seletividade	Alto custo de operação e alto custo das resinas	O'CONNELL; BIRKINSHAW; O'DWYER, (2008)
POA	Remoção de íons metálicos e poluentes orgânicos simultaneamente	Elevado tempo de processo para remoção de metais e alto custo	REDDY <i>et al.</i> , (2016)
Eletroquímico	Baixa adição de insumos e obtenção de metais com pureza elevada	Alto custo de capital investido, necessidade de equipamentos mais complexos e alta demanda energia	TRAN; CHIU; LEU, (2017)
Adsorção	Baixo volume de lodo, possibilidade de utilização de adsorventes de baixo custo, flexibilidade no projeto e operação	Insumos químicos são necessários para a dessorção de metais	NAUSHAD <i>et al.</i> , (2017)

Fonte: Adaptado de CHENG *et al.*, (2019b)

A remoção de metais tóxicos por precipitação química acontece segundo a reação mostrada através da Equação 7, a reação se dá em pH entre 9-11 por adição de um reagente de

natureza alcalina, geralmente o hidróxido de cálcio, produzindo o hidróxido insolúvel do metal que se deseja remover, posteriormente os processos de sedimentação e filtração, para que finalmente a água livre do metal tóxico possa ser descartada (BARAKAT, 2011).



Segundo WAJIMA (2009), a técnica de precipitação química está entre as técnicas mais usadas no tratamento de águas residuárias contaminadas com metais devido as suas vantagens econômicas, facilidade de operação e implementação, entretanto apresenta a desvantagem da geração de uma grande quantidade de lama que necessita posteriormente de tratamento adicional.

A técnica de remoção de metais tóxicos por troca iônica é um método que se destaca pela sua seletividade, e baixa produção de lama. Nesta técnica os cátions do metal tóxico são retirados da solução por um mecanismo de troca de íons de mesma carga presente na superfície do trocador, que são liberados para o meio aquoso. Podem ser encontrados diversos tipos de materiais que podem atuar como trocadores iônicos, estes podem ser de natureza sintética, titanatos, poliestireno, divinilbenzeno, e naturais como zeólitas, vermiculita, polissacárido, proteína e materiais carbonosos de origem biológica. Comumente as resinas são utilizadas como trocadores iônicos, tendo um desempenho ótimo na remoção de metais tóxicos, porém um custo elevado (JOKAR *et al.*, 2019).

Para a aplicação da floculação e coagulação na remoção de metais pesados de efluentes é necessário a adição de um surfactante ao meio aquoso a ser tratado. A parte polar da molécula de surfactante é atraída pela carga do íon metálico ocorrendo a formação de complexo metal/surfactante que formam grandes aglomerados de partículas e que podem ser facilmente retirados do meio, sendo este o seu maior ponto positivo. A desvantagem do processo é a geração de lodo contaminado e a utilização de uma grande quantidade de reagentes químicos não recuperáveis. Na técnica de flotação o metal é retirado do efluente ao se borbulhar gás no interior do tanque e os íons metálicos são retidos na interface gás-líquido (RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019).

A técnica de remoção de metais pesados usando membranas tem se mostrado uma alternativa promissora de tratamento de efluentes líquidos. Diferentes tipos e composições de membranas que vão de filmes finos a materiais porosos, são acionadas por alta pressão em processos de nanofiltrações e osmose. Os principais fatores que deve-se considerar para a aplicação de membranas é o tamanho dos poros e sua distribuição, a carga da superfície da

membrana, afinidade em meio aquoso e a presença de grupos funcionais que promovem o sequestro dos metais que se deseja remover (ABDULLAH *et al.*, 2019). As vantagens do tratamento por membranas são a pouca geração de resíduos sólidos, o mínimo uso de reagentes químicos, o menor espaço para implantação da estação de tratamento e a seletividade de remoção de metais. Já as desvantagens ligadas a esta técnica são os custos iniciais elevados, a manutenção e operação (RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019).

Conforme ROSA; EGIDO e MÁRQUEZ (2017), o tratamento de efluentes aquosos por técnicas eletroquímicas é feita pela passagem de um baixo gradiente de corrente elétrica contínua por um par de eletrodos geralmente construídos de material inerte. Em resumo o processo acontece ao se aplicar uma diferença de potencial nos eletrodos, os íons incluindo os metálicos, presentes em solução aquosa migram com o campo elétrico nas direções do ânodo ou cátodo, conforme suas respectivas cargas, o resultado é a deposição destes nos eletrodos e o transporte para fora do meio aquoso (PEDERSEN, 2003). Os sistemas de remoção eletroquímica são vantajosos por conta de sua operação em condições de temperatura e pressão ambientes como também pela robustez e capacidade de ajuste das taxas de fluxo (TRAN; CHIU; LEU, 2017). Esta técnica é de fácil controle e a quantidade de lodo gerado é ínfima, tem uma remoção eficaz e uma boa performance em soluções diluídas (MOSIVAND; KAZEMINEZHAD; FATHABAD, 2019). As restrições deste processo são o alto custo de implantação e a alta demanda e custo com eletricidade (FU; WANG, 2011).

Processos oxidativos/reduativos avançados (POA), ou tecnologias oxidativas/reduativas avançadas, é o conjunto de processos e técnicas que em determinadas condições modificam contaminantes tóxicos em espécies com menor toxicidade (TÁVORA WEBER *et al.*, 2019). Estes processos envolvem alguns sistemas de reagentes, em que é incluído processos de degradação fotoquímica (UV/O₃, UV/H₂O₂), fotocatalise (TiO₂/UV, reações foto-Fenton) e processos oxidativos químicos (O₃, O₃/H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺). Nesta reação ocorre a produção de radicais HO[•] (Equação 8), que por ser uma forte espécie oxidativa e pouco seletivo reage com a maioria das moléculas orgânicas em solução. Os processos oxidativos/reduativos avançados são classificados em processos homogêneos e heterogêneos, os processos homogêneos se subdividem aos que usam uma fonte energética e os que não usam (Figura 2) (POYATOS *et al.*, 2010).

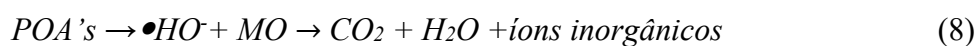
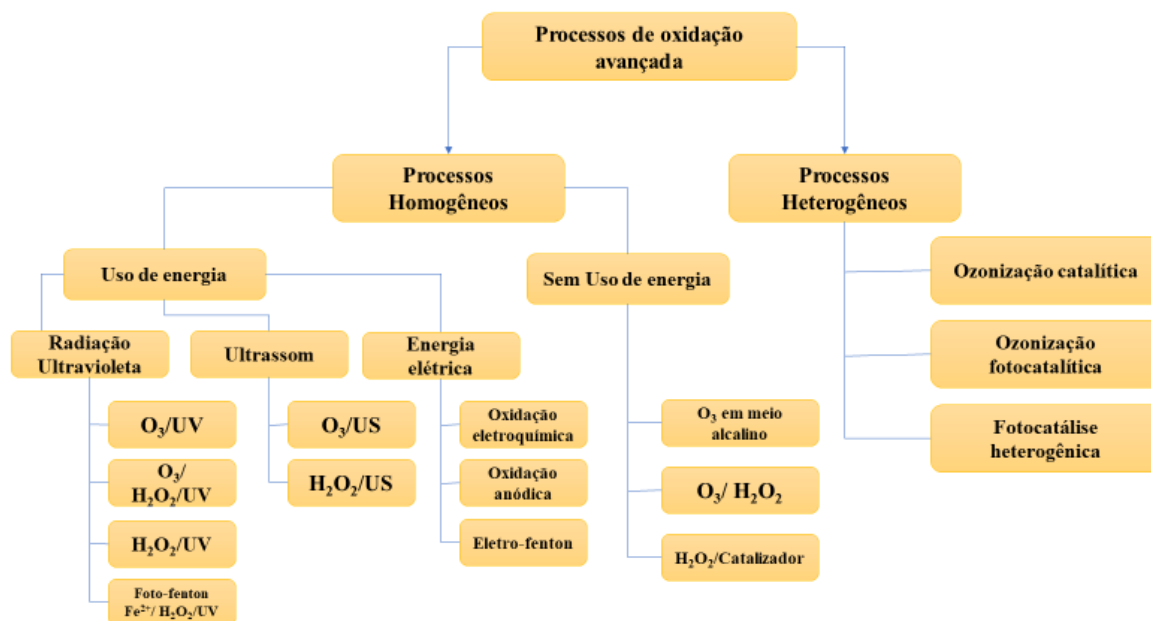


Figura 2 - Divisões e subdivisões dos processos de oxidativos avançados (POA's).



Fonte: Adaptado de (POYATOS *et al.*, 2010).

Segundo BURAKOV (2018), a técnica de adsorção é um processo reversível em que um soluto na fase líquida, o adsorbato, é depositado na superfície sólida de um determinado material adsorvente, sendo que as forças que atraem o adsorbato podem ser físicas (fisissorção) ou químicas (quimissorção). A fisissorção ocorre independente dos grupos funcionais do adsorvente; nela as moléculas do adsorbato e do adsorbato interagem por interações do tipo van der Waals, que são fracas e não formam ligações químicas (VOLESKY; HOLAN, 1995). Já a quimissorção ocorre por reações químicas (covalentes e iônicas) entre o adsorbato e o adsorvente, sendo que as ligações iônicas são consideradas mais fortes e seletivas e geralmente é irreversível (BURAKOV *et al.*, 2018). Esta técnica de remoção de metais tóxicos apresenta vantagens na flexibilidade em termos de projeto, fácil regeneração do material adsorvente (RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019), baixo custo e alta capacidade de remoção de íons metálicos mesmo em baixas concentrações (YAHICO *et al.*, 2017b).

3.2.1 Biossorção

Biossorção é proposta como uma técnica econômica e ambientalmente viável para ser aplicada na remoção de várias espécies metálicas presentes em soluções aquosas, a biossorção é definida como um tipo de adsorção na qual é utilizada uma matriz biológica viva ou morta como adsorvente (CECHINEL *et al.*, 2018). Entretanto, a remoção não é metabolicamente

controlada, mas é um processo passivo no qual o contaminante é adsorvido na superfície da biomassa (CECHINEL *et al.*, 2018). O mecanismo de sorção ocorre pela ligação do adsorbato aos grupos químicos funcionais presentes na superfície celular da biomassa através de fenômenos físico-químicos, tais como: troca iônica, complexação e quelação (RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019. GUPTA *et al.*, 2006).

Na literatura inúmeros autores apresentam diferentes materiais que podem ser utilizados como bioissorvente. Estes materiais podem ser derivados de três fontes: materiais quitinosos (casca de camarão, caranguejo, etc.), biomassa de microrganismos sem vida (bactérias, fungos e leveduras) e biomassa vegetal (algas, madeira, cascas de frutas, etc.) (APIRATIKUL; PAVASANT, 2008). A composição química destes materiais é de extrema importância para o seu desempenho como bioissorvente, sendo que os grupos hidróxidos, carboxílicos, sulfônicos e amina, facilitam a complexação do metal a superfície do bioissorvente (SHAKOOR *et al.*, 2019).

3.2.1.1 *Macroalgas usadas como bioissorvente*

As macroalgas vêm sendo usadas para remoção de metais tóxicos de soluções aquosas, uma vez que é abundantemente disponível, mostra alta eficiência, baixo custo, possibilidade de reutilização, grande área superficial e possibilidade de recuperação do metal removido (KESHTKAR *et al.*, 2019a).

Macroalgas ou algas marinhas é o termo que tradicionalmente se refere a grandes organismos multicelulares semelhantes às plantas que geralmente são encontradas em ambientes marinhos, águas próximas à costa. As algas podem ser classificadas em 10 divisões taxonômicas: *Cyanophyta*, *Prochlorophyta*, *Phaeophyta*, *Chlorophyta*, *Charophyta*, *Euglenophyta*, *Chrysophyta*, *Pyrrhophyta*, *Cryptomonad* e *Rhodophyta*. A grande maioria das macroalgas pertence a três divisões: algas marrons (*Phaeophyta*), algas vermelhas (*Rhodophyta*) e algas verdes (*Chlorophyta*). O mecanismo de bioissorção em algas é atribuído principalmente às propriedades da parede celular, onde a atração e a complexação eletrostática envolvendo grupos orgânicos presentes na superfície desses materiais tem um forte papel no processo de remoção de metais. Os pigmentos fotossintéticos, a química da parede celular e os polímeros de reserva sintetizados são as principais variáveis utilizadas para sua classificação e estão apresentados na Tabela 2 (SANTOS *et al.*, 2018).

Tabela 2 - Características das três principais divisões de grupos de macroalgas segundo SANTOS *et al.* (2018).

Alga	Pigmento	Polímeros armazenados	Composição da parede celular
Verde (<i>Chlorophyta</i>)	Clorofila a, b; α -, β - e γ -carotenos e várias xantofilas	Amido (amilose e amilopectina), óleo em alguns.	Celulose em muitos (β 1,4 glucopiranosídeo), glucósidos de hidroxil prolina; xilanas e mananas; ou parede ausente; calcificado (em alguns)
Marrom (<i>Phaeophyta</i>)	Clorofila a, c; β caroteno e outras Xantofilas	Laminaran (β -1,3 glucopiranosídeo, predominantemente); manitol	Celulose, ácido algínico e mucopolissacarídeos sulfatados (fucoidan)
Vermelha (<i>Rhodophyta</i>)	Clorofila a (d em alguns Florideo-phyceae); R e C-ficocianina; R- e B-fito-eritrina. α e β -caroteno e várias xantofilas	Amido floridiano (amilopectina)	Celulose, xilanas, classes de polissacarídeos sulfatados (galactanos) e alginatos em coral lináceas

Fonte: Adaptado de (SANTOS *et al.*, 2018).

Conforme mencionado anteriormente, a adsorção de metais em bioissorventes é associada à sua estrutura química, sendo que a presença de grupos ácidos é amplamente relacionada com a capacidade de remoção de metais. Por este motivo a adsorção é menos eficiente para as algas vermelhas e verdes, que possuem muitos grupos xilanos, mananos e galactanos. Diferentemente, as algas marrons apresentam grande quantidade de ácidos carboxílicos e sulfônicos, apresentando assim maior afinidade pelos metais (PARK *et al.*, 2019).

Em uma abordagem química CHENG *et al.* (2019), mostraram que na bioissorção, a parede celular da macroalga funciona como uma primeira barreira para o metal e é a fase determinante do mecanismo de adsorção. Os autores mencionam ainda que uma parede celular típica de uma alga é constituída por um esqueleto de celulose na forma de xilanas ou mananas, incorporado de uma fase amorfa composta por alginato, ácido alginico, galactanos e sulfatados. Estes polissacáridos possuem grupos funcionais que contribuem para a capacidade de adsorção, sendo eles: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{HPO}_4^{2-}$, SO_4^{2-} , $-\text{RCOO}^-$, $\text{R}_2\text{OSO}^{3-}$, $-\text{NH}_2$ e $-\text{SH}$.

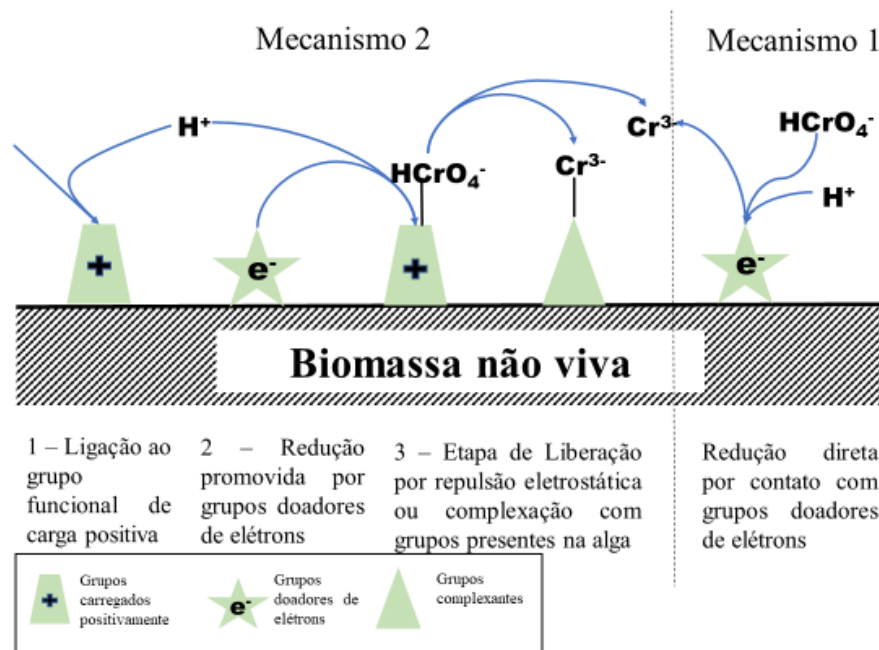
3.2.1.2 Mecanismo de bioissorção de cromo

São encontrados na literatura quatro modelos que descrevem a bioissorção de cromo por algas marinhas, estes mecanismos são: adsorção aniônica, redução acoplada a adsorção, adsorção aniônica e catiônica, e redução seguida por adsorção aniônica e catiônica.

Na adsorção aniônica as espécies de cromo carregadas negativamente (cromatos e dicromatos) são atraídas eletrostaticamente, e se ligam aos grupos funcionais carregados positivamente presentes na alga. O mecanismo de adsorção aniônica é fortemente influenciado pelo pH da solução, já que em valores de pH ácidos a adsorção de cromo é favorável e desfavorável em situações de pH alcalino. Em baixos valores de pH ocorre a protonação de grupos ácidos e conseqüentemente ocorre a atração das espécies CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, estes grupos quando desprotonados estão negativamente carregados, ocorrendo a repulsão dos íons de cromo (SHARMA *et al.*, 2008).

No mecanismo de redução acoplada a adsorção, em meio ácido, o Cr(VI) é reduzido a Cr(III), pelos grupos doadores de elétrons presentes na biomassa, que então complexa com a biomassa, sendo assim adsorvido. Sendo que o Cr(VI) que não é reduzido, também não permanece livre (Figura 3) (PARK *et al.*, 2008).

Figura 3 - Mecanismos proposto para redução e adsorção do Cr(VI) em biomassa não viva.



Fonte: Adaptado de (SAHA; ORVIG, 2010)

Na adsorção aniônica e catiônica é proposto que o Cr(VI) seja reduzido a Cr(III) e ambas as espécies sejam então adsorvidas na superfície do biomaterial (SAHA; ORVIG, 2010).

O mecanismo de redução e adsorção aniônica ocorre apenas para a espécie de Cr(VI), o Cr(VI) é reduzido a Cr(III) através dos grupos doadores de elétrons da superfície da alga, ficando o Cr(VI) adsorvido na superfície enquanto o Cr(III) permanece livre (SAHA; ORVIG, 2010).

3.2.2 Fotocatálise

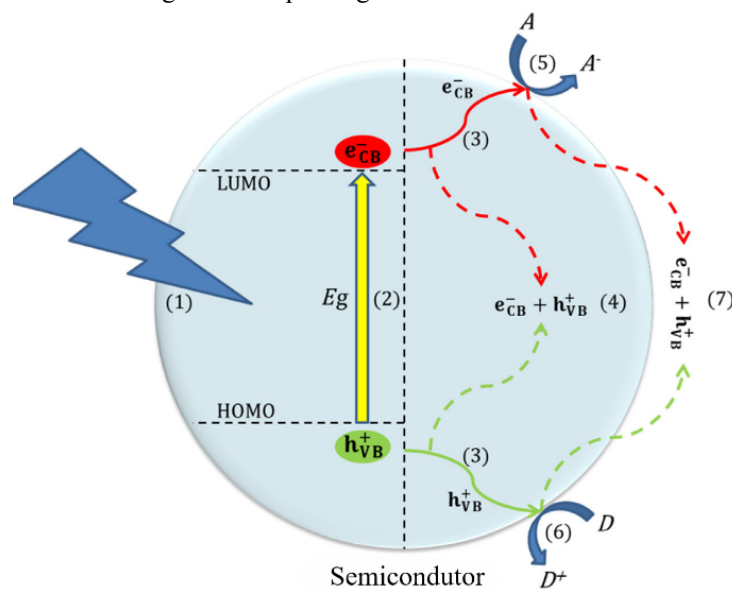
A fotocatálise é uma técnica relativamente recente, teve seu advento no século XX, ao se verificar a separação fotoindutiva da água em eletrodos semicondutores de TiO_2 (KEBIR *et al.*, 2015).

Os processos fotocatalisados podem ser classificados de acordo com a forma que o catalisador se encontra no meio do processo, a fotocatálise onde o catalisador está na forma sólida classifica-se como fotocatálise heterogênea, no entanto os demais processos chamam-se fotocatálise homogênea (KUNZ *et al.*, 2002)

Define-se fotocatálise por uma reação fotoconduzida e acelerada por um catalisador, a maneira com que o catalisador é ativado é o que difere uma catálise convencional de uma fotocatálise. O conceito fundamental é dado pela excitação fotônica de um semicondutor por

uma fonte radiante, com uma energia de *bandgap* (E_g) igual ou maior que o orbital molecular ocupado mais energético (HOMO), e o orbital molecular de menor energia não ocupado (LUMO). A Figura 4 mostra um esquema genérico do processo fotocatalítico, este processo leva à promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) e formam o par elétron/lacuna (e_{cb}^-/h_{vb}^+), que ao recombinar-se, iniciam a reação de oxidação/redução das substâncias adsorvidas. As lacunas geradas podem promover a oxidação dos substratos orgânicos e os elétrons presentes na banda de condução podem promover a redução de espécies eletrolíticas adsorvidas (SALGADO; CARDEAL; VALENTINI, 2019).

Figura 4 - Esquema genérico da fotocatalise.



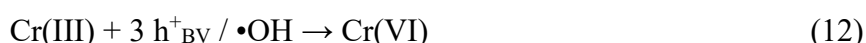
Fonte: Adaptado de SALGADO (2019).

A remoção fotocatalítica de íons metálicos pode ocorrer de três formas (LITTER, 1999): Redução direta por elétrons fotogerados, redução indireta por intermediários gerados pela oxidação de compostos orgânicos e redução oxidativa de metais. A redução fotocatalítica do Cr(VI) ocorre pelas vias mecanísticas de redução direta e redução indireta. Na redução direta Equação (9), o potencial redox do metal deve ser mais positivo que a banda de condução.



A redução anódica conjugada ocorre pela oxidação da água pela lacuna da banda de valência (Equação (10)), iniciada na Equação (11), por ser muito lenta, ocorre a reoxidação da espécie metálica (Equação (12)), ocasionando um curto-circuito também provocado pelos

radicais $\bullet\text{OH}$ formados pela oxidação da água, Para evitar essa reoxidação, é adicionado ao processo agentes sacrificantes orgânicos que servem como doadores de elétrons. Estes compostos orgânicos são oxidados pela h^+ da BV ou por radicais $\bullet\text{OH}$ por reações irreversíveis, reduzindo assim a taxa de recombinação e otimizando o processo (MEICHTRY *et al.*, 2011; SOARES *et al.*, 2015).



O nível redox dos pares metálicos relacionados e as bandas de condução e banda de valência, são parâmetros termodinâmicos importantes e determinantes do processo fotocatalítico de redução ou oxidação de metais. Um acceptor de elétrons A pode ser reduzido por um elétron da banda de condução se seu potencial redox for mais positivo, e um doador de elétrons D pode ser oxidado pelas lacunas da banda de valência se seu potencial redox for mais negativo como é mostrado na Equação 13 e 14 (HOFFMANN *et al.*, 1995).



3.2.2.1 Fotocatalisadores

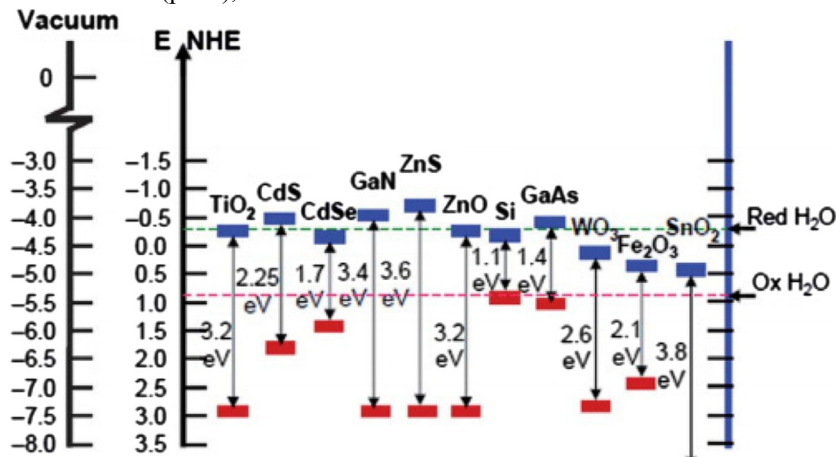
Na fotocatalise heterogênea são usados materiais sólidos que tendem a promover reações na presença de luz, não sendo consumidos durante a reação. Um fotocatalisador ideal deve ter as seguintes propriedades; ser fotoativo, excitável com radiação UV ou visível, quimicamente e biologicamente inerte, não tóxico e de baixo custo.

Os semicondutores possuem uma série de níveis de energia associada as ligações covalentes entre os átomos da rede cristalina, a banda de valência (BV) e a banda de maior energia que associada a condução eletrônica na rede cristalina chama-se banda de condução (BC).

Estes materiais possuem uma combinação de estrutura eletrônica, propriedades de ativação por luz, mecanismos de transporte de cargas, entre outras particularidades que os toram

elegíveis como fotocatalisadores, a Figura 5 mostra a banda de energia e potencial redox de alguns semicondutores SALGADO; CARDEAL e VALENTINI, (2019).

Figura 5 - Energia de *bandgap* e potencial redox, utilizando o eletrodo de hidrogênio normal (NHE) como referência (pH 7), de vários semicondutores utilizados em fotocatalise.



Fonte: SALGADO (2019).

3.2.2.2 Radiação Ultravioleta

A radiação ultravioleta (UV) corresponde à região do espectro eletromagnético entre 400 a 100 nm. As lâmpadas classificam-se em UV-A (400 -315 nm), UV-B (315-280 nm) e UV-C (280-100 nm). Entre as muitas opções, a lâmpada de luz negra é muito utilizada quando há necessidade de emissões próximas de 380 nm (excitação do TiO_2) e casos em que se deve produzir pouco aquecimento da solução que se pretende irradiar.

Radiação UV é a de menor comprimento de onda do espectro visível, e consequentemente, mais energética, ou seja, a mais propensa a induzir reações fotoquímicas. (NUNES, 2011).

3.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

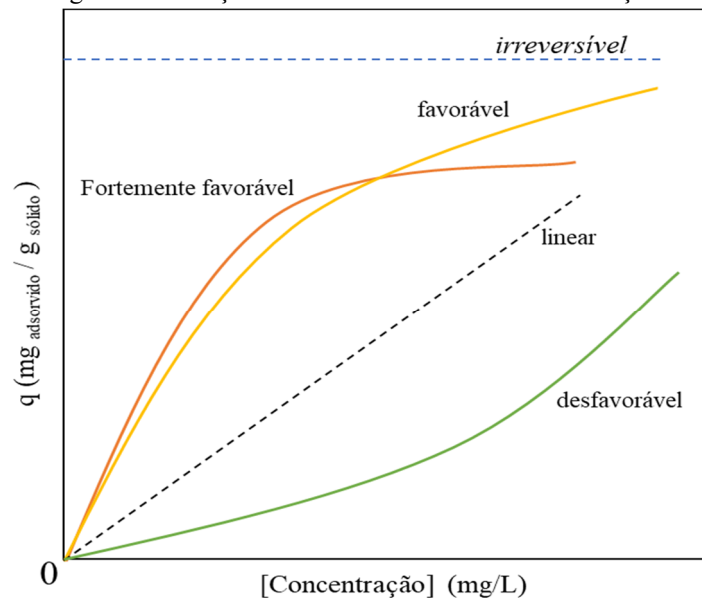
As isotermas de adsorção são obtidas comumente a partir de medidas experimentais em que um adsorbato é mantido em contato com o adsorvente por um longo período de tempo até que o equilíbrio seja atingido. Os dados de uma isoterma de adsorção são tomados ao longo de um intervalo de concentração de soluto ou de adsorvente, a uma temperatura constante. Através desses dados é gerado uma curva de equilíbrio, onde é possível identificar a quantidade de

soluto (adsorbato) que foi adsorvido no sólido (adsorvente) até o ponto em que não há mais variação da concentração (estado de equilíbrio) (POURSAEIDESFAHANI *et al.*, 2019).

Uma isoterma de adsorção expressa as propriedades da superfície do adsorvente, a sua afinidade e também são usadas como base na comparação das capacidades adsorptivas (THI *et al.*, 2016).

Uma isoterma pode ser apresentada de diferentes formas, as mais comuns são apresentadas na Figura 6, e cada forma de curva irá apresentar características distintas que são apresentadas na Tabela 3.

Figura 6 - Variações das curvas de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de MCCABE (1985).

Tabela 3 - Característica de cada tipo de isoterma de adsorção.

Tipo de isoterma	Característica
Irreversível	Elevada afinidade do adsorbato pelo adsorvente. A quantidade adsorvida é independente da concentração. Adsorvente com superfície muito homogênea, geralmente ocorre em soluções dilutas. A isoterma linear quando sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido.
Linear	Adsorvente com características adequadas para adsorção. As quantidades extraídas são relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentrações. A superfície do adsorvente é heterogênea, o que reduz a capacidade de remoção do adsorbato. Altas concentrações de fluido são necessárias para baixas concentrações adsorvidas.
Favorável	
Desfavorável	

Fonte: Adaptado de CECHINEL (2013).

Para descrever matematicamente uma isoterma de adsorção muitos modelos foram desenvolvidos, chegando a diversas equações que descrevem o processo. Os modelos mais comumente utilizados são o modelo de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, BET e Redlich-Peterson.

3.3.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir foi originalmente desenvolvido para a representação da quimissorção em distintos sítios adsorptivos. O modelo baseia-se nas seguintes hipóteses básicas:

- i. As moléculas são devidamente adsorvidas em números fixos de sítios com localizações definidas.

- ii. O sítio poderá adsorver apenas uma molécula de adsorbato.
- iii. Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- iv. Não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas e os sítios vizinhos.

O modelo de Langmuir é representado pela Equação 15 em que q_e é a quantidade de adsorbato adsorvido em equilíbrio (mg/g); C_e é a concentração do adsorbato na solução no equilíbrio; k_L representa a constante de Langmuir para o equilíbrio de adsorção e q_{max} representa a capacidade máxima de adsorção.

$$q_e = \frac{k_L \cdot C_e \cdot q_{max}}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (15)$$

Por se tratar de um modelo teórico o modelo de isoterma de Langmuir apresenta falhas em alguns aspectos, como, o modelo não leva em consideração a adsorção em multicamadas ou envolvendo ligações iônicas e covalentes (CECHINEL, 2013).

3.3.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é comumente utilizado para descrever as características de adsorventes com superfícies heterogêneas (KESHTKAR *et al.*, 2019b). A derivada empírica do modelo de Freundlich é mostrada na equação 16.

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (16)$$

Onde k_f é a constante de Freundlich para a capacidade do adsorvente e n é a constante de Freundlich para a intensidade da adsorção. O expoente $1/n$ indica que se a isoterma é favorável ou não. Quanto mais próximo de 1 for o valor de $1/n$, mais favorável será a adsorção. Este modelo apresenta falha ao não prever quando q_e tende a zero.

3.3.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich

A isoterma de Langmuir-Freundlich, (Equação 17) também conhecida como equação de Sip, é uma expressão de isotérmica versátil que pode simular os comportamentos de Langmuir e Freundlich (JEPPU; CLEMENT, 2012). O modelo cinético de Langmuir –

Freundlich, é uma escolha lógica para descrever a cinética de adsorção, pois considera alguns conceitos básicos de adsorção (como o modelo de Langmuir) e também heterogeneidade na adsorção. O principal problema no modelo cinético de Langmuir – Freundlich é a complexidade de sua solução analítica (AZIZIAN; HAERIFAR; BASIRI-PARSA, 2007).

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e^n}{1 + b C_e^n} \quad (17)$$

Onde q_e é a quantidade de adsorvida (mg/g), q_{max} representa a capacidade de adsorção máxima do sistema (mg de adsorbato/g de adsorvente), b é a medida do número total de locais de ligação disponível por grama de adsorvente, C_e é a concentração de fase aquosa em equilíbrio (mg/L) e n é o índice de heterogeneidade.

3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção possibilita avaliar a taxa de remoção do soluto pelo adsorvente. Durante a cinética são obtidos indicativos do mecanismo envolvido. O transporte do adsorbato segue alguns passos que são, a difusão externa do substrato no solvente, o transporte através da camada limite (do adsorvente), a transferência dos íons através dos poros para as partes internas do adsorvente, o sequestro dos íons pelos sítios ativos e pôr fim a sorção e dessorção do substrato (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

A velocidade de adsorção pode ser alterada pelo controle de uma ou mais etapas. O comportamento difusivo do adsorbato se divide em duas etapas, a primeira etapa é a rápida e é a difusão pela camada limite e em seguida ocorre a difusão do soluto através dos poros do adsorvente, esta segunda etapa ocorre mais vagorosamente devido à resistência interna difusiva (SEADER; ROPER; HENLEY, 2011).

Os modelos matemáticos para sistemas dinâmicos descrevem a taxa de adsorção de um soluto, tal taxa controla o tempo em que o adsorbato ocupa os sítios do adsorvente na interface solido-líquido ou sólido-gás. Em reações heterogêneas, por exemplo, o mecanismo deve considerar a fase sólida e o movimento da fase fluida (gasosa ou líquida) em relação à fase sólida na equação da taxa. Isto faz com que as leis de velocidade de reação de primeira e segunda ordem não se adequem aos dados experimentais. Entretanto, os modelos passam por adaptações permitindo aproximações aos processos de adsorção em sólidos. Uma cinética de

adsorção, em muitos casos, pode ser descrita pelo modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren ou pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e a equação de Elovich.

3.4.1 Pseudo-primeira ordem

A equação para cinéticas de pseudo-primeira ordem introduzida inicialmente por LAGERGREN, (1898), para sistemas sólido-líquido com base na capacidade sólida, é comumente expressa pela Equação 18 (SIMONIN, 2016).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (18)$$

Em que q_t representa o valor em mg/g de íons metálicos adsorvidos em relação ao tempo decorrido e k_1 é a constante do modelo de pseudo-primeira ordem (1/min).

Ao integrar a Equação 18 nos intervalos $t = 0$ até $t = t$ e $q_t = 0$ até $q_t = q_t$ e reorganizando a equação, tem-se a equação de pseudo-primeira ordem na sua forma linearizada, Equação 19.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_1) - \frac{k_1 \cdot t}{2,303} \quad (19)$$

Onde q_1 é igual a quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio cinético (mg/g) e t é o tempo (min). Os valores da constante cinética de pseudo-primeira ordem, k_1 e q_1 são obtidos através da curva $\log(q_e - q_t)$ em função do tempo t (SIMONIN, 2016).

3.4.2 Pseudo-segunda ordem

Em geral, a equação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren ajusta-se aos primeiros 30 minutos do processo de adsorção, no entanto não se adequa a toda cinética. Para um modelo cinético abrangente que seja adequado para todo o processo em todas as faixas de tempo, temos o modelo de pseudo-segunda ordem, Equação 20:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (20)$$

Em que k_2 é a constante do modelo de pseudo-segunda ordem (g/mg.min), e ao integrar a Equação 19 nos limites $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ obtém-se a equação de pseudo-segunda ordem de forma linearizada (Equação 21).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot (q_2)^2} + \frac{t}{q_2} \quad (21)$$

Em que, q_2 (mg/g) representa a quantidade e íons adsorvidos no equilíbrio de pseudo-segunda ordem. Os termos k_2 e q_e podem ser determinados através dos coeficiente angular e coeficiente linear respectivamente da curva t/q_t em função do tempo t (SAHMOUNE, 2018).

3.4.3 Difusão intrapartícula

Alguns mecanismos de adsorção não podem ser descritos pelos modelos descritos anteriormente, para estes casos pode-se aplicar o modelo de difusão intrapartícula (KANNAN; SUNDARAM, 2001). Neste caso a difusão na partícula é o fator determinante na velocidade de adsorção e o adsorbato é removido pela variação da raiz quadrada do tempo (Equação 22).

$$q_t = k_p t^{0,5} \quad (22)$$

onde k_p é a constante da taxa de difusão (mg/g.min^{1/2}) (BERTOLINI; FUNGARO, 2011).

3.4.4 Equação de Elovich

A equação de Elovich é um modelo de ajuste cinético apresentado em 1939 e satisfaz os processos de adsorção química, este modelo se adequa aos sistemas com superfícies heterogêneas (WU; TSENG; JUANG, 2009), é baseado no princípio cinético que assume que os sítios de adsorção aumentam exponencialmente com a adsorção, resultando na adsorção em multicamada, e equação de Elovich é expressa pela Equação 23 (AHAMAD *et al.*, 2018).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (1 + \alpha \beta t) \quad (23)$$

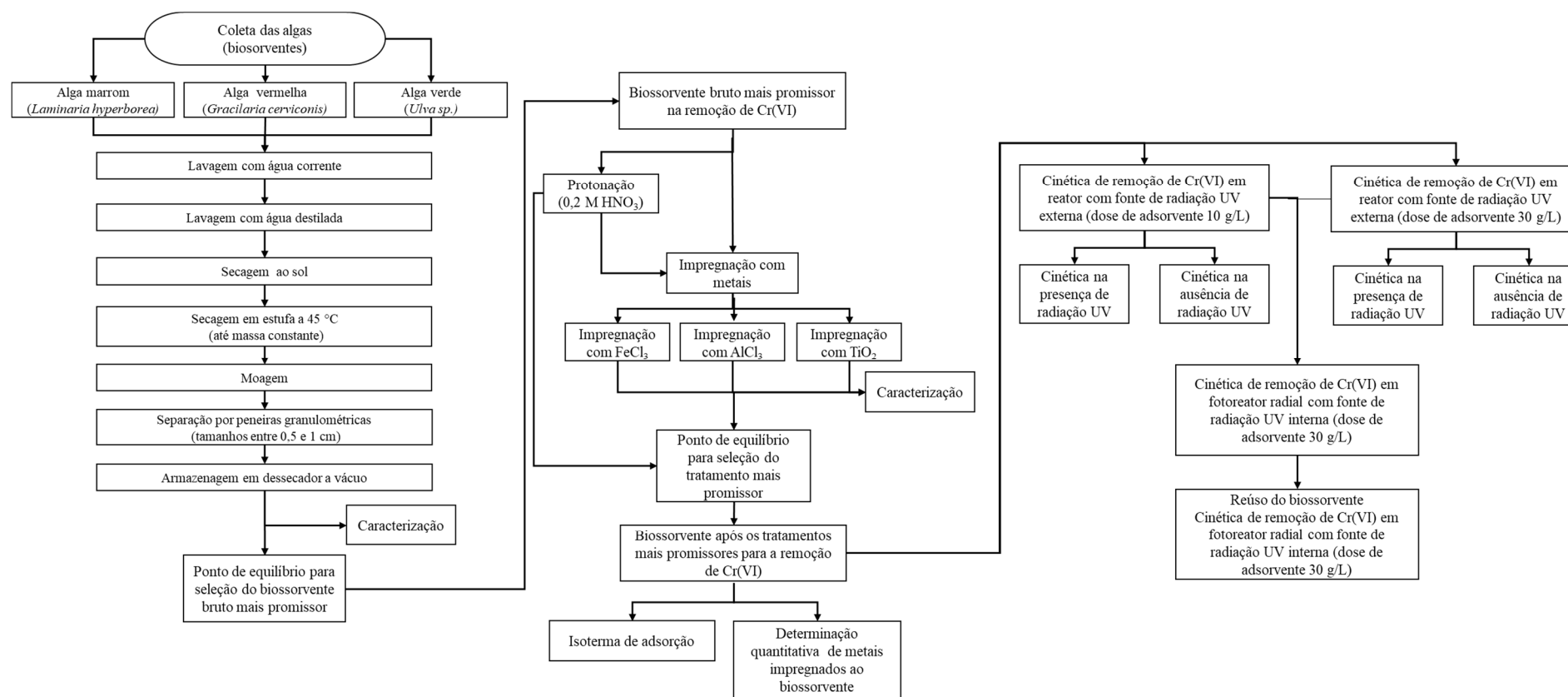
Sendo β a constante de desorção (g/mg) e α é descrita como e taxa inicial de adsorção (g/mg min) (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentado os materiais, reagentes e equipamentos, assim como os procedimentos utilizados para obtenção dos resultados adquiridos durante a execução deste trabalho de dissertação.

A Figura 7 mostra um fluxograma das etapas seguidas durante o procedimento experimental; o detalhamento do processo utilizado de redução fotocatalítica combinado com adsorção é descrito nos subtítulos. Todos os experimentos foram realizados usando a estrutura do Laboratório de Transferência de Massa e Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos LABSIN/LABMASSA, localizados no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Figura 7 – Fluxograma das etapas e métodos seguidos durante os procedimentos experimentais.



Fonte: O autor

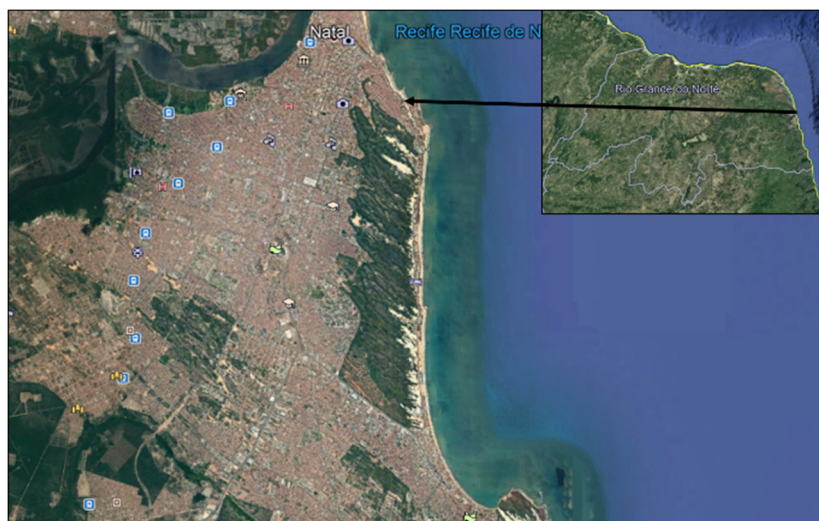
4.1 COLETA E PREPARO DOS BIOSSORVENTES

As algas utilizadas como biossorventes neste trabalho são espécies de origem marinha encontradas em praias do litoral português e brasileiro, pertencentes a três filos diferentes e por consequência apresentando entre si características distintas. A alga marrom *Laminaria hyperborea* foi coletada no mês de setembro do ano de 2013 em Viana do Castelo, litoral norte de Portugal (Figura 7 (a)), e foi doada pelo LSRE-Laboratório de Processos de Separação e Reação, Laboratório Associado LSRE/LCM, localizado no Departamento de Engenharia Química, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, em Portugal. A alga vermelha *Gracilaria cervicornis* foi coletada em Natal, no litoral nordeste do Brasil (Figura 7 (b)), e já constava no acervo de materiais do LabMASSA, e não há registro da data de coleta. Já a alga verde *Ulva sp.* foi coletada da laguna de Imaruí na região do complexo lagunar sul na cidade de Imaruí ao sul do estado de Santa Catarina no mês de dezembro de 2017 (Figura 7 (c)).

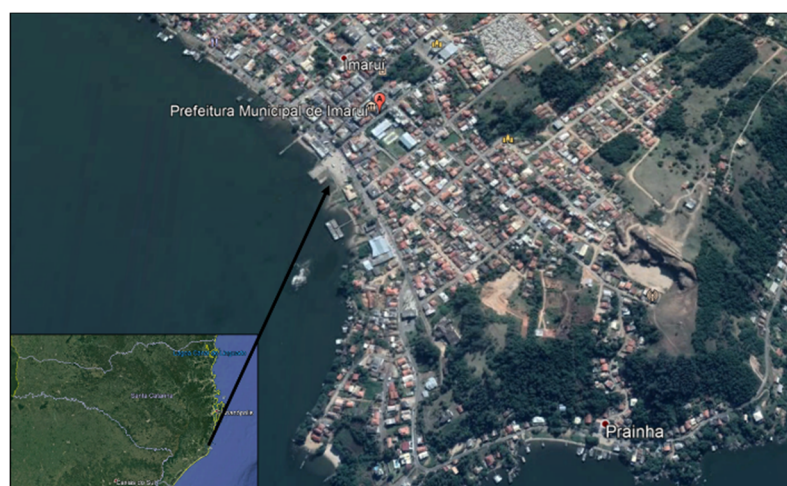
Figura 8 - Localização geográfica do local de colheita das algas: (a) alga marrom *L. hyperborea* ($41^{\circ}41'49''\text{N}$, $8^{\circ}51'06''\text{O}$), (b) alga vermelha *G. cervicornis* ($5^{\circ}47'34''\text{S}$, $35^{\circ}10'59''\text{O}$) e (c) alga verde *Ulva sp.* ($28^{\circ}21'05''\text{S}$, $48^{\circ}49'61''\text{O}$).



(a)



(b)

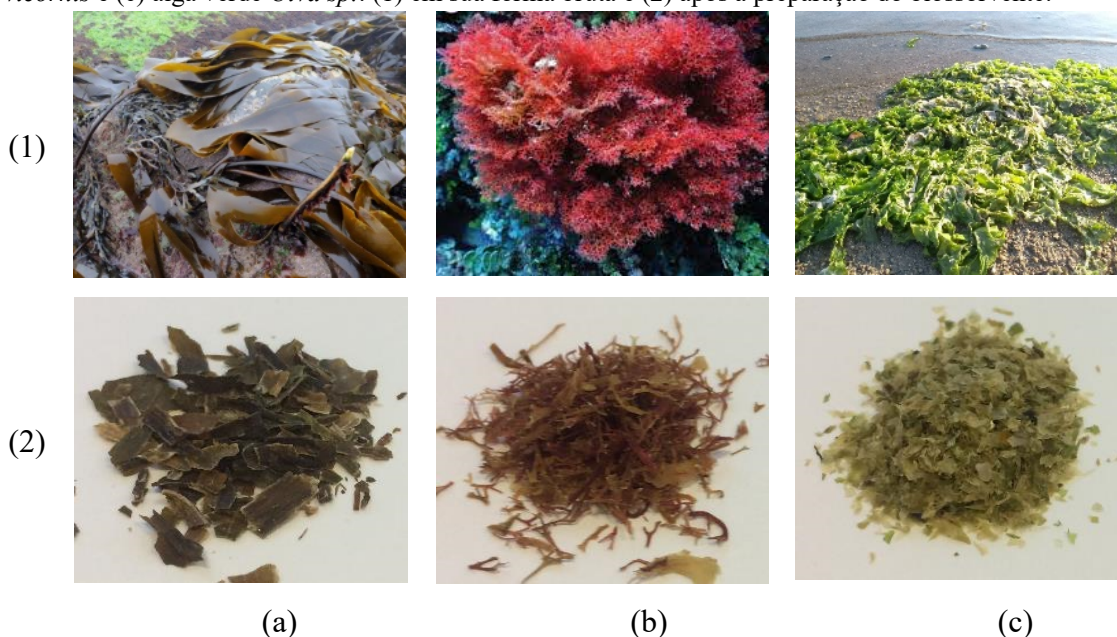


(c)

Fonte: GOOGLE EART-MAPAS. <http://maps.google.com> consulta realizada em 03/03/2019.

Após a coleta, a biomassa bruta (Figura 9 (1)) foi lavada com água corrente e depois com água destilada para remover areia e excesso de sais. Posteriormente, foi seca ao sol e em estufa a 45 °C até obterem massa constante. Em seguida, a biomassa seca foi triturada e suas partículas foram separadas por peneiras granulométricas a fim de obter partículas (placas finas) com comprimento entre 0,5 e 1 cm (Figura 9 (2)). Finalmente as algas foram armazenadas em dessecador a vácuo usando sílica gel como agente dessecante até o uso (biomassa bruta).

Figura 9 - Fotografias das três algas utilizadas neste estudo: (a) alga marrom *L. hyperborea*, (b) alga vermelha *G. cervicornis* e (c) alga verde *Ulva sp.*: (1) em sua forma bruta e (2) após a preparação do biossorbente.



Fonte: O autor.

4.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES E DO MATERIAL UTILIZADO

Todos os materiais utilizados neste trabalho (béqueres, tubos falcon, seringas, balões, materiais de polietileno, etc.) foram preparados para uso seguindo o seguinte procedimento: primeiramente os materiais foram enxaguados com água corrente seguindo por imersão em solução de HNO_3 20 % por 24 h, enxaguados com água destilada e secos. Já os materiais usados para o preparo das soluções padrão utilizadas na análise de Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) seguiram o seguinte procedimento: primeiramente os materiais foram enxaguados com água destilada, imersos em solução de HNO_3 20% por 24 h, lavados com água ultrapura e secos.

A solução de Cr(VI) foi preparada pela dissolução do sal de K_2CrO_4 (99,5%) em água destilada, ajustou-se o pH para o valor desejado com adição de NaOH e HCl 0,1 M. Nos tratamentos das algas foram usados uma solução de HNO_3 0,2 M para a protonação, também FeCl_3 0,1 M, AlCl_3 0,1 M e uma suspensão de TiO_2 2% no tratamento com metais. As concentrações de Cr(VI) foram determinadas por métodos colorimétricos usando uma solução de 1,5-difenilcarbazida (98%). A determinação colorimétrica da concentração de titânio usou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (98%), diluído em H_2SO_4 (97%) concentrado.

4.3 ENSAIOS PRELIMINARES

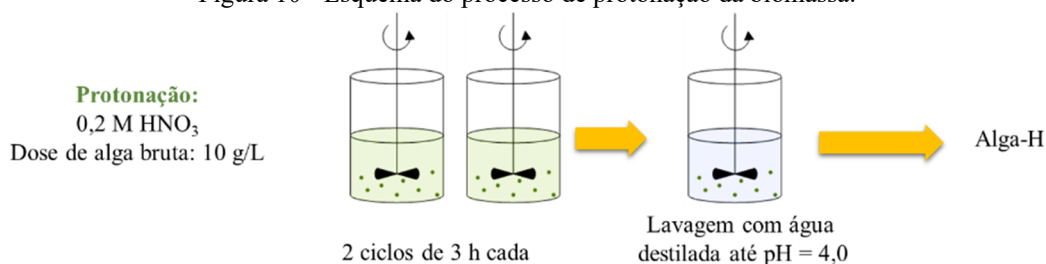
Foi realizado um ensaio preliminar com o objetivo de selecionar o bioissorvente mais promissor na remoção de cromo, entre as três espécies recolhidas. A seleção foi feita por meio de um ponto de equilíbrio em batelada, em que se usou uma dose de adsorvente de 4 g/L. Em frascos erlenmeyer de 125 mL, foi adicionado 50 mL de solução com concentração de 40 mg/L de Cr(VI) e 0,2 g de alga, o frasco tampado foi mantido em agitação orbital com velocidade de 150 rpm e temperatura de 25 °C, por 16 h. Após este período a solução foi recolhida e filtrada em membrana de acetato de celulose 0,45 µm, as amostras filtradas foram analisadas por espectrometria de absorção atômica de chama (AAS) e método colorimétrico para determinação do cromo total e Cr(VI), respectivamente.

4.4 TRATAMENTO DOS BIOSSORVENTES

Com intuito de melhorar a capacidade de remoção de cromo, o bioissorvente com maior capacidade de adsorção, determinada pelos ensaios preliminares (ponto de equilíbrio em batelada) foi submetido à protonação e ao tratamento com os metais FeCl₃, AlCl₃ e TiO₂ (JIANG *et al.*, 2019), com a finalidade de impregnar a superfície da alga com metais com poder fotocatalítico estudado pelo grupo de pesquisa e publicado por MARINHO *et al.*(2016), MARINHO *et al.* (2017).

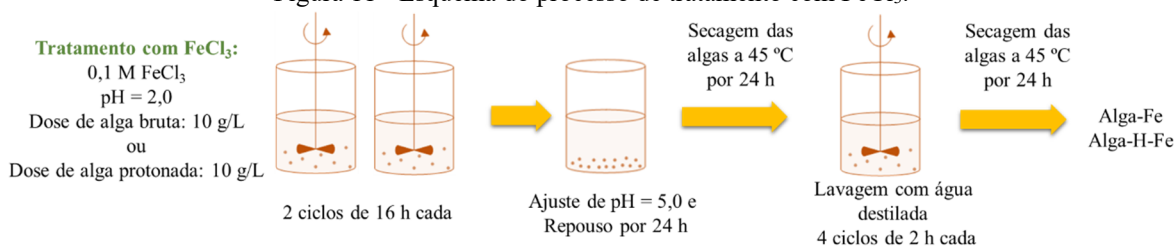
A protonação da biomassa foi feita através da adaptação dos métodos descritos em DITTERT *et al.* (2012a) e UNGUREANU *et al.* (2015), em que 10 g/L de alga bruta foram imersos em solução de HNO₃ 0,2 M, sob agitação lenta utilizando um agitador mecânico com pás de teflon, durante 2 ciclos consecutivos de 3 h. Após cada ciclo, a solução foi substituída por uma nova (Figura 10). Em seguida, o biomaterial foi recuperado e lavado com água destilada por vários ciclos de lavagem consecutivos até a solução atingir o pH = 4,0. Ao final desse processo o bioissorvente foi seco em estufa com temperatura de 45 °C até atingir massa constante e armazenado em dessecador a vácuo.

Figura 10 - Esquema do processo de protonação da biomassa.



Fonte: O autor.

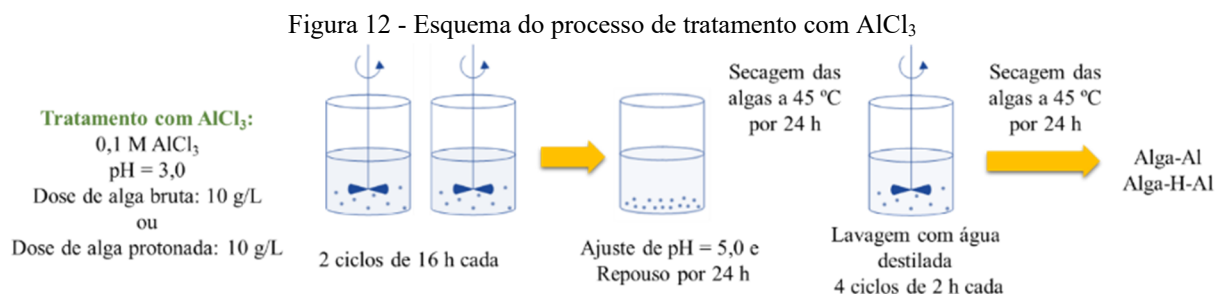
Os tratamentos com AlCl₃, FeCl₃ e TiO₂ foram realizados tanto para a alga bruta quanto para a alga previamente protonada. Para o tratamento da biomassa com FeCl₃, 10 g/L de alga bruta ou protonada foram imersos em solução 0,1 M de FeCl₃ a pH = 2,0 com agitação de 120 rpm por 16 h formando um ciclo, em seguida a alga foi filtrada e a solução de FeCl₃ substituída dando início a mais um ciclo de 16 h. Com o término do segundo ciclo o ferro foi precipitado elevando o pH da solução para 5,0 (NaOH 0,1 M) e a solução permaneceu em repouso por 24 h. Posteriormente as partículas de alga revestidas com ferro foram filtradas da solução e secas em estufa a 45 °C até atingirem massa constante, então foram lavadas com água destilada em 4 ciclos consecutivos de 2 h cada, secas novamente em estufa a 45 °C até atingirem massa constante e armazenadas em dessecador a vácuo (Figura 11).

Figura 11 - Esquema do processo de tratamento com FeCl₃.

Fonte: O autor

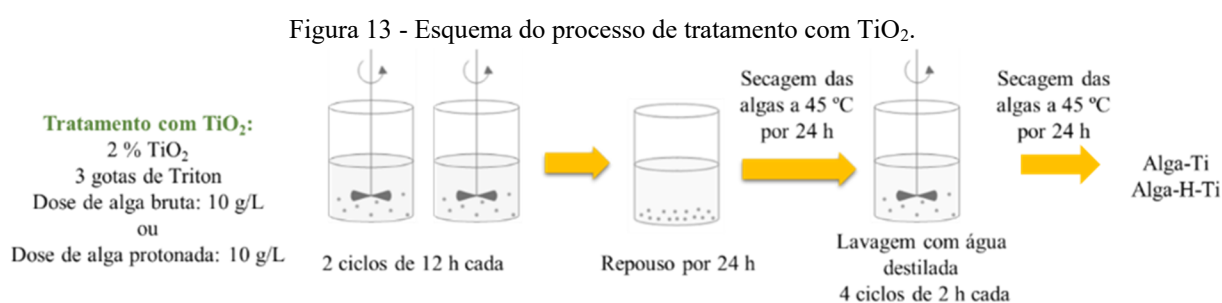
Para o tratamento da biomassa com AlCl₃, 10 g/L de alga bruta ou protonada foram imersos em uma solução de AlCl₃ 0,1 M a pH = 3,0, sob agitação lenta, durante 2 ciclos consecutivos de 16 h cada. Após cada ciclo, a solução antiga foi substituída por uma nova. Após o segundo ciclo o alumínio foi precipitado elevando o pH da solução para 5,0 (NaOH 0,1 M) e deixando o sistema em repouso por 24 h. Posteriormente as partículas de alga adsorvidas com alumínio foram separadas da solução e secas em estufa a 45 °C até atingirem massa constante, após foram lavadas com água destilada por 2 h em 4 ciclos consecutivos (Figura 12) e

novamente secas em estufa a 45 °C até atingirem massa constante e armazenadas em dessecador a vácuo.



Fonte: O autor.

Para o tratamento da biomassa com TiO_2 , 10 g/L de alga bruta ou protonada foram imersos em uma suspensão de 2 % de TiO_2 , sob agitação lenta, durante 2 ciclos consecutivos de 16 h cada. Após cada ciclo, a suspensão foi substituída. Em seguida, a suspensão foi mantida em repouso por 24 h. Após esse período, as partículas de alga impregnada com TiO_2 foram filtradas e secas em estufa a 45 °C até atingirem massa constante. Em seguida, a biomassa foi lavada com água destilada durante 4 ciclos consecutivos de 2 h cada e por último as algas foram novamente secas em estufa a 45 °C até atingirem massa constante e armazenadas em dessecador a vácuo (Figura 13).



Fonte: O autor.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSORVENTES

4.5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Usou-se a análise de espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) para determinação qualitativa dos grupos

funcionais presentes na superfície dos bio sorventes. As amostras de alga foram moídas, secas em estufa a 45 °C por 24 h e analisadas utilizando espectrômetro de infravermelho com acessório de refletância difusa (Shimadzu, FTIR IRAffinity e Pike Technologies, EasiDiff™), obteve-se um espectro com comprimento de onda no intervalo entre 400 e 4000 cm^{-1} .

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A fim de verificar os efeitos dos tratamentos, a superfície das algas brutas e tratadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia por dispersão de energia (EDS), utilizando microscópio eletrônico de varredura ambiental de alta resolução (Schottky) (Quanta 400FEG ESEM). Os materiais foram secos a 45 °C durante 48 h para remover a umidade. As amostras secas foram então montadas numa placa de cobre coberta com fita de carbono e recobertas com uma camada fina de Au para torná-las condutoras. Para este fim, o revestimento foi realizado por pulverização catódica durante 100 s e com 15 mA de corrente, utilizando o equipamento SPI Module Sputter Coater. A altura de trabalho foi mantida a 10 mm, com 10 kV de corrente.

4.5.3 Determinação da quantidade de metais impregnados nos bio sorventes tratados

A quantidade de metais (Fe, Ti e Al) impregnados na superfície das algas tratadas foram determinadas após a etapa de digestão. Para tanto, aproximadamente 0,5 g de alga foram adicionadas em um digestor de aquecimento a 150 °C durante 2 h após a adição de 5,0 mL de água ultrapura, 4,0 mL de HNO_3 e 12 mL de HCl . Após o resfriamento, a amostra digerida foi filtrada sob vácuo através de membrana de acetato de celulose de 0,45 μm e o volume foi completado para 50 mL com água ultrapura.

A quantidade de Fe foi determinada através de espectroscopia de absorção atômica por chama (AAS) (Secção 4.10.1). Já a quantidade de Ti foi determinada pelo método analítico de espectroscopia UV-VIS adaptado de JACKSON (2006). Resumidamente, 5mL da amostra previamente digerida foram adicionados em tubos para digestão juntamente com 5 mL da solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3 M. Foi preparado uma amostra como branco contendo apenas água ultrapura e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3 M. Estas misturas foram levadas ao termorreator Spectroquant® Thermoreactor TR 320 por 2 h a 150 °C. A mistura foi resfriada até atingir a temperatura ambiente e adicionou-se 3 gotas de H_2O_2 , as absorbâncias dessas amostras foram lidas no

comprimento de onda de 410 nm em espectrofotômetro UV-VIS FEMTO – Cirrus 80. As quantificações de Ti foram realizadas em triplicata.

4.6 PONTO DE EQUILÍBRIO PARA SELEÇÃO DOS MELHORES TRATAMENTOS

Foi realizado um ensaio preliminar com o objetivo de selecionar a alga tratada mais promissora na remoção de cromo (Alga bruta, Alga-H, Alga-Fe, Alga-H-Fe, Alga-Al, Alga-H-Al, Alga-Ti, Alga-H-Ti). A seleção foi feita por meio de um ponto de equilíbrio em batelada, utilizando uma dose de adsorvente de 4 g/L. Em frascos erlenmeyer de 125 mL foi adicionado 50 mL de solução de 40 mg/L de Cr(VI) e 0,2 g de alga, o frasco fechado foi mantido em agitação orbital em 150 rpm e temperatura de 25 °C, por 16 h. Após este período a solução foi recolhida e filtrada com membrana de acetato de celulose 0,45 µm, as amostras filtradas foram analisadas por AAS e método colorimétrico para determinação do cromo total e Cr(VI), respectivamente.

4.7 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Os ensaios de equilíbrio de adsorção em batelada foram feitos em duplicata e com o volume de trabalho de 50 mL de solução de Cr(VI) a 40 mg/L e diferentes doses de adsorvente (0,25, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 e 8,0 g/L) contidos em frascos de Erlenmeyer de 125 mL fechados, foram colocados em um agitador orbital com agitação programada em 150 rpm, temperatura a 25 °C, por um período de 24 h. O pH da solução de cromo foi ajustado no início do procedimento para 2,5 e durante o decorrer do ensaio não houve ajuste de pH. Após o período determinado, a solução foi filtrada em membrana de acetato de celulose com porosidade de 0,45 µm, as amostras foram recolhidas em tubos falcon de 50 mL e o pH foi medido, registrado e a concentração residual de Cr foi determinada.

Os modelos apresentados pelas Equações (15), (16) e (17) foram ajustados aos dados de equilíbrio usando um algoritmo de otimização não linear “*interior point*” no software Matlab R2016a, sendo utilizada a Equação (24) como função objetivo a ser minimizada.

$$F_o = \sum_{i=1}^n (q_{exp} - q_{calc})^2 \quad (24)$$

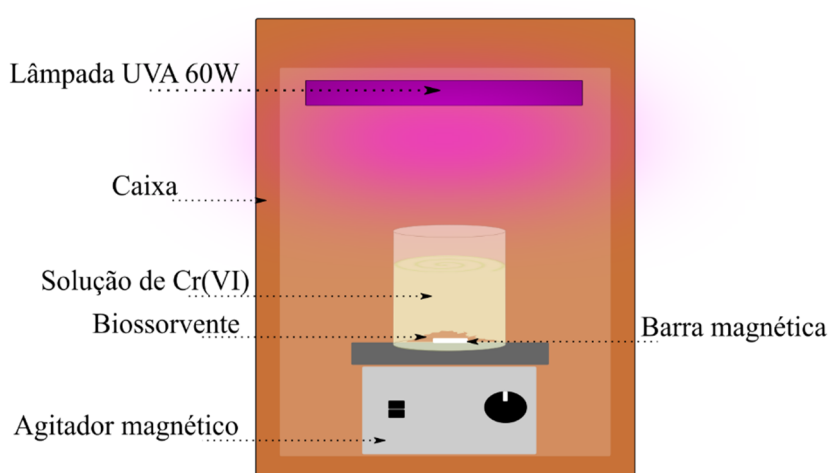
Onde F_o é a função objetivo, n é o número de ensaios, q_{exp} é a capacidade de adsorção obtida experimentalmente e q_{calc} é a capacidade de adsorção obtida pelo modelo.

4.8 ESTUDO CINÉTICO DE BIOSSORÇÃO NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Os ensaios de cinética de adsorção na presença de radiação UV foram realizados apenas para a alga e os tratamentos previamente selecionados. O ensaio foi realizado em um fotorreator de batelada com iluminação externa como ilustrado no esquema apresentado na Figura 14. O conjunto foi montado da seguinte forma: um béquer com capacidade de 150 mL foi usado como reservatório, sobre um agitador magnético, 13 cm acima do nível do reservatório foi acoplado a uma lâmpada UVA marca Philips, modelo Actinic BL TL TL/10 1FM/10X25CC com potência de 6 W.

A solução foi adicionada ao reservatório 100 mL de solução com 40 mg/L de Cr(VI) e pH 2,5; em seguida o sistema de agitação (agitador magnético e barra magnética de teflon) e a luz UV foram ligados, então foi adicionada a massa de biossorvente determinada (10 ou 30 g/L) ao reservatório, a partir desse momento foram coletadas amostras de 1 mL em tempos pré-determinados. Para título de comparação, o mesmo processo foi feito com a lâmpada UVA desligada (ensaio no escuro).

Figura 14 - Representação esquemática do reator de batelada com iluminação externa.



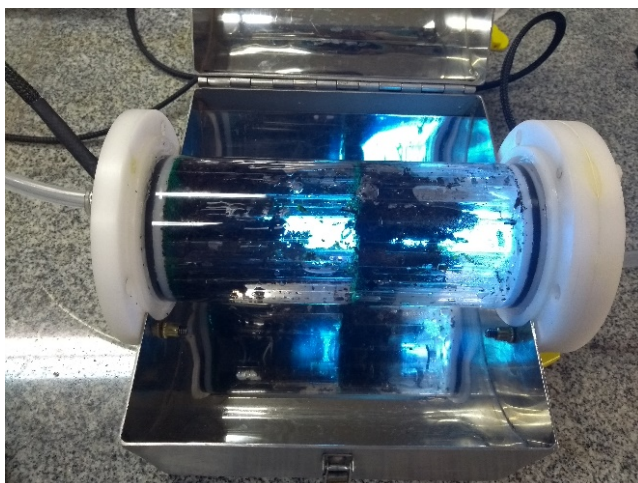
Fonte: O autor.

4.9 SCALE-UP DO PROCESSO INTEGRADO DE REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA COM ADSORÇÃO

Visando o aumento de eficiência de remoção de cromo de solução aquosa pelo processo de redução fotocatalítica combinado com biossorção, foram realizados estudos cinéticos em um protótipo em escala laboratorial. O protótipo de fotorreator radial é constituído por um tubo de borossilicato associado a um tubo de quartzo concêntrico interno com espaço para lâmpada. Foi usado uma lâmpada UVA (Philips Actinic BL TL TL/10 1FM/10X25CC) com potência nominal de 6 W (Figura 15), o sistema também é composto de bomba peristáltica, recipiente de vidro cilíndrico com capacidade de 2 L equipado com uma camisa de resfriamento, acoplada a um banho termostático e agitador magnético, duas tampas de polipropileno com entrada e saída para passagem do fluxo de alimentação do fotorreator, duas parábolas truncadas com dimensões horizontais de 19,5 cm × 21,0 cm. O esquema da montagem do sistema é ilustrado na Figura 16.

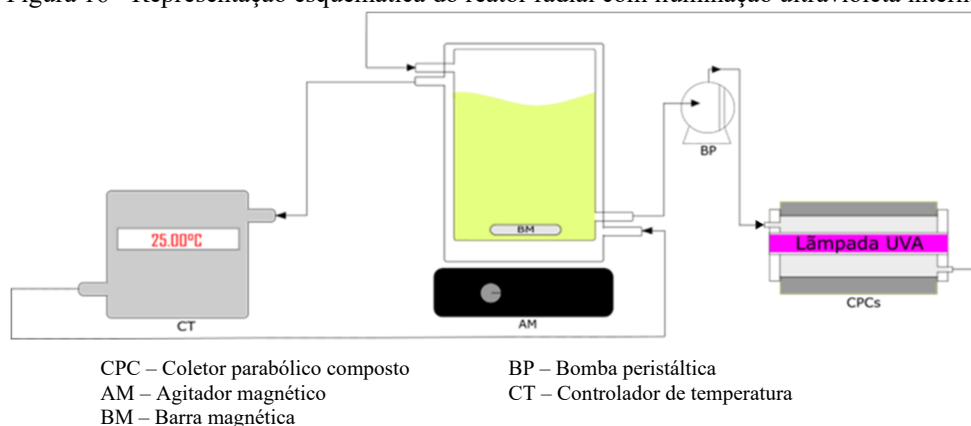
O tubo de borossilicato estava localizado no foco de dois refletores de aço inoxidável (CPC duplo), uma na parte inferior e outra na parte superior, permitindo a iluminação em todo o perímetro do reator tubular e minimizando as perdas de radiação. O protótipo do reator usado é visto na Figura 17.

Figura 15 - Cilindro do reator com iluminação ultravioleta interna ao centro e material biossorvente alocado no interior.



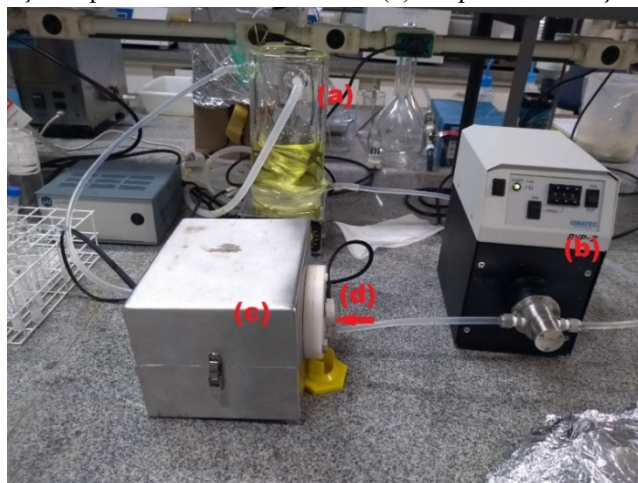
Fonte: O autor.

Figura 16 - Representação esquemática do reator radial com iluminação ultravioleta interna.



Fonte: O autor.

Figura 17 - Sistema do reator radial: (a) reservatório de solução de Cr(VI), (b) Bomba de fluxo, (c) Proteção/suporte do reator cilíndrico e (d) lâmpada de radiação UV.

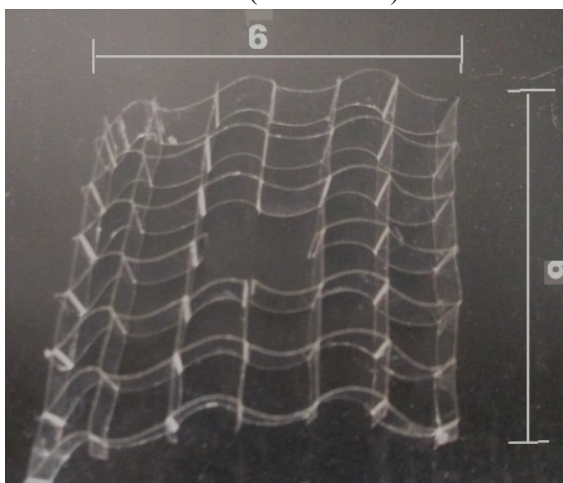


Fonte: O autor.

As algas usadas como material adsorvente foram dispostas no interior do reator com o auxílio de monólito de acetato de celulose com canais (6 x 6) como pode ser visto na Figura 18, as algas foram distribuídas no interior dos canais formados pelos monólitos para garantir uma distribuição homogênea no interior do reator.

Os ensaios foram feitos a pH 2,5 e 1 L de volume de solução de Cr(VI), velocidade da bomba de fluxo em 550 rpm, por períodos pré-determinados, sendo que os primeiros 15 min de cada ensaio foram sem irradiação ultravioleta, para homogeneizar e estabilizar todo o sistema, após este tempo ligou-se a lâmpada UV do interior do reator.

Figura 18 - Monólito de acetato de celulose (6 X 6 canais) usado como suporte do biossorvente.



Fonte: O autor.

Os modelos apresentados pelas Equações (18), (20), (22) e (23) foram ajustados aos dados cinéticos usando um algoritmo de otimização não linear “*interior point*” no software Matlab R2016a, sendo utilizada a Equação (24) como função objetivo a ser minimizada.

4.10 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DOS METAIS

4.10.1 Espectrometria de Absorção Atômica

A concentração total dos metais estudados neste trabalho sem discriminação de carga iônica foi analisada por espectrometria de absorção atômica (AAS) com chama Ar/Acetileno (AA-6300 Shimadzu). Para as análises no AAS, as amostras foram acidificadas com HNO₃ concentrado e filtradas com filtro de membrana de acetato de celulose de 0,45 µm. As curvas de calibração do espectrofotômetro de absorção atômica usadas na determinação analítica dos metais foram preparadas a partir de soluções padrão dos metais. Todas as análises foram executadas conforme as condições apresentadas na Tabela 4. Para a correção de ruído de fundo foi utilizando lâmpada de deutério para comprimentos de onda inferiores a 250 nm. A resposta do instrumento foi verificada periodicamente durante as análises utilizando soluções padrão.

Tabela 4 - Condições operacionais do AAS (AA-6300 Shimadzu) usadas para analisar os diferentes íons metálicos.

Metal	Intensidade de corrente (mA)	Comprimento de onda (nm)	Abertura da fenda (nm)	Tipo de chama	Faixa utilizada (mg/L)	Limite de detecção (mg/L)
Cr	10	357,9	0,7	Ar-C ₂ H ₂	0,5 – 3,0	0,09
Fe	12	248,3	0,2	Ar-C ₂ H ₂	0,5 – 3,0	0,09

Fonte: O autor

4.10.2 Análise de Cr(VI) através do método colorimétrico

Para a análise da concentração de Cr(VI) adotou-se o método colorimétrico pela reação, em meio ácido, com 1,5-difenilcarbazida descrito no *Standard Methods* 3500 – Cr. O cromo hexavalente reage com 1,5-difenilcarbazida resultando em um complexo de cor rosa-violeta, com absorvância máxima em 540 nm (HERNÁNDEZ-CARABALÍ *et al.*, 2019). As análises foram realizadas utilizando espectrofotômetro UV-Vis (Femto Cirrus 80). Construíram-se duas curvas de calibração em função da intensidade do complexo para determinar a concentração de cromo hexavalente: uma de gama baixa (0,005 - 0,20 mg/L) com limite de detecção e quantificação de 0,010 mg/L e 0,035 mg/L, respectivamente. E outra de gama alta (0,40 – 1,0 mg/L) com limite de detecção e quantificação de 0,14 mg/L e 0,47 mg/L, respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ALGAS BRUTAS

Analisando os resultados obtidos na espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das três algas na forma bruta, alga marrom *L. hyperborea*, alga vermelha *G. cervicornis* e alga verde *Ulva Sp.* (Figura 19), é possível verificar a presença de picos de diversas intensidades em diversas regiões do espectro de infravermelho, que são o resultado da natureza complexa da biomassa, podendo ser comparado na Tabela 5.

Tabela 5 - Vibrações e estiramentos comuns nos espectros de FTIR associados aos principais grupos funcionais presentes nas macroalgas analisadas.

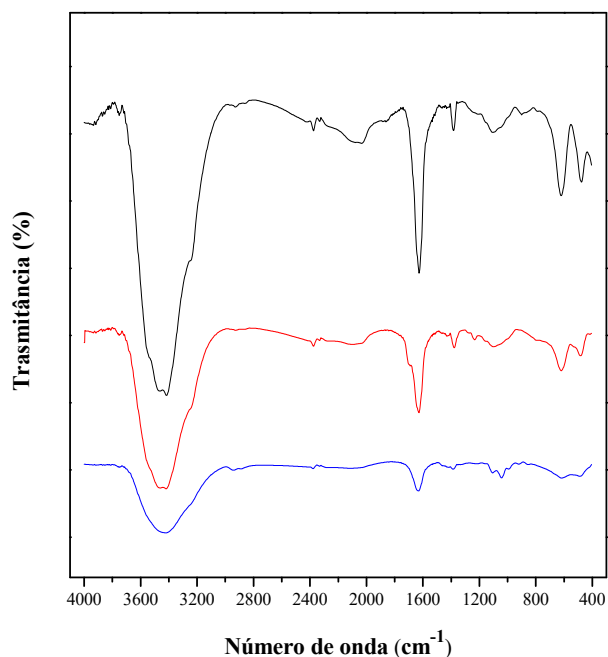
Número de onda (cm ⁻¹)	Ligações	Grupos orgânicos
3400	-OH	Grupo hidroxila
2930	-CH ₃ e -CH ₂	Carbono alifático
1650	-COO ⁻	Ácido carboxílico
1440	-C-OH	Ácido carboxílico
1170	-SO ₃	Grupo Sulfônico
1360	-C-O	Grupo éster
1097	C=S	Grupo sulfônico
830	C-S-O	Grupo sulfônico
796	S-O-R	Grupos sulfônicos
584	C-S	Grupos sulfônicos

Fonte: O autor

O espectro do FTIR mostra, para todas as algas analisadas, uma ampla banda em 3400 cm⁻¹ que é associada as vibrações dos grupos hidroxila (O-H) (HAN *et al.*, 2007). O sinal presente por volta de 2930 cm⁻¹, com maior intensidade na alga verde, é a representação do estiramento entre os átomos de carbono e hidrogênio nos grupos metil (-CH₃) e (>CH₂) das cadeias alifáticas da celulose (HACKBARTH *et al.*, 2014). O estreito pico presente em 1650 cm⁻¹ é atribuído aos grupos carboxílicos -COO⁻ presentes na superfície das algas (EL-SIKAILY; NEMR; KHALED, 2011). O pico presente em proximamente 1440 cm⁻¹ é derivado da deformação das ligações -COH com contribuições das vibrações na ligação simétrica O-C-O dos grupos carboxilatos. As bandas de estiramento que estão em 1250 a 1370 cm⁻¹ são a

indicação de grupos ésteres e sulfatos, o pico em 1170 cm^{-1} mostra a absorbância do estiramento simétrico das ligações de $-\text{SO}_3$ principalmente presente nos polissacarídeos e nos ácidos sulfônicos (CECHINEL, 2017). As bandas em aproximadamente 1130 cm^{-1} e em 1110 cm^{-1} são devidas ao estiramento da ligação C–O dos grupos éster, e ao alongamento das ligações C–O em grupos alcoólicos, respectivamente (SHENG *et al.*, 2004). Os grupos sulfonados tipicamente encontrados em algas são confirmados pelo sinal em 830 cm^{-1} que é correspondente pelo estiramento da ligação S=O (VILAR *et al.*, 2012). O espectro de FTIR também mostra grupos funcionais de enxofre nos números de onda de 582 , 796 e 1097 cm^{-1} característicos dos estiramentos das ligações C–S, S–O–R e C=S, respectivamente (KESHTKAR *et al.*, 2019a).

Figura 19 - Espectro de FTIR para as diferentes algas: – Alga verde (*Ulva sp.*), – Alga vermelha bruta (*G. cervicornis*), – Alga marrom bruta (*L. hyperborea*) na forma bruta.

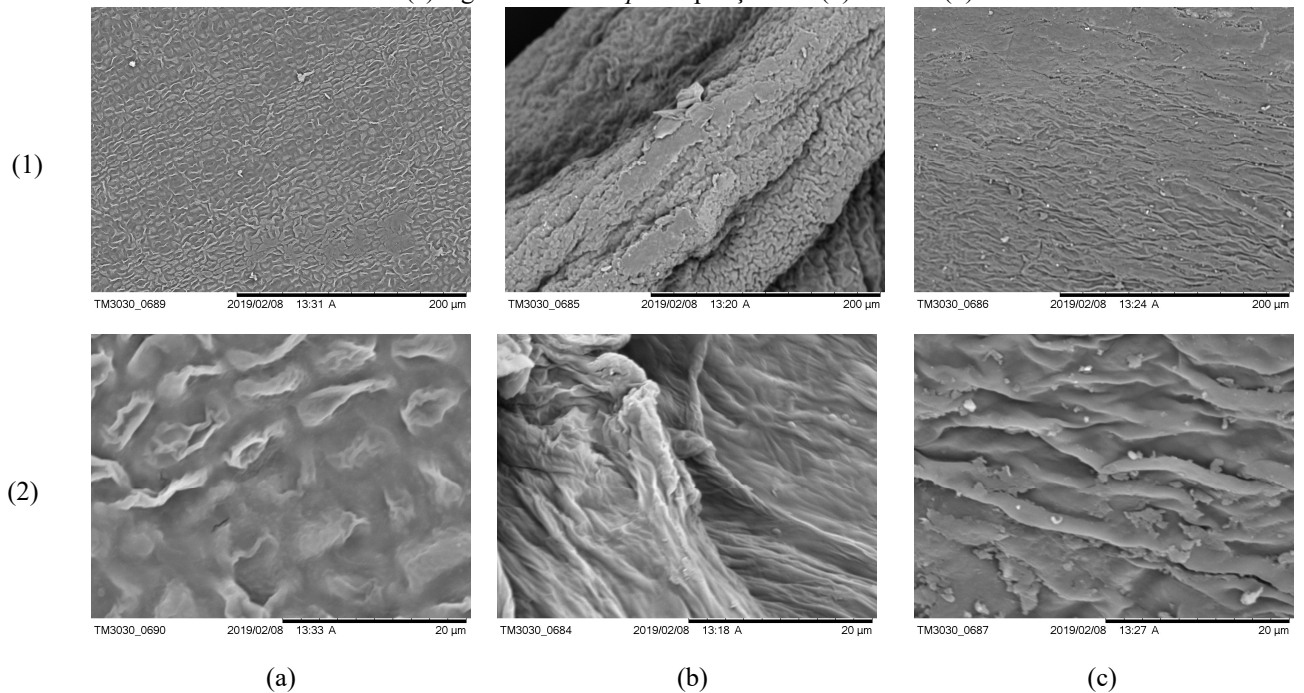


Fonte: O autor.

É observado nas imagens de MEV (Figura 20) que as três algas, (a) *L. hyperborea*, (b) *G. cervicornis* e (c) *Ulva sp.*, possuem uma superfície rugosa, esta característica pode ser atribuída a deposição de cristais de sal na superfície da biomassa (NEMR *et al.*, 2011). Estes resultados corroboram com os resultados da microanálise de EDS (Figura 21, Tabela 6), onde é possível observar que a superfície das macroalgas na sua forma bruta é composta majoritariamente por Na, K, Ca e Mg, também sendo observada a ocorrência de Fe, Al e Si, elementos amplamente encontrados em ambiente marinho (OLAJIDE; MICHAEL; TERNA,

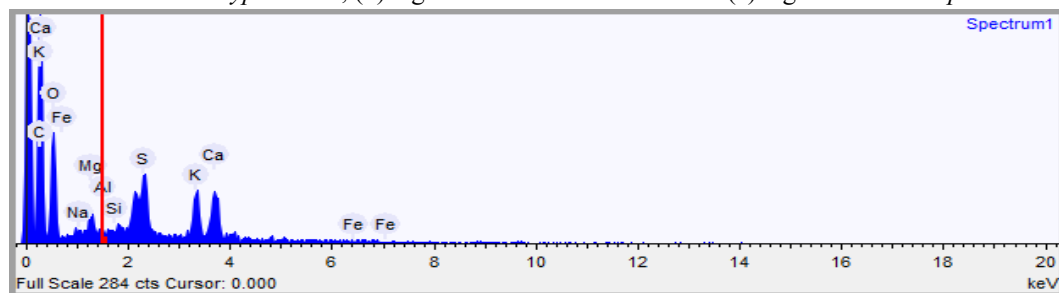
2015). Além disso, também foram encontrados em todos os espectros, átomos de C e O que funcionam como doadores de elétrons na biomassa (L. BULGARIU, D. BULGARIU, 2015).

Figura 20 - Imagens de MEV da superfície das algas brutas: (a) alga marrom *L. hyperborea*, (b) alga vermelha *G. cervicornis* e (c) alga verde *Ulva sp.* Ampliações de (1) 500 x e (2) 4000 x.

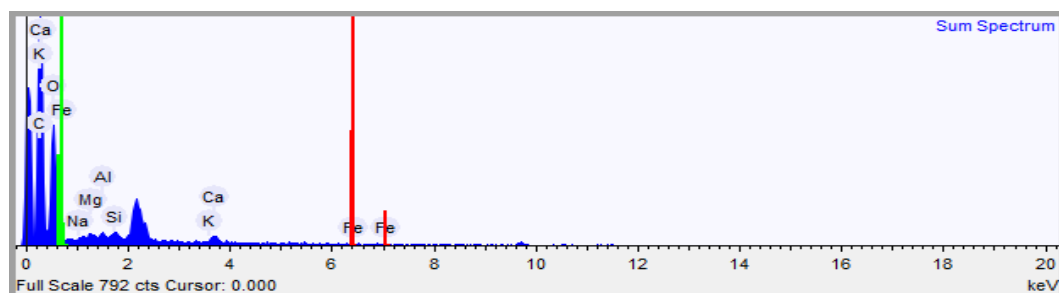


Fonte: O autor.

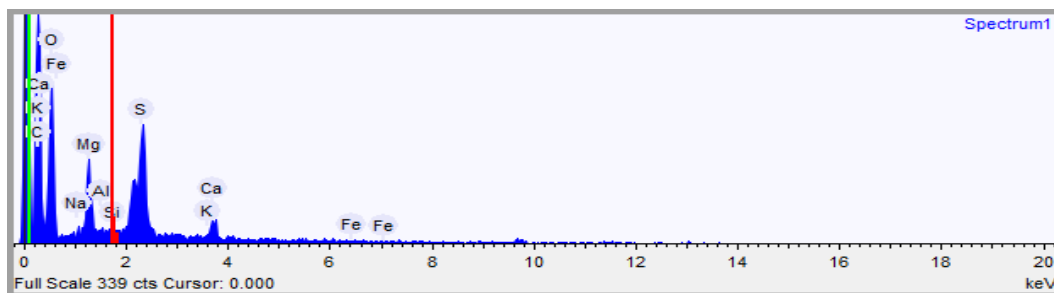
Figura 21 - Resultados de microanálise EDS obtidos durante a MEV da superfície das algas brutas: (a) alga marrom *L. hyperborea*, (b) alga vermelha *G. cervicornis* e (c) alga verde *Ulva sp.*.



(a)



(b)



(c)

Fonte: O autor.

Tabela 6 - Composição química obtida pela microanálise de EDS durante a análise de MEV da superfície das algas.

Elemento	<i>L. hyperborea</i> (% wt)	<i>G. cervicornis</i> (% wt)	<i>Ulva</i> sp. (% wt)
Carbono	44,42	49,24	44,04
Oxigênio	41,24	48,15	44,75
Sódio	0,12	0,20	0,09
Magnésio	1,36	0,42	3,51
Alumínio	0,07	0,33	0,21
Silício	0	0,48	0
Enxofre	2,87	0	5,25
Potássio	4,38	0,14	0,16
Cálcio	5,53	1,04	1,98

Fonte: O autor.

5.2 ENSAIOS PRELIMINARES

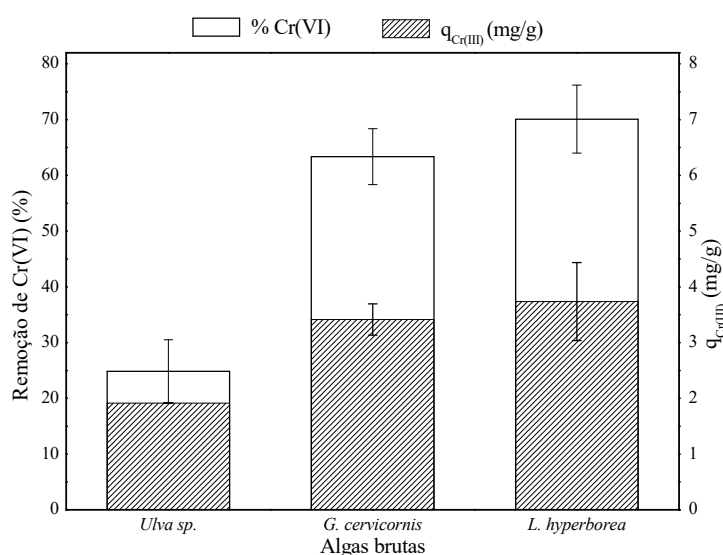
Estudos de equilíbrio em batelada foram realizados com a finalidade de selecionar a espécie de alga com maior capacidade de remoção de cromo. O estudo utilizou as três espécies de algas na sua forma bruta e foram realizados em duplicata, seguindo as seguintes condições experimentais: dose de adsorvente = 4 g/L, $[\text{Cr(VI)}]_0 = 40 \text{ mg/L}$ e $\text{pH} = 2,5$.

Analisando os resultados apresentados na Figura 22 é possível concluir que a alga vermelha *G. cervicornis* e alga marrom *L. hyperborea* ambas na sua forma bruta, mostram uma maior capacidade de remoção de Cr(VI) quando comparando com os resultados da alga verde

Ulva sp., indicando que essas algas apresentam uma quantidade maior de grupos doadores de elétrons que ocorrem principalmente devido à oxidação de grupos tióis e fenólicos (DITTERT *et al.*, 2012b). Além disso, a capacidade de adsorção do cromo na forma trivalente também foi superior para as algas marrom ($q_{Cr(III)} = 3,7$ mg/g) e vermelha ($q_{Cr(III)} = 3,4$ mg/g) do que para a alga verde ($q_{Cr(III)} = 1,9$ mg/g). Em valores de pH baixos os grupos funcionais presentes na parede celular das algas estão completamente protonados e podem ser carregados positivamente, sendo assim, a maior capacidade de remoção de cromo pelas algas marrons e vermelhas pode ser justificada pela presença de grupos funcionais ácidos. POZDNIAKOVA *et al.*, (2016) e CECHINEL *et al.*, (2018b) quantificaram o total de grupos funcionais ácidos das mesmas algas marrons e vermelhas utilizadas neste trabalho por titulação potenciométrica. Segundo os autores as algas *L. hyperborea* e *G. cervicornis* possuem aproximadamente 2,2 e 1,1 mmol/g de grupos funcionais ácidos, respectivamente.

Devido à eficiência de remoção da alga marrom *L. hyperborea* apresentar 10% de superioridade frente à alga vermelha, esta alga possuir naturalmente mais grupos funcionais ácidos e sulfônicos comparados à alga *G. cervicornis*, aliado ao fato da maior disponibilidade deste biossorvente, os testes seguintes foram realizados apenas para a alga marrom *L. hyperborea*.

Figura 22 - Remoção de Cr(VI) e adsorção de Cr(III) por diferentes algas na forma bruta.

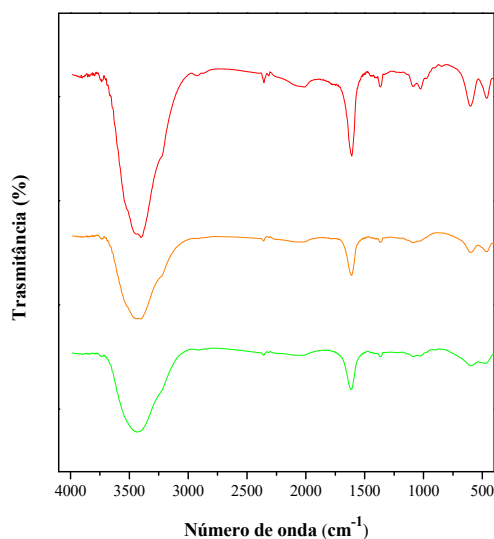


Fonte: O autor.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ALGAS TRATADAS

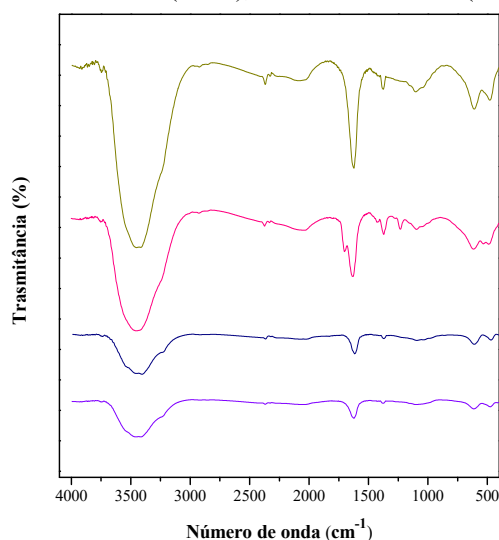
Os espectros de FTIR obtidos nas análises realizadas com as algas marrons, tratadas com metais (Fe, Al e Ti), na condição de sem e com protonação prévia, são apresentados nas Figuras 23 e Figura 24, respectivamente. As bandas dos espectros de FTIR das algas marrons tratadas, com e sem protonação prévia, assemelham-se aos resultados obtidos para a alga marrom bruta, indicando que tanto a protonação quando a incorporação de metais nas algas não alteram os grupos funcionais existentes na superfície da biomassa.

Figura 23 - Espectro de FTIR da alga marrom *L. hyperborea*: — Bruta + Fe, — Bruta + Ti, — Bruta + Al.



Fonte: O autor.

Figura 24 - Espectro de FTIR da alga marrom *L. hyperborea*: — Protonada + Fe (H+Fe), — Protonada (H+), — Protonada + Ti (H+Ti), — Protonada + Al (H+Al).



Fonte: O autor

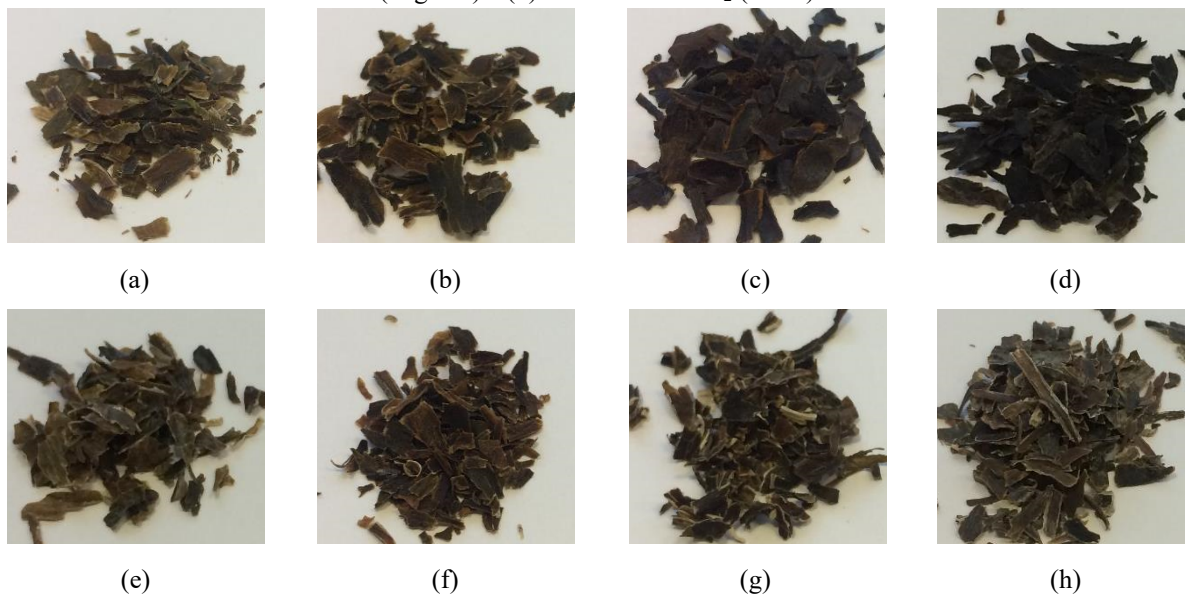
As Figuras 25 e 26 mostram as fotografias e micrografias da alga *L. hyperborea* em sua forma bruta, após a protonação e após os diferentes tratamentos. É possível verificar que as algas protonadas, tratadas com AlCl_3 (bruta e protonada) não apresentam uma mudança visível em sua coloração (Figura 25 b-e-f). As algas tratadas com FeCl_3 , tanto na sua forma protonada quanto na forma bruta, sofreram um escurecimento acentuado observado visualmente (Figura 25 c-d).

Na biomassa bruta, com e sem protonação prévia e tratadas com TiO_2 , é visivelmente observada uma coloração esbranquiçada (Figura 25 g-h). Além disso, podem ser vistos aglomerados de TiO_2 na superfície das algas nas imagens de MEV (Figura 26 g-f), sugerindo que a protonação prévia aumenta a afinidade do TiO_2 pela superfície da biomassa. Através da microanálise de EDS foi possível confirmar que a amostra protonada e tratada com TiO_2 tem uma maior concentração de TiO_2 em sua superfície (Figura 27 h) e no ponto onde a análise foi feita há a possibilidade da ocorrência de um aglomerado de TiO_2 que explica a alta concentração deste material, ao ser comparada com a biomassa sem protonação prévia (Figura 26 g). Além disso, foi observada a formação de placas de metal sobre a superfície da alga bruta e tratada com FeCl_3 (Figura 26 c) e da alga protonada e tratada com AlCl_3 (Figura 26 f).

Através dos resultados obtidos na microanálise de EDS foi possível confirmar a efetividade da protonação, através da substituição de íons Na, Ca, K e Mg quase que totalmente, por íons H^+ (Tabela 7). Além disso, os resultados de EDS mostraram que foram detectadas quantidades elevadas de Fe, Ti e Al após o tratamento da biomassa com e sem protonação preliminar, sugerindo uma impregnação eficiente desses metais na superfície da biomassa. Sendo possível ainda observar que a protonação deixa a alga mais favorável à impregnação de titânio, ferro e alumínio.

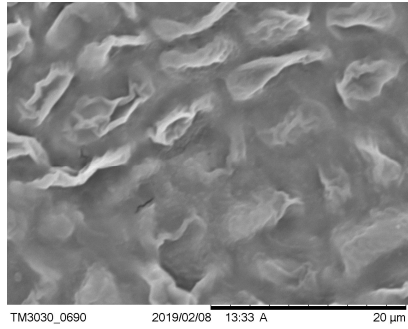
Foram realizadas imagens de MEV junto as análises elementares de EDS (Figuras 28 e 29, Tabelas 8) a fim de verificar se a impregnação dos íons metálicos ocorreu apenas na superfície ou também internamente no biossorvente. Essas imagens foram obtidas pela fratura da alga *L. hyperborea*, após a impregnação com Fe, Al e Ti, onde se pode observar a presença destes componentes metálicos também no interior dos biossorvente. No entanto não é observada a troca dos íons Na, Mg presentes em baixa quantidade e possivelmente presentes apenas na superfície, vindos do ambiente marinho assim como o Si. Já a protonação pode ser observada e justificada no interior da alga marrom através da troca iônica feita entre íons K e Ca, por prótons H^+ durante o tratamento ácido.

Figura 25 - Fotografias da alga marrom *L. hyperborea*: (a) Bruta, (b) Protonada (H+), (c) Bruta + FeCl₃ (Alga-Fe), (d) Protonada + FeCl₃ (H+Fe), (e) Bruta + AlCl₃ (H+Al), (f) Protonada + AlCl₃ (H+Al), (g) Bruta + TiO₂ (Alga-Ti) e (h) Protonada + TiO₂ (H+Ti).

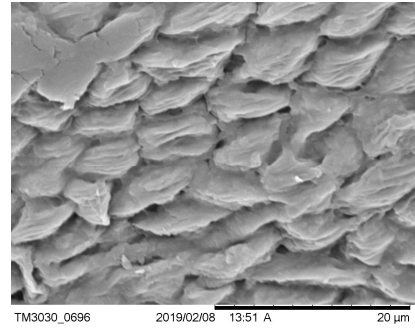


Fonte: O autor.

Figura 26 - Imagens de MEV da superfície da alga marrom *L. hyperborea*: (a) Alga marrom bruta, (b) Alga marrom protonada (c) Alga marrom bruta + Fe (d) Alga marrom protonada + Fe, (e) Alga marrom bruta + Al, (f) Alga marrom protonada + Al, (g) Alga marrom bruta + Ti e (h) Alga marrom protonada + Ti. Ampliações de 4000 x.



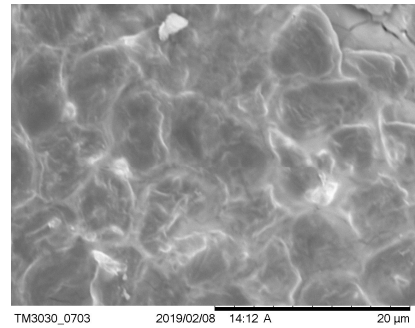
(a)



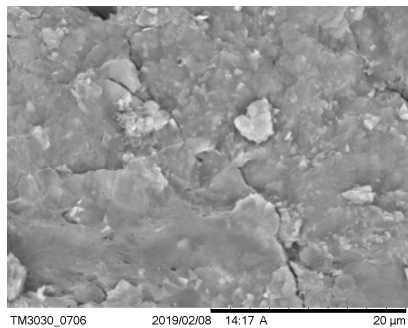
(b)



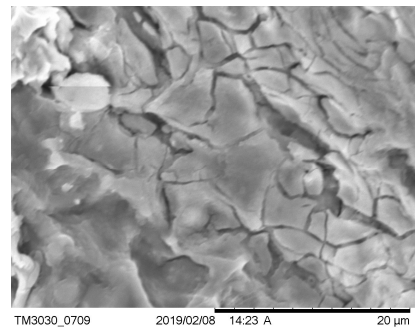
(c)



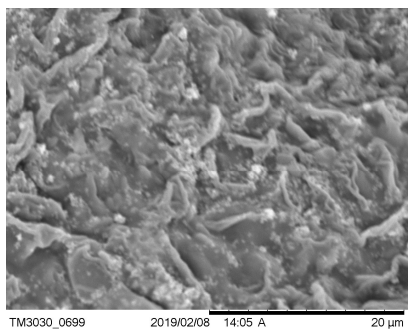
(d)



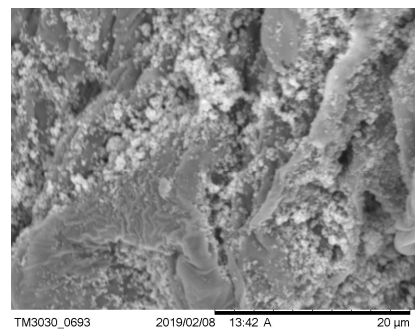
(e)



(f)



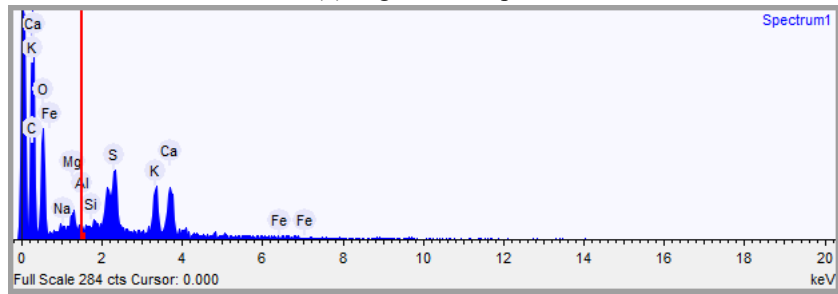
(g)



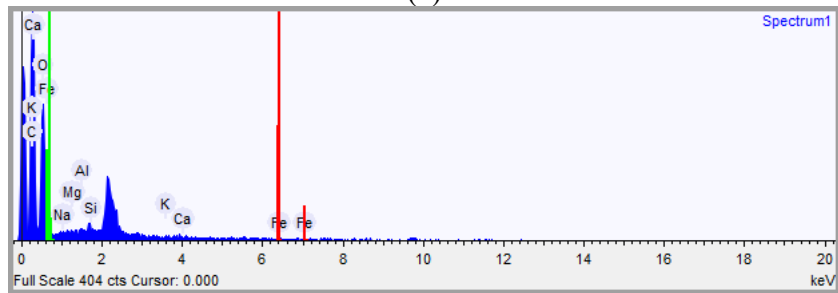
(h)

Fonte: O autor.

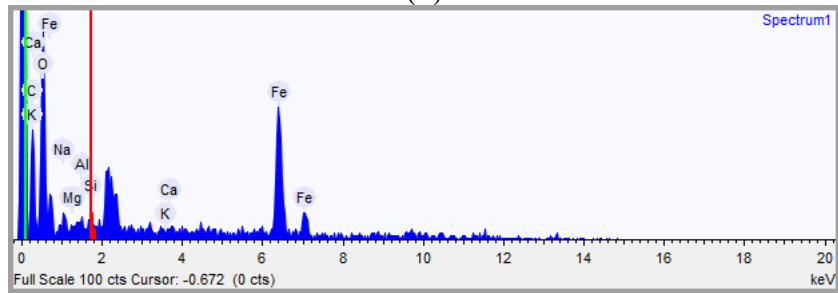
Figura 27 - Resultados de microanálise de EDS obtidos durante a análise de MEV da superfície de fratura da alga marrom *L. hyperborea*: (a) Alga marrom bruta, (b) Alga marrom protonada, (c) Alga marrom bruta + Fe, (d) Alga marrom protonada + Fe, (e) Alga marrom bruta + Al, (f) Alga marrom protonada + Al, (g) Alga marrom bruta + Ti e (h) Alga marrom protonada + Ti.



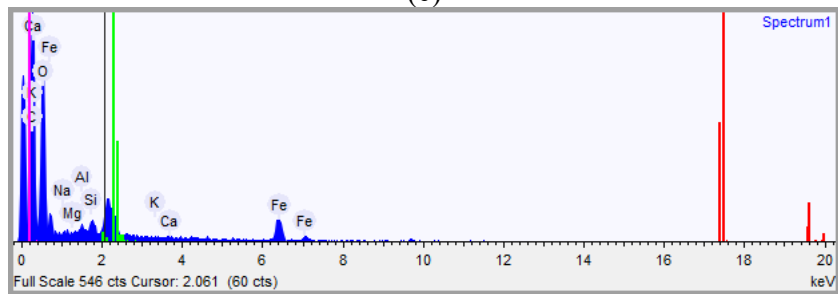
(a)



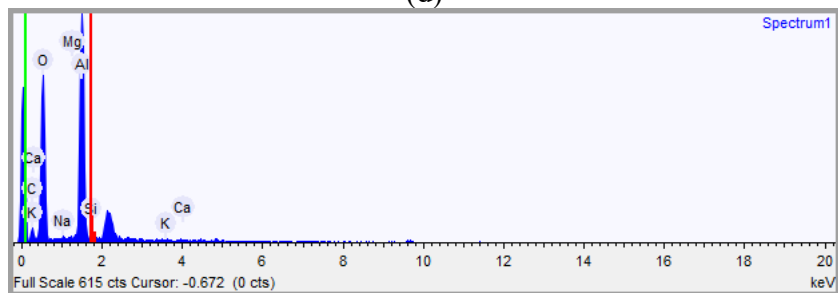
(b)



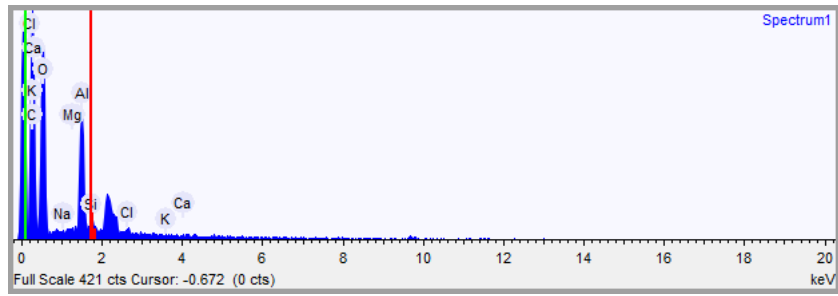
(c)



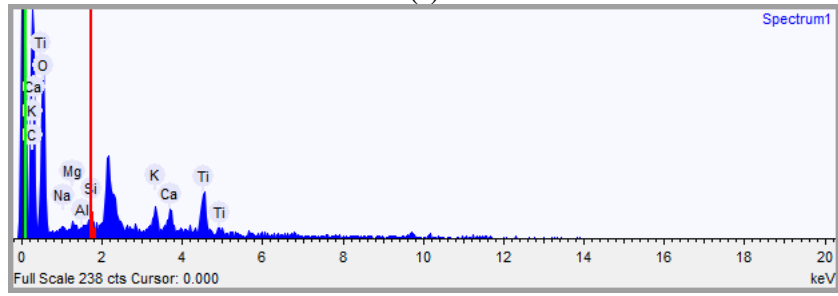
(d)



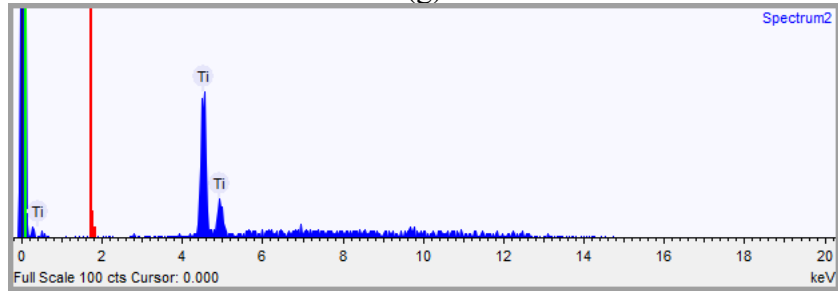
(e)



(f)



(g)



(h)

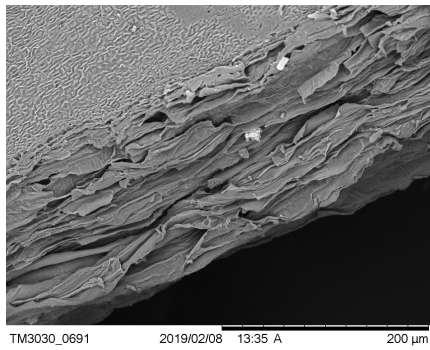
Fonte: O autor.

Tabela 7 - Composição química obtida pela microanálise de EDS durante a análise de MEV da superfície da alga marrom *L. hyperborea*.

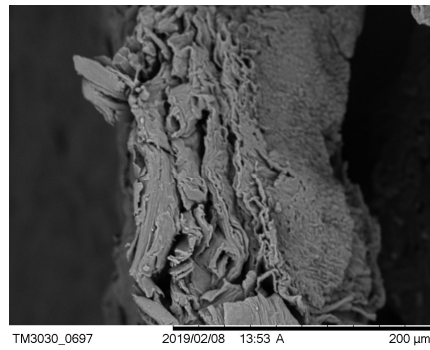
Elemento	Bruta (%wt)	H+ (% wt)	Bruta+Fe (% wt)	Protonada+Fe (% wt)	Bruta+Al (% wt)	H+Al (% wt)	Bruta+Ti (% wt)	H+Ti (% wt)
Carbono	44,42	47,87	10,38	43,28	0	42,18	34,52	0
Oxigênio	41,24	51,66	35,82	46,50	64,64	50,87	54,10	0
Sódio	0,12	0,01	1,89	0,13	0,34	0	0,21	0
Magnésio	1,36	0,04	0	0	0	0	0,33	0
Alumínio	0,07	0,28	0,66	0,41	34,76	5,93	0,03	0
Silício	0	0	0,00	0,73	0	0,47	0,08	0
Enxofre	2,87	0	0	0	0	0	0	0
Potássio	4,38	0,04	0	0	0,16	0,04	1,87	0
Cálcio	5,53	0	0,60	0,05	0,09	0	2,08	0
Ferro	0	0,10	50,63	8,89	0	0	0	0
Titânio	0	0	0	0	0	0	6,76	100
Cloro	0	0	0	0	0	0,50	0	0

Fonte: O autor.

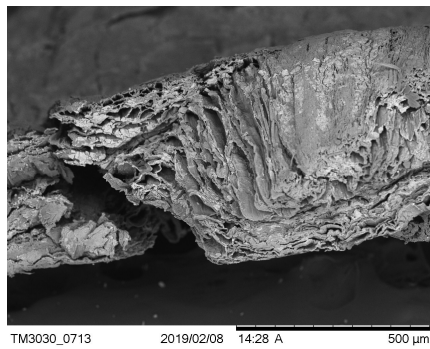
Figura 28 - Imagens de MEV da superfície de fratura da alga marrom *L. hyperborea*: (a) Alga marrom bruta, (b) Alga marrom protonada, (c) Alga marrom bruta + Fe, (d) Alga marrom protonada + Fe, (e) Alga marrom bruta + Al, (f) Alga marrom protonada + Al, (g) Alga marrom bruta + Ti e (h) Alga marrom protonada + Ti. Ampliações de 4000 x.



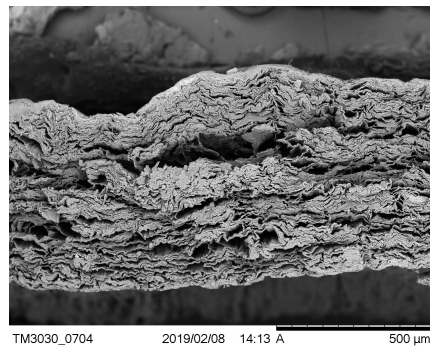
(a)



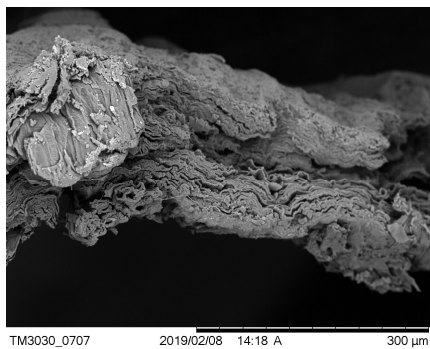
(b)



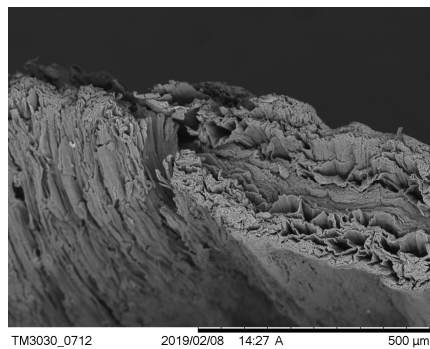
(c)



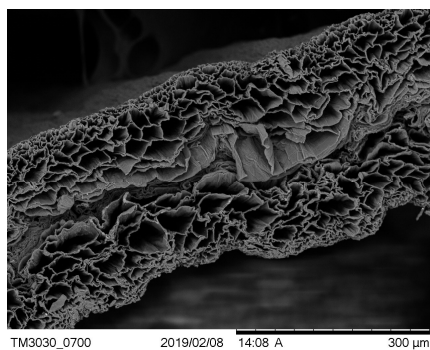
(d)



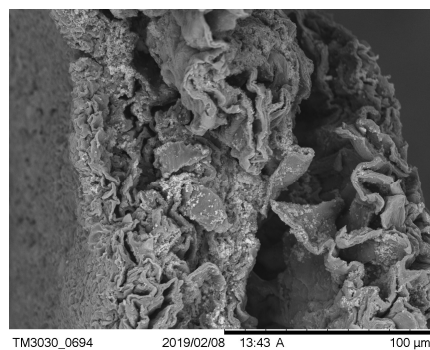
(e)



(f)



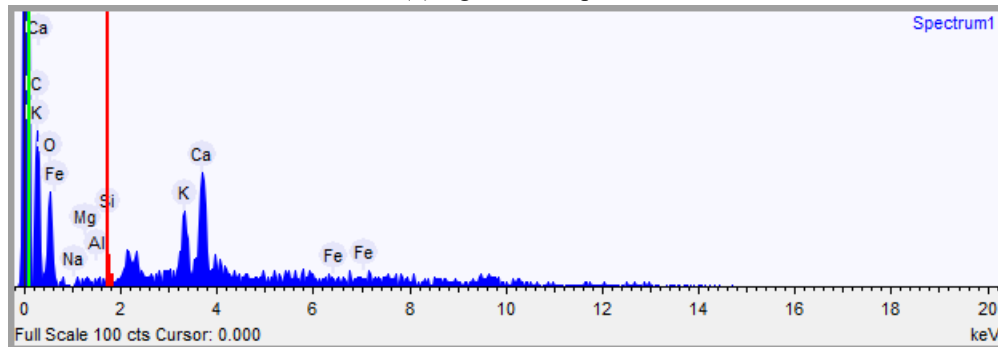
(g)



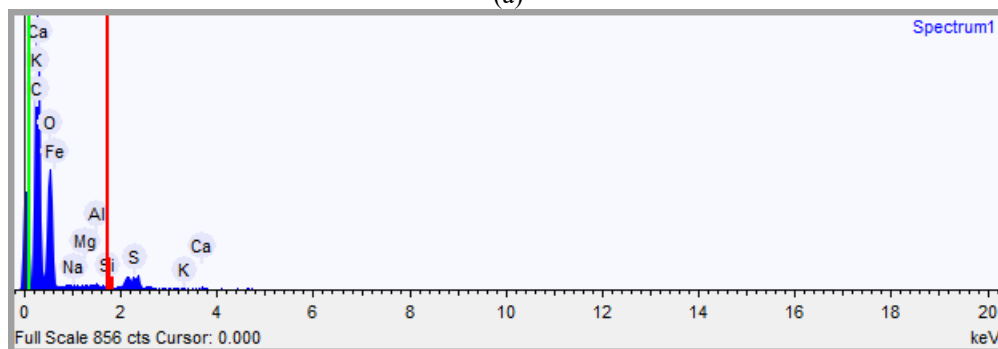
(h)

Fonte: O autor.

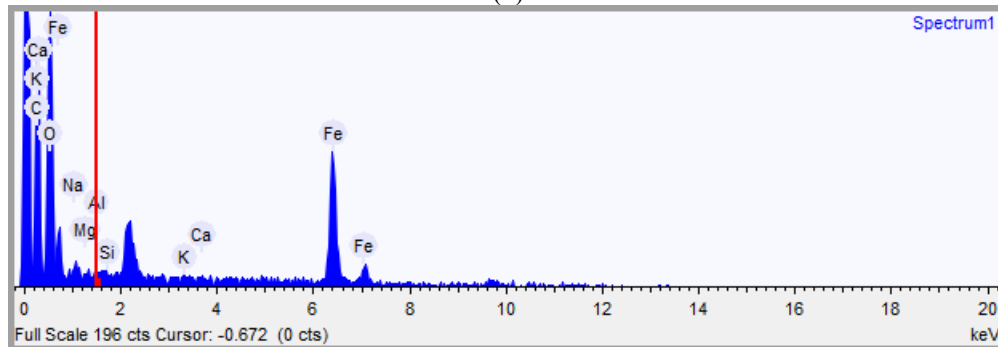
Figura 29 - Resultados de microanálise de EDS obtidos durante a análise de MEV da superfície de fratura da alga marrom *L. hyperborea*: (a) Alga marrom bruta, (b) Alga marrom protonada, (c) Alga marrom bruta + Fe, (d) Alga marrom protonada + Fe, (e) Alga marrom bruta + Al, (f) Alga marrom protonada + Al, (g) Alga marrom bruta + Ti e (h) alga marrom protonada + Ti.



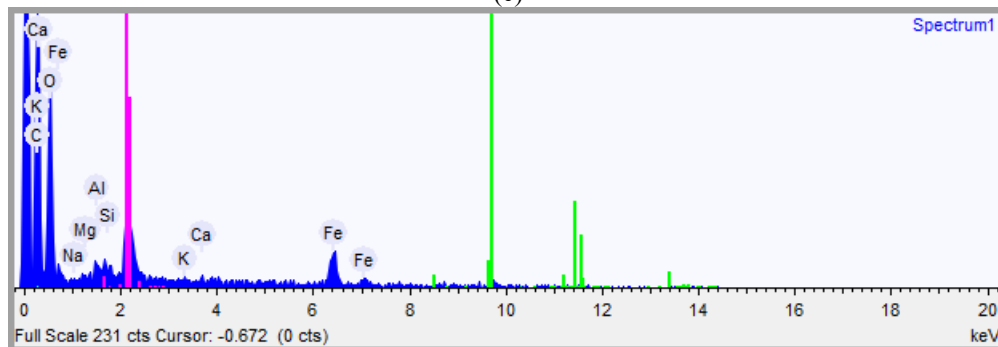
(a)



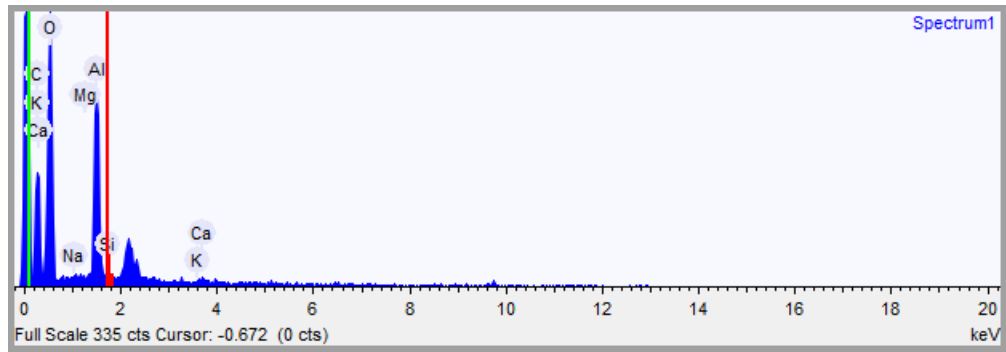
(b)



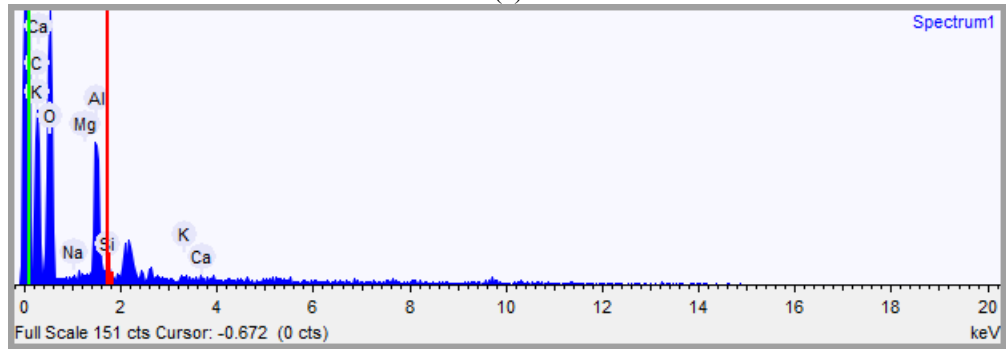
(c)



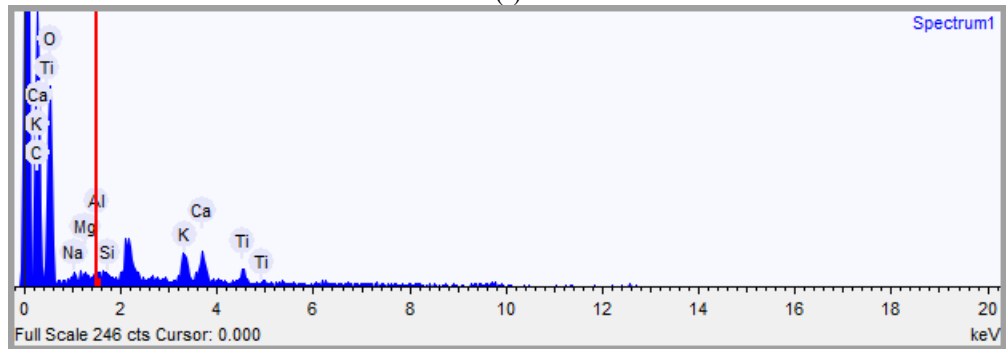
(d)



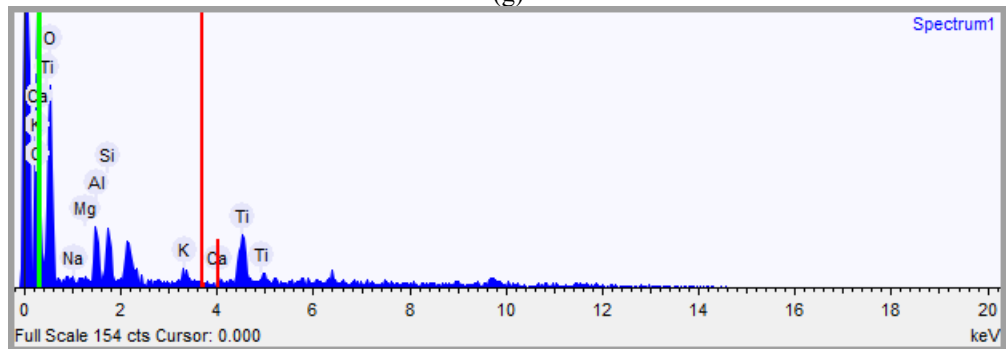
(e)



(f)



(g)



(h)

Fonte: O autor.

Tabela 8 - Composição química obtida pela microanálise de EDS durante a análise de MEV da superfície de fratura da alga marrom *L. hyperborea*.

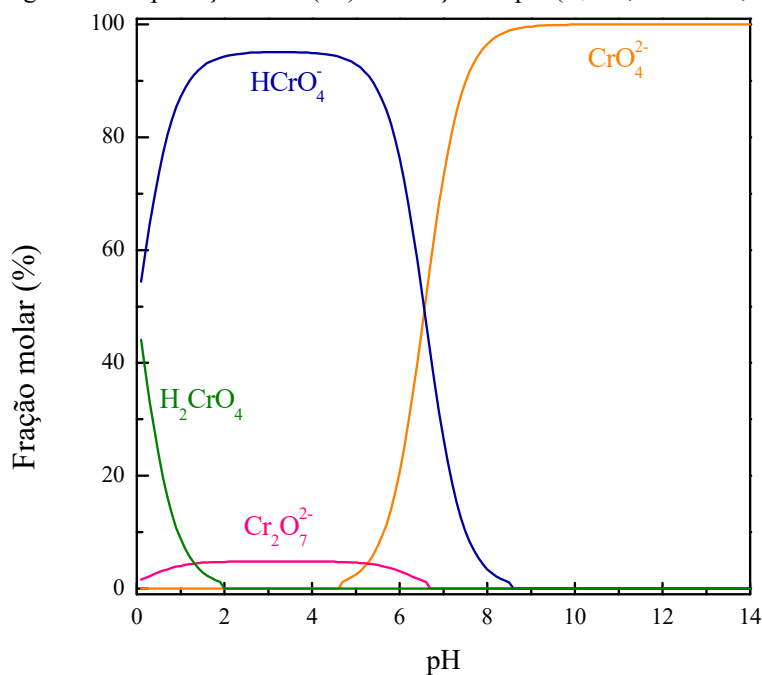
Elemento	Bruta (% wt)	Protonada (% wt)	Bruta+ Fe (% wt)	H+ Fe (% wt)	Bruta+ Al (% wt)	Protonada+ AlCl₃ (% wt)	Bruta + Ti (% wt)	H+ Ti (% wt)
Carbono	20,05	51,53	31,49	40,85	29,80	28,51	31,34	38,70
Oxigênio	52,39	47,01	37,31	46,02	58,37	62,16	59,46	49,93
Sódio	0,17	0,10	0,61	0,07	0,13	0	0,45	0
Magnésio	0,05	0,06	0,22	0,08	0	0	0,19	0,08
Alumínio	0,30	0,13	0,17	0,78	10,66	8,58	0,16	2,21
Silício	0,06	0,16	0	0,10	0,38	0,42	0,04	2,11
Enxofre	0	0,61	0	0	0	0	0	0
Potássio	8,20	0,01	0,08	0,02	0,12	0,20	2,83	0,84
Cálcio	17,72	0,17	0,14	0,37	0,53	0,13	3,13	
Ferro	1,05	0,21	30,00	11,70	0	0	0	0
Titânio	0	0	0	0	0	0	2,41	6,12

Fonte: O autor

5.4 PONTO DE EQUILÍBRIO PARA SELEÇÃO DOS TRATAMENTOS MAIS PROMISSORES

Através do diagrama de especiação apresentado na Figura 30, é possível observar que em pH de 2,5 o cromo hexavalente está presente na forma de oxiânion HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Desta maneira, não há a possibilidade dessas espécies de cromo de se ligarem com os grupos funcionais amplamente encontrados na superfície das algas marinhas, por estes estarem carregados negativamente, causando repulsão Coulombiana. Levando à necessidade de modificar a superfície da biomassa para obter um aumento na atração de espécies aniônicas de cromo e não apenas na espécie catiônica.

Figura 30 - Diagrama de especiação do Cr(VI) em função do pH ($C_i = 0,8 \text{ mmol/L}$; força iônica = $0,1 \text{ M}$).



Fonte: Adaptado de (MARINHO *et al.*, 2019).

O tratamento mais promissor para a remoção de Cr(VI) empregado na alga *L. hyperborea* foi selecionado através da realização de um ponto de equilíbrio, realizado em duplicata, com concentração de adsorvente de 4 g/L e $[\text{Cr(VI)}]_0$ de 40 mg/L em pH 2,5. As amostras foram coletadas após 24 h de contato do adsorvente com a solução, os adsorventes utilizados estão apresentados na Tabela 9.

Os resultados mostram que a biomassa tratada com AlCl_3 , tanto bruta quando previamente protonada, apresentaram uma baixa eficiência na remoção de Cr(VI) (Figura 31).

O estudo também mostra que o único tratamento, sem protonação prévia, que mostrou

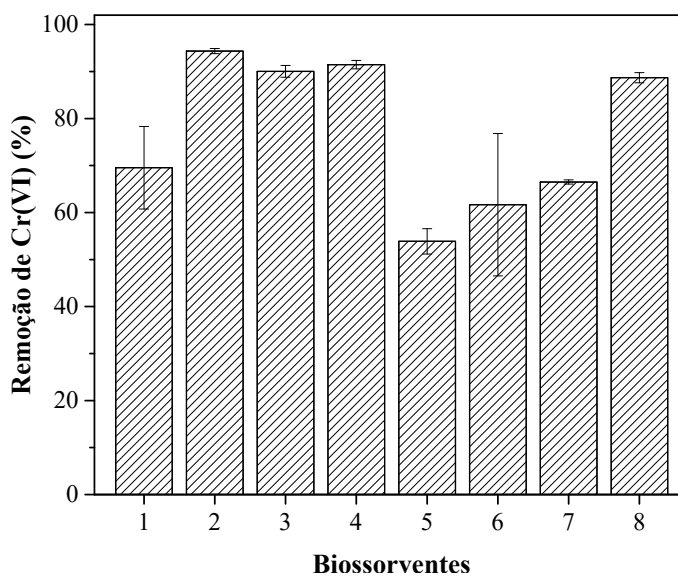
um aumento na remoção de Cr(VI) foi o da alga bruta com FeCl₃, apresentando uma capacidade de remoção próximo de 90% de Cr(VI) em pH 2,5. Este resultado pode ser relacionado ao pH ácido (pH = 2,0) empregado durante o tratamento da alga marrom bruta com solução de FeCl₃ onde os grupos ácidos presentes na superfície da alga já estariam protonados. Também pode-se observar que os diferentes tratamentos não aumentaram a capacidade de remoção de Cr(VI) quando comparados com a alga apenas protonadas.

Tabela 9 - Detalhamento dos adsorventes utilizados nos ensaios de remoção de Cr(VI).

Numeração	Forma antes do tratamento	Tratamento	Nomenclatura utilizada
1	Bruta	Sem tratamento	<i>L. hyperborea</i>
2	Protonada	Sem tratamento	Alga+H
3	Bruta	FeCl ₃	Alga+Fe
4	Protonada	FeCl ₃	Alga-H+Fe
5	Bruta	AlCl ₃	Alga+Al
6	Protonada	AlCl ₃	Alga-H+Al
7	Bruta	TiO ₂	Alga+Ti
8	Protonada	TiO ₂	Alga-H+Ti

Fonte: O autor.

Figura 31 - Porcentagem de remoção de Cr(VI) pela alga *L. hyperborea*: 1 = bruta, 2 = Alga-H, 3 = Alga-Fe, 4 = Alga-H-Fe, 5 = Alga-Al, 6 = Alga-H-Al, 7 = Alga-Ti e 8 = Alga-H-Ti. Condições experimentais: [Cr(VI)]₀ = 40 mg/L em pH = 2,5; temperatura = 25 °C e dose de adsorvente = 4,0 g/L.



Fonte: O autor

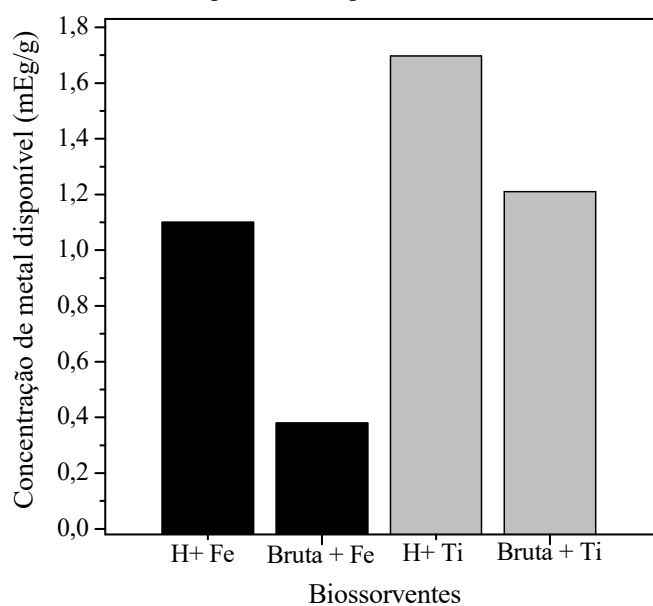
5.5 METAIS Ti E Fe DISPONÍVEIS NA SUPERFÍCIE DA ALGA PARA REAÇÃO

Foi realizado a quantificação dos metais impregnados na superfície das algas para verificar a disponibilidade destes na reação de redução do Cr(VI), as algas avaliadas foram; algas marrons *L. hyperborea* tratadas com FeCl₃ e TiO₂, com e sem protonação prévia. Sabendo que todo metal presente na superfície da alga é um potencial agente redutor, foi considerado que todo o metal que está recobrindo a superfície estará disponível para reação redutiva.

A Figura 31 mostra a quantidade em mEq de metal por g de alga (mEq/g), sendo possível observar que a alga protonada e tratada com FeCl₃ e TiO₂ tem mais metal disponível para reação do que a alga sem protonação prévia. O pré-tratamento de protonação com HNO₃ se faz necessário, portanto, quando o objetivo é uma maior impregnação de metal na superfície do biomaterial. Além disso, é possível concluir que as algas possuem uma maior quantidade de Ti do que Fe.

A partir dos resultados apresentados nas Figuras 31 e 32 direcionou-se os demais estudos para as algas que apresentaram as maiores porcentagens de remoção de Cr(VI) e que continham mais metal na sua composição: Alga-H, Alga-H-Fe e Alga-H-Ti.

Figura 32 - Níveis de ferro (■) e titânio (■) presente na superfície da alga *L. hyperborea* nas formas bruta e previamente protonada.



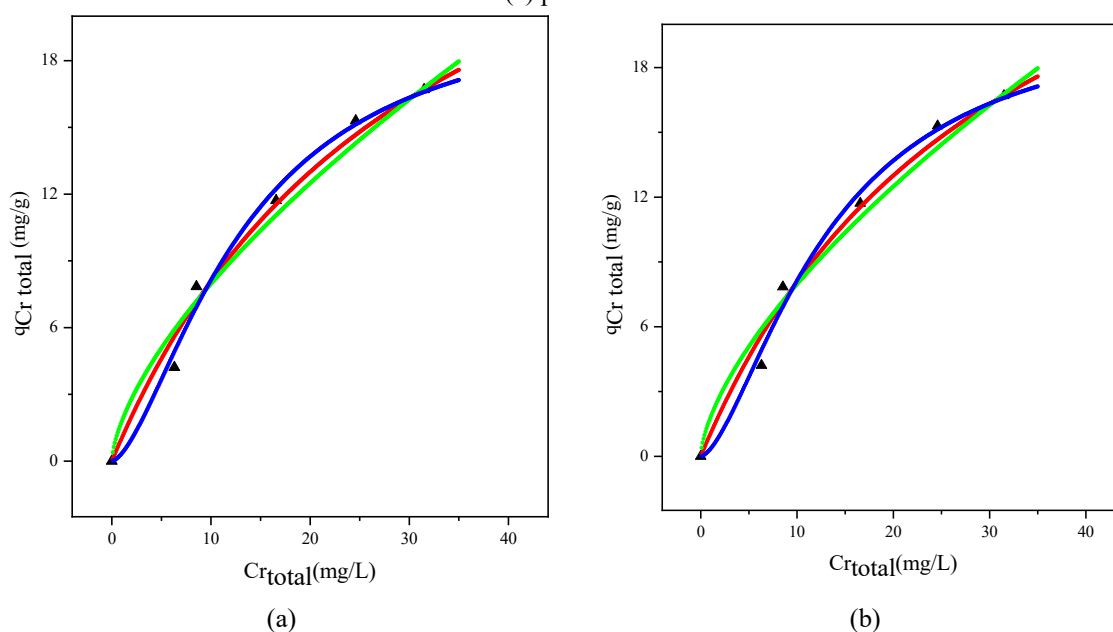
Fonte: O autor

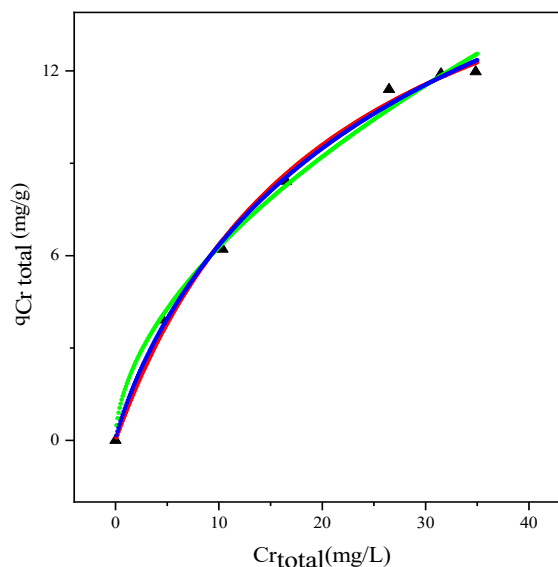
5.6 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

As isotermas foram realizadas utilizando a alga marrom protonada, alga marrom previamente protonada e posteriormente tratada por Fe e Ti. A concentração de material adsorvente foi variada em 0,25, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 e 8,0 g/L mantendo a concentração inicial de Cr(VI) em 40 mg/L, temperatura em 25 °C e pH em 2,5 os frascos foram mantidos em agitação orbital durante 24 h.

Os resultados experimentais obtidos foram ajustados pelos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich, descritos na seção de revisão da literatura, e os cálculos foram realizados em função do cromo total, uma vez que a finalidade do tratamento é modificar a superfície do biomaterial e proporcionar a adsorção de espécies catiônicas e aniônicas. As Figuras 33 (a), (b) e (c) mostram as curvas de equilíbrio obtidas nos ensaios utilizando a alga protonada, protonada mais ferro e protonada mais titânio, respectivamente.

Figura 33 - Resultados experimentais de equilíbrio (\blacktriangle) e previstos pelo modelo de Langmuir (—), Freundlich (—) e Langmuir-Freundlich (—) para a remoção de cromo total utilizando as algas: (a) protonada, (b) protonada + ferro e (c) protonada + titânio.





(c)

Fonte: O autor

As Tabelas 10, 11 e 12 mostram os parâmetros obtidos com os ajustes feitos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para as três algas estudadas.

Tabela 10 - Parâmetros do modelo de equilíbrio de Langmuir para as algas protonada, protonada + ferro e protonada + titânio.

	Alga H ⁺	Alga H ⁺ Fe	Alga H ⁺ Ti
R ²	0,99	0,98	0,94
q_{max} (mg/g)	12,74	33,24	19,60
K_L (L/min)	0,01	0,03	0,05
RMSE*	0,26	0,67	0,28

*RMSE = Raiz quadrada do erro médio

Fonte: O autor

Tabela 11 - Parâmetros do modelo de equilíbrio de Freundlich para as algas protonada, protonada + ferro e protonada + titânio.

	Alga H ⁺	Alga H ⁺ Fe	Alga H ⁺ Ti
R ²	0,99	0,98	0,99
n	2,35	1,39	1,80
K_F (mg/g)	2,20	1,78	1,75
RMSE*	0,19	0,88	0,34

*RMSE = Raiz quadrada do erro médio

Fonte: O autor

Tabela 12 - Parâmetros do modelo de equilíbrio de Langmuir-Freundlich para as algas protonada, protonada + ferro e protonada + titânio.

	Alga H ⁺	Alga H ⁺ Fe	Alga H ⁺ Ti
R ²	0,99	0,99	0,99
q_{max} (mg/g)	23,39	20,78	24,07
b	0,08	0,02	0,05
RMSE*	0,17	0,49	0,27

*RMSE = Raiz quadrada do erro médio

Fonte: O autor

As isotermas dão o auxílio para determinar a capacidade de adsorção das algas tratadas, e ajuda a fazer considerações necessárias sobre o desempenho do sistema de adsorção, permitindo assim uma melhor avaliação teórica e também uma interpretação termodinâmica (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003; FAGUNDES-KLEN *et al.*, 2007; YEOUNG-SANG YUN *et al.*, 2001).

Os coeficientes de determinação (R²) mostram uma boa concordância entre os dados experimentais de equilíbrio e os dados obtidos por todos os modelos dentro das faixas de concentrações estudadas. Apesar destes modelos não serem capazes de descrever com exatidão os mecanismos das reações de redução do Cr(VI) a Cr(III) e posterior adsorção do cromo na superfície das algas, todos adequam-se aos resultados experimentais fornecendo informações úteis para a comparação das capacidades de adsorção e para o aumento de escala do processo (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

O modelo de Langmuir pressupõe a adsorção monocamada na superfície do adsorvente, em que a constante q_{max} do modelo de Langmuir representa a capacidade máxima de cromo total adsorvido. Através dos valores de q_{max} é possível notar uma superioridade de remoção de Cr_{total} da alga protonada e recoberta por ferro, seguido pela alga somente protonada. A constante de Langmuir K_L é atribuída ao grau de afinidade dos sítios de adsorção e está relacionado à energia de adsorção (KESHTKAR *et al.*, 2019a); logo os valores de K_L encontrados mostram que o cromo possui maior afinidade pelos sítios de ligação da alga H+Ti (0,05 L/min), seguidos pela alga H+Fe (0,03 L/min) e alga H+ (0,01 L/min).

O modelo de adsorção de Freundlich assume uma adsorção heterogênea em diferentes centros ativos de energia e em multicamadas. Na expressão matemática da equação de Freundlich K_f é uma constante que está relacionada à capacidade de adsorção e a constante n do modelo é associado com a maneira como a adsorção acontece. Para a constante $n \geq 1$ o processo de adsorção é favorável e para $n \leq 1$ este processo é dito como desfavorável (SANTOS

et al., 2018). Os experimentos realizados com a alga apenas protonada apresentam K_f igual a 2,2 mg/g, seguida pelos experimentos realizados com a alga H+Fe (1,8 mg/g) e pelos experimentos realizados com a alga H+Ti (1,7 mg/g), indicando que a alga protonada possui maior capacidade de adsorção, se for assumido que o processo adsorptivo ocorre em multicamadas. A constante n do modelo de Freundlich nos três bioadsorventes testados foi maior do que 1, H+ = 2,3, H+Fe = 1,4 e H+Ti = 1,8 mostrando que a adsorção de cromo é favorável nos três adsorventes estudados.

O modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich mostra que a capacidade máxima de cromo adsorvido é similar para os três bioadsorventes, variando entre 21 e 24 mg/g. O grau de heterogeneidade relacionada ao parâmetro b do modelo mostra que a superfície da alga com maior diversidade de grupos ligantes seria a da alga somente protonada seguida por H+Ti e H+Fe.

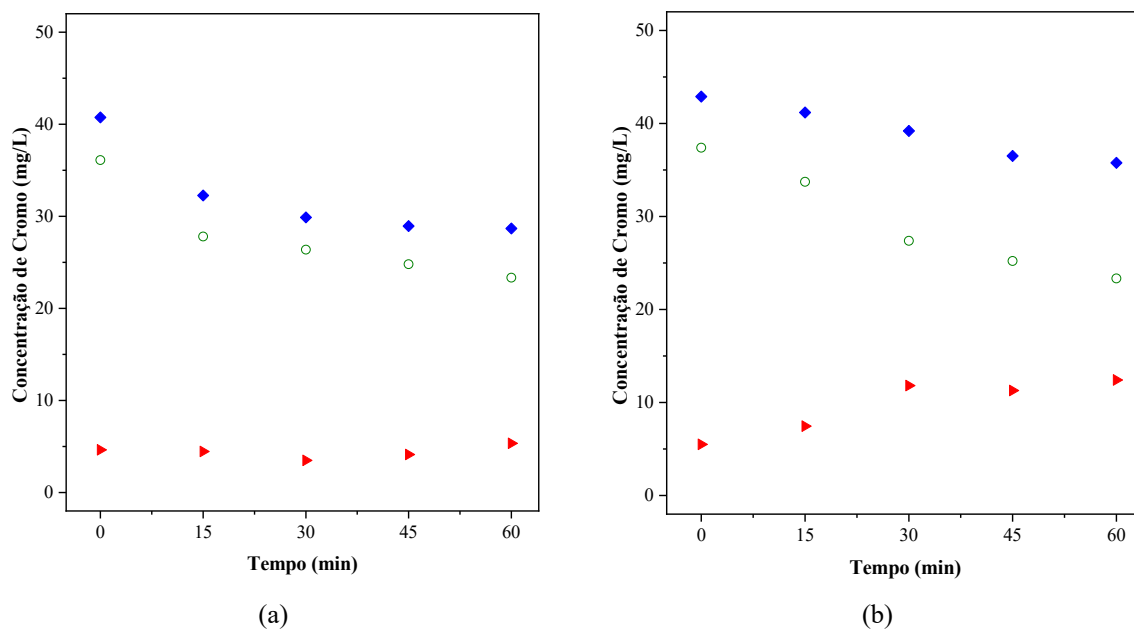
5.7 CINÉTICA DE REDUÇÃO E ADSORÇÃO DE CROMO COM EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO UV

Os ensaios submetidos à radiação ultravioleta foram realizados em um fotorreator (descrito na seção 4) utilizando como bioadsorvente a alga marrom protonada, protonada e impregnada com ferro e protonada impregnada com titânio, com dose destes adsorventes igual a 10 g/L, durante um tempo de exposição de radiação ultravioleta de 60 min. O mesmo experimento foi realizado para os mesmos adsorventes nas mesmas condições experimentais, porém na ausência de radiação ultravioleta.

É observado nas Figuras 34, 35 e 36 que primeiramente todo o cromo presente em solução a pH 2,5 está na forma de Cr(VI) e que a concentração de Cr(III) vai aumentando com o tempo, devido à redução do Cr(VI) tanto pelos grupos doadores de elétrons, presentes na parede celular do bioadsorvente, quanto pela reação de fotoredução provocada pelo Fe e Ti presentes em solução na presença de radiação. Além disso, é possível observar que a concentração de Cr total diminuiu ao longo do tempo, indicando que o Cr(III) é adsorvido pelo bioadsorvente.

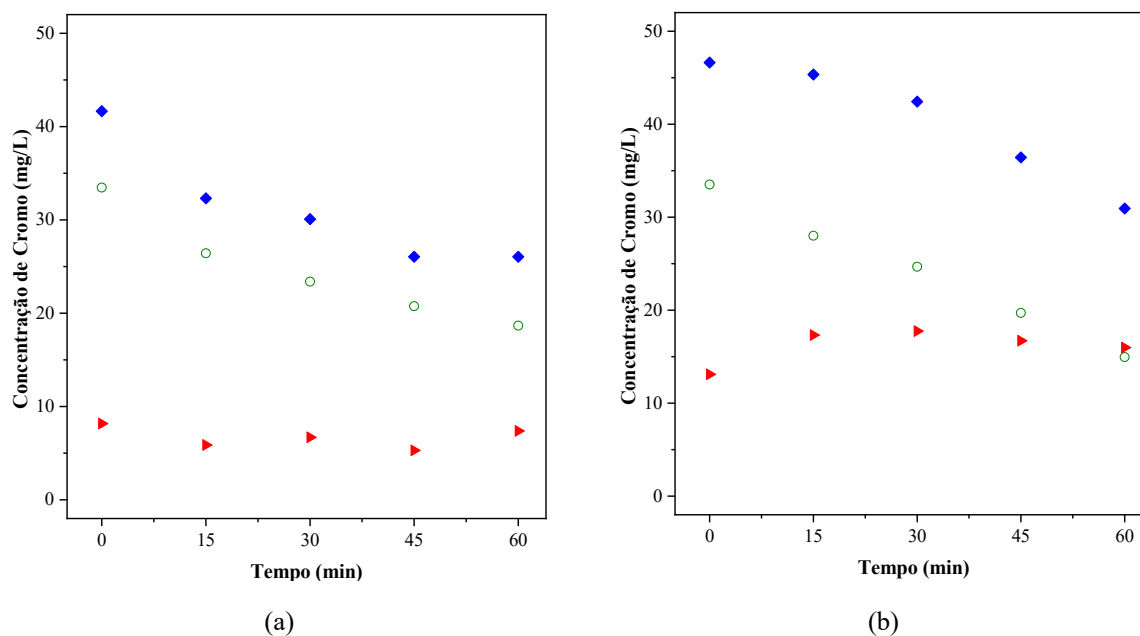
Figura 34 - Concentrações de Cr(VI), Cr(III) e Cr Total ao longo do tempo utilizando a alga *Laminaria hyperborea* protonada (H⁺): (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. Condições experimentais:

$[\text{Cr(VI)}]_0 = 40 \text{ mg/L}$; dose de adsorvente = 10 g/L; pH = 2,5. \blacklozenge $[\text{Cr}_{\text{Total}}]$, \circ $[\text{Cr(VI)}]$, \blacktriangleright $[\text{Cr(III)}]$.



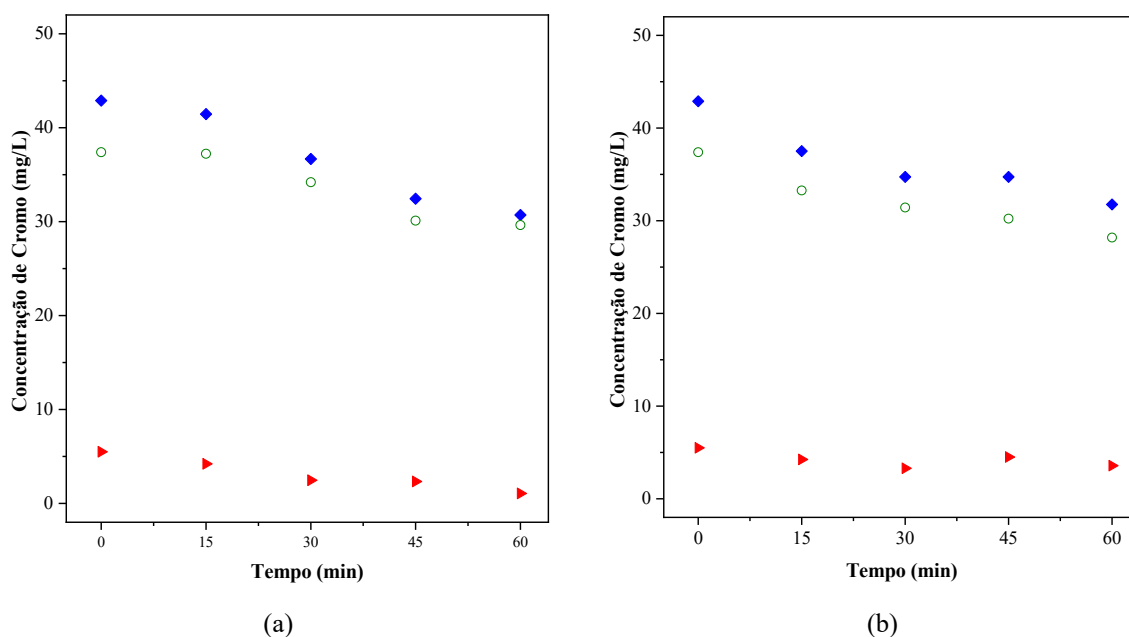
Fonte: O autor

Figura 35 - Concentrações de Cr(VI), Cr(III) e Cr Total ao longo do tempo utilizando a alga *Laminaria hyperborea* protonada + ferro (H⁺+Fe): (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. Condições experimentais: $[\text{Cr(VI)}]_0 = 40 \text{ mg/L}$; dose de adsorvente = 10 g/L; pH = 2,5. \blacklozenge $[\text{Cr}_{\text{Total}}]$, \circ $[\text{Cr(VI)}]$, \blacktriangleright $[\text{Cr(III)}]$.



Fonte: O autor

Figura 36 - Concentrações de Cr(VI), Cr(III) e Cr Total ao longo do tempo utilizando a alga *Laminaria hyperborea* protonada + titânio (H+Ti): (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. Condições experimentais: $[\text{Cr(VI)}]_0 = 40 \text{ mg/L}$; dose de adsorvente = 10 g/L; pH = 2,5. \blacklozenge $[\text{Cr}_{\text{Total}}]$, \circ $[\text{Cr(VI)}]$, \blacktriangleright $[\text{Cr(III)}]$.



Fonte: O autor

Comparando todos os experimentos realizados no tempo de 60 min (Tabela 13) é possível observar uma eficiência de redução de Cr(VI) a Cr(III) na seguinte ordem: Alga-H+Fe > H+Fe + UV > H ~ H UV > H+Ti + UV > H+Ti.

A alga *Laminaria hyperborea* protonada e tratada com TiO_2 e FeCl_3 e exposta a radiação ultravioleta reduziram o Cr(VI) para Cr(III) em 38, 25 e 44% respectivamente. Já os experimentos realizados com ausência da radiação UV promoveram uma redução de 30, 20 e 55%. Podendo assim concluir que o ferro desempenha um papel importante na reação de fotorredução do Cr(VI). Para estas condições experimentais não foi observada uma contribuição expressiva da radiação ultravioleta na redução de Cr(VI) a Cr(III), fato que pode ser explicado pela baixa concentração de fotocatalisadores na superfície do adsorvente (Figura 32) ou pela redução de Fe(III) para Fe(II) em paralelo, indicando assim uma possível competição no processo de redução entre cromo e ferro (JIANG *et al.*, 2019).

Uma solução para este problema seria o aumento da quantidade de catalisador disponível através do aumento da dose do biossorvente; no entanto podem haver efeitos positivos e negativos com o aumento da dose, tais como, (i) o aumento da geração de elétrons resultando no aumento da redução de Cr(VI), e (ii) o bloqueio da radiação pela turbidez diminuindo a taxa de reação (KAJITVICHYANUKUL *et al.*, 2002; KU; JUNG, 2001).

Tabela 13 - Variação da concentração de cromo após 60 min de contato com diferentes adsorventes na presença e ausência de radiação UV.

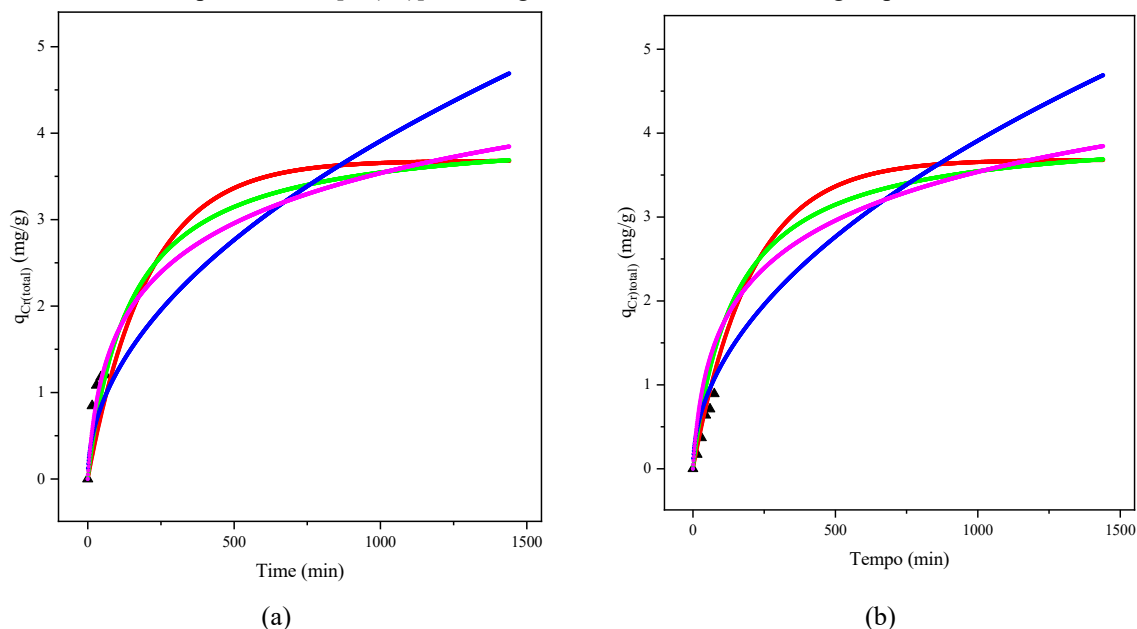
Adsorvente	Radiação UV	[Cr_{total}] (mg/L)	[Cr(VI)] (mg/L)	[Cr(III)] (mg/L)	Remoção de Cr(VI) (%)	q_{CrTotal} (mg/g)
Alga H+	Não	28,68	23,34	5,34	35	1,27
Alga H+	Sim	35,76	23,34	12,42	38	1,39
Alga H+Fe	Não	26,05	18,67	7,38	44	1,47
Alga H+Fe	Sim	30,94	14,96	15,98	55	1,84
Alga H+Ti	Não	30,71	29,64	1,07	21	0,77
Alga H+Ti	Sim	31,76	28,18	3,58	25	0,91

Fonte: O autor

5.7.1 Ajustes dos dados experimentais

Os dados cinéticos experimentais obtidos em todos os experimentos com 10 g/L de biossorvente, foram ajustados pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, difusão intraparticular e pela equação de Elovich e as curvas destes modelos são observadas nas Figuras 37 (a) e (b) para alga protonada, Figuras 38 (a) e (b) para alga protonada + ferro e Figuras 39 (a) e (b) para alga protonada + titânio, e os parâmetros obtidos para cada tipo de ajuste são mostrados nas Tabelas 14 (H+), 15 (H+Fe) e 16 (H+Ti).

Figura 37 - Adsorção de Cr_{Total} ao longo do tempo utilizando a alga *Laminaria hyperborea* protonada (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. (\blacktriangle) dados experimentais e ajuste dos modelos de (—) pseudo-primeira ordem, (—) pseudo-segunda ordem, (—) difusão intrapartícula, (—) Equação de Elovich. Condições experimentais: $[Cr(VI)]_0 = 40 \text{ mg/L}$; dose de adsorvente = 10 g/L ; $\text{pH} = 2,5$.



Fonte: O autor

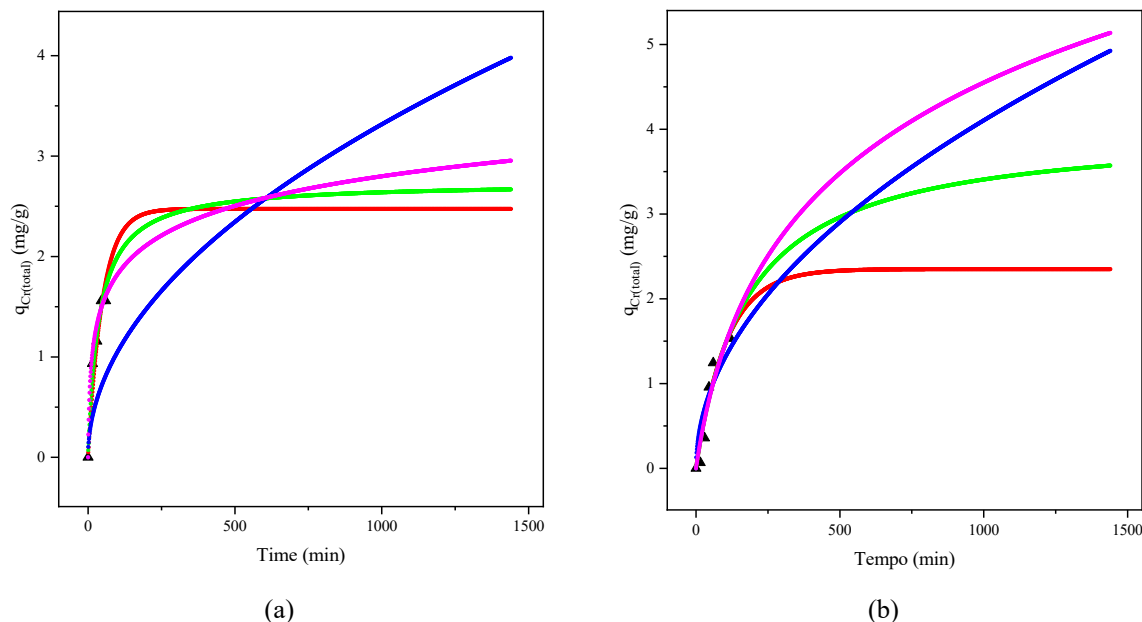
Tabela 14 - Parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes dos dados experimentais para alga protonada.

H+ (Ausência de radiação UV)				
Modelo cinético	R^2	RMSE*		
Pseudo-primeira ordem	0,85	0,39	$k_1=0,0049 \text{ (1/h)}$	$q_e=3,68 \text{ (mg/g)}$
Pseudo-segunda ordem	0,92	0,28	$k_2=0,0017 \text{ (g/mg.min)}$	$q_e=4,05 \text{ (mg/g)}$
Difusão intrapartícula	0,88	0,35	$k_p=0,12 \text{ (mg/g.min}^{1/2}\text{)}$	
Elovich	0,97	0,15	$\beta=1,16 \text{ (g/mg)}$	$\alpha=0,05 \text{ (g/mg.min)}$
H+ (Presença de radiação UV)				
Modelo cinético	R^2	RMSE*		
Pseudo-primeira ordem	0,98	0,03	$k_1=0,0046 \text{ (1/h)}$	$q_e=3,04 \text{ (mg/g)}$
Pseudo-segunda ordem	0,98	0,03	$k_2=0,0004 \text{ (g/mg.min)}$	$q_e=5,73 \text{ (mg/g)}$
Difusão intrapartícula	0,89	0,10	$k_p=0,09 \text{ (mg/g.min}^{1/2}\text{)}$	
Elovich	0,98	0,03	$\beta=0,37 \text{ (g/mg)}$	$\alpha=0,014 \text{ (g/mg.min)}$

*RMSE = Raiz quadrada do erro médio

Fonte: O autor

Figura 38 - Adsorção de Cr_{Total} ao longo do tempo utilizando a alga *Laminaria hyperborea* protonada + Fe (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. (\blacktriangle) dados experimentais e ajuste dos modelos de (—) pseudo-primeira ordem, (—) pseudo-segunda ordem, (—) difusão intrapartícula, (—) Equação de Elovich. Condições experimentais: $[Cr(VI)]_0 = 40 \text{ mg/L}$; dose de adsorvente = 10 g/L; pH = 2,5.



Fonte: O autor

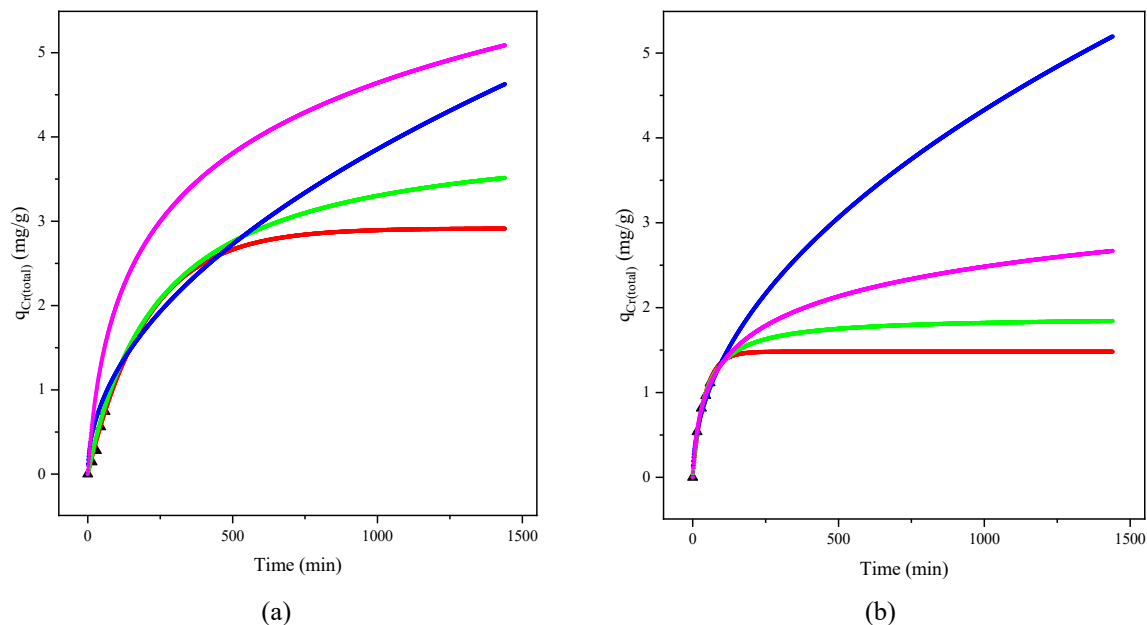
Tabela 15 - Parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes dos dados experimentais para alga protonada + ferro.

H+Fe (Ausência de radiação UV)				
Modelo cinético	R²	RMSE*		
Pseudo-primeira ordem	0,96	0,16	$k_1=0,02 \text{ (1/h)}$	$q_e=2,47 \text{ (mg/g)}$
Pseudo-segunda ordem	0,99	0,08	$k_2=0,01 \text{ (g/mg.min)}$	$q_e=2,73 \text{ (mg/g)}$
Difusão intrapartícula	0,14	0,75	$k_p=0,10 \text{ (g/mg.min}^{1/2}\text{)}$	
Elovich	0,97	0,14	$\beta=2,34 \text{ (g/mg)}$	$\alpha=0,30 \text{ (g/mg.min)}$
H+Fe (Presença de radiação UV)				
Modelo cinético	R²	RMSE*		
Pseudo-primeira ordem	0,91	0,17	$k_1=0,01 \text{ (1/h)}$	$q_e=2,35 \text{ (mg/g)}$
Pseudo-segunda ordem	0,90	0,18	$k_2=0,0014 \text{ (g/mg.min)}$	$q_e=4,01 \text{ (mg/g)}$
Difusão intrapartícula	0,81	0,25	$k_p=0,13 \text{ (g/mg.min}^{1/2}\text{)}$	
Elovich	0,90	0,18	$\beta=0,58 \text{ (g/mg)}$	$\alpha=0,02 \text{ (g/mg.min)}$

*RMSE = Raiz quadrada do erro médio

Fonte: O autor

Figura 39 - Adsorção de Cr_{Total} ao longo do tempo utilizando a alga *Laminaria hyperborea* protonada + Ti (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. (\blacktriangle) dados experimentais e ajuste dos modelos de (—) pseudo-primeira ordem, (—) pseudo-segunda ordem, (—) difusão intrapartícula, (—) Equação de Elovich. Condições experimentais: $[Cr(VI)]_0 = 40 \text{ mg/L}$; dose de adsorvente = 10 g/L ; $\text{pH} = 2,5$.



Fonte: O autor

Tabela 16 - Parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes dos dados experimentais para alga protonada + titânio.

H+Ti (Ausência de radiação UV)				
Modelo cinético	R²	RMSE*		
Pseudo-primeira ordem	0,99	0,05	$k_1=0,0048 \text{ (1/h)}$	$q_e=2,91 \text{ (mg/g)}$
Pseudo-segunda ordem	0,99	0,04	$K_2=0,0011 \text{ (g/mg.min)}$	$q_e=4,00 \text{ (mg/g)}$
Difusão intrapartícula	0,98	0,13	$k_p=0,12 \text{ (g/mg.min}^{1/2}\text{)}$	
Elovich	0,99	0,06	$\beta=0,80 \text{ (g/mg)}$	$\alpha=0,80 \text{ (g/mg.min)}$
H+Ti (Presença de radiação UV)				
Modelo cinético	R²	RMSE*		
Pseudo-primeira ordem	0,99	0,04	$k_1=0,02 \text{ (1/h)}$	$q_e=1,48 \text{ (mg/g)}$
Pseudo-segunda ordem	1,0	0,02	$k_2=0,01 \text{ (g/mg.min)}$	$q_e=1,89 \text{ (mg/g)}$
Difusão intrapartícula	0,98	0,05	$k_p=0,13 \text{ (g/mg.min}^{1/2}\text{)}$	
Elovich	1,0	0,0082	$\beta=1,95 \text{ (g/mg)}$	$\alpha=0,06 \text{ (g/mg.min)}$

*RMSE = Raiz quadrada do erro médio

Fonte: O autor

Pela análise dos coeficientes de determinação (R^2), que variam de 0,99 a 1,0, se pode concluir que o processo de redução seguido de adsorção pela alga marrom protonada, protonada + ferro e protonada + titânio, segue o perfil cinético de pseudo-segunda ordem. Outro modelo que também teve um R^2 bem próximo de 1,0 e também pode descrever bem as cinéticas foi o modelo de Elovich.

Segundo o modelo de pseudo-segunda ordem, a quantidade de cromo adsorvida no equilíbrio (q_e) utilizando as algas protonadas na ausência e na presença de radiação UV, respectivamente, é de 4,05 e 5,73 mg/g para a alga H+, 2,73 e 4,01 mg/g para o H+Fe e 4,00 e 1,89 mg/g para o H+Ti. Conclui-se, portanto, que a radiação UV favorece o processo de remoção de cromo. Já o tempo necessário para atingir o equilíbrio foi de 1440 e 1430 min para a alga H+, 1379 e 1419 min para H+Fe e 1414 e 1264 min para H+Ti. A boa correlação dos dados experimentais ao modelo de pseudo-segunda ordem sugere que a etapa limitante da taxa de transferência é governada pela quimissorção, em que a remoção de cromo da solução é devido às interações físico-químicas entre as duas fases (HO; MCKAY, 1999).

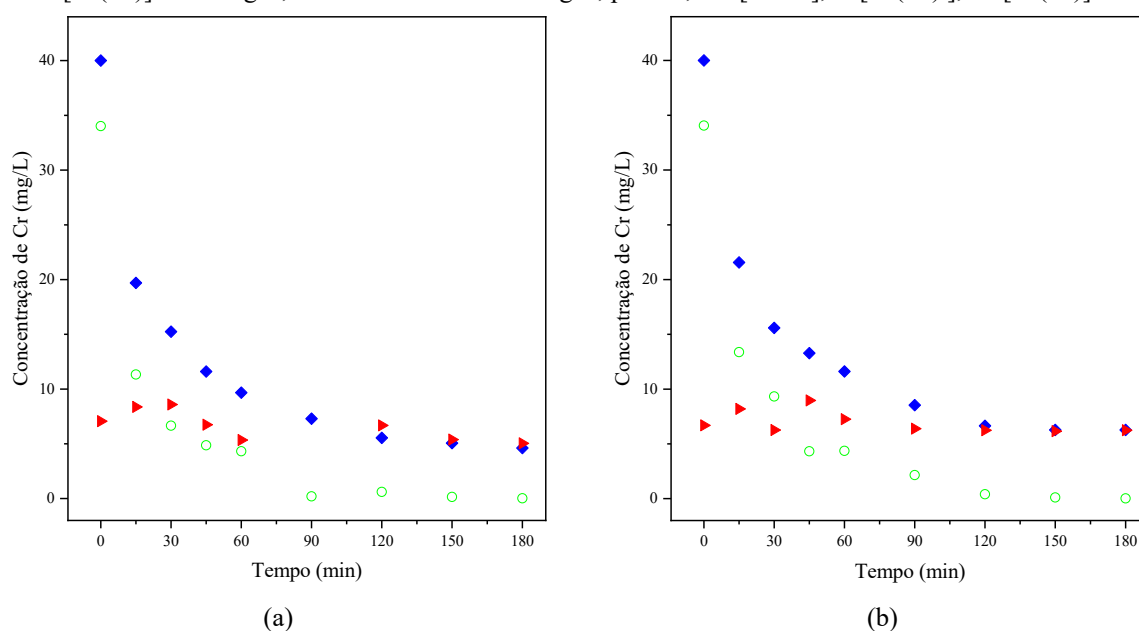
O modelo da equação de Elovich assume que a superfície do adsorvente é energeticamente heterogênea; isso indica que as interações entre as espécies adsorvidas e as desorvidas podem afetar consideravelmente a cinética de adsorção. A taxa de adsorção inicial (α), utilizando as algas protonadas na ausência e na presença de radiação UV, foi de 0,05 e 0,01 mg/g.min para H+, 0,30 e 0,02 mg/g.min para H+Fe e 0,80 e 0,06 mg/g.min para H+Ti. As constantes de desorção (β) obtidas foram 1,2 e 0,4 mg/g para a alga protonada, 2,3 e 0,6 mg/g para a alga H+Fe, 0,8 e 1,9 mg/g para a alga H+Ti, revelando valores de α mais baixos que β , indicando que o grau de cobertura e a energia de ativação afetam mais a cinética do que a taxa inicial de adsorção (OLIVEIRA *et al.*, 2017). A boa concordância do modelo com os dados experimentais indica que o processo envolve quimissorção e esta é a etapa determinante da cinética (E. DA SILVA *et al.*, 2018).

5.8 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE CROMO COM A AUMENTO DA DOSE DE BIOSORVENTE

Nos experimentos realizados com uma dose de biossorvente de 10 g/L não foi possível a completa remoção de Cr(VI) nos níveis exigidos pelo CONAMA (0,1 mg/L) e o efeito da presença da radiação UV também não pode ser claramente observado. Na tentativa de transpor esta barreira, novos experimentos foram realizados com uma dose maior de biossorvente, de 30 g/L.

A Figura 40 (a) e (b) mostra o perfil cinético de adsorção de Cr acompanhado durante 180 min na ausência e presença de radiação UV, utilizando a alga marrom protonada como bioissorvente. É observado que nestas condições experimentais, por não haver impregnação de um fotocatalisador, não houve contribuição da presença de radiação UV na remoção de Cr(VI), sendo que em ambos os casos a concentração de Cr(VI) chegou ao limite mínimo de descarte após 150 min.

Figura 40 - Concentrações de Cr(VI), Cr(III) e Cr Total ao longo do tempo utilizando a alga *Laminaria hyperborea* protonada (H⁺): (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. Condições experimentais: [Cr(VI)]₀ = 40 mg/L; dose de adsorvente = 30 g/L; pH = 2,5. ◆ [Cr_{Total}], ○ [Cr(VI)], ► [Cr(III)].

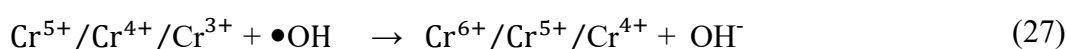
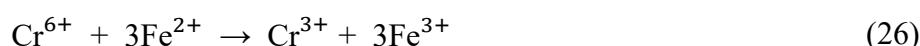
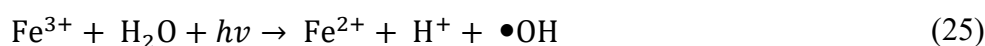


Fonte: O autor

A alga protonada e tratada com FeCl₃ foi testada também nas mesmas condições anteriores com 30 g/L na ausência e presença de radiação UV por 180 min. Analisando os resultados apresentados na Figura 41 é possível observar que ambos os experimentos levaram a uma boa eficiência de redução de Cr(VI), em que se observa o desaparecimento completo dessa espécie em apenas 60 min de contato com a alga, muito mais rápida do que utilizando apenas a alga protonada (150 min). Entretanto, a presença de radiação contribuiu de forma sutil para o aumento da redução de Cr(VI) a Cr(III).

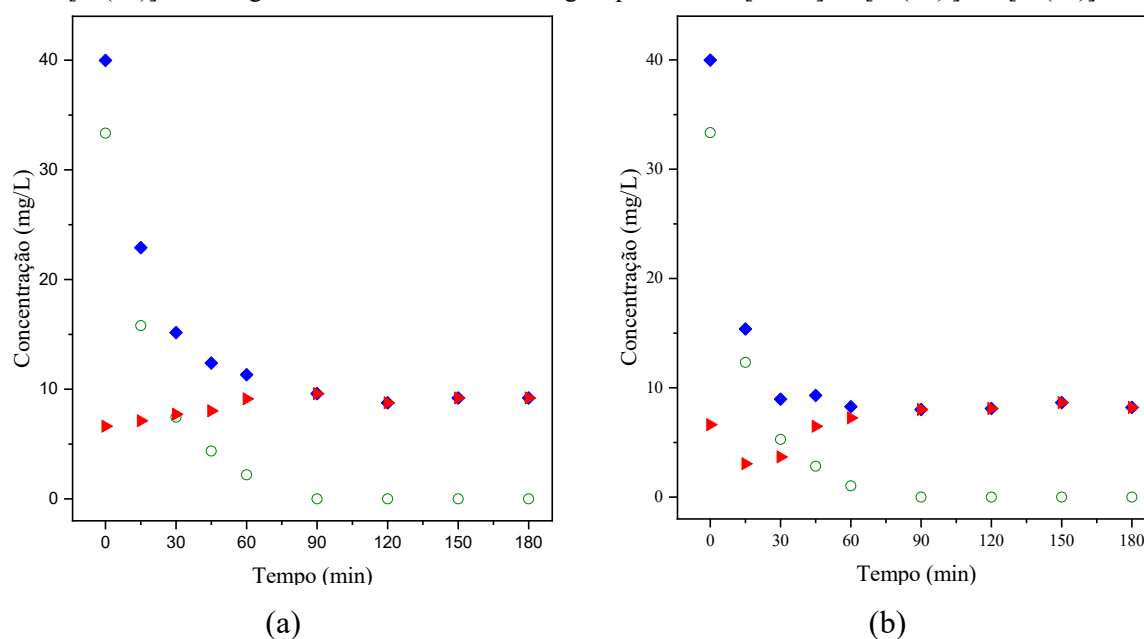
O processo de redução fotocatalítica com ferro ocorre, quando a radiação UV-Vis aumenta a produção do radical •OH formando um ciclo catalítico através da foto-redução de íons férricos em íons ferrosos (Equação (25)) (MARINHO *et al.*, 2016a). A fotorredução do Fe(III) resulta na geração dos radicais de Fe(II) e hidroxila, levando à redução de cromo pelos

íons ferrosos (Equação (26)), mas também à sua reoxidação pelos radicais hidroxila formados (Equação (27)). Para evitar a reoxidação indesejável, são adicionados agentes sacrificantes orgânicos para atuarem como doadores de elétrons (R-COOH), reduzindo a taxa de recombinação e aumentando a eficiência da reação, pois radicais redutores como $\bullet\text{CO}_2^-$ podem ser formados a partir da oxidação de ácidos carboxílicos (MEICHTRY *et al.*, 2011).



Como a alga *L. hyperborea* apresenta uma grande quantidade de grupos doadores de elétrons (SANTOS *et al.*, 2018), estes podem ter sido utilizados para promover a redução de Fe(III) a Fe(II), iniciando o ciclo catalítico mesmo sem a presença da radiação. Já o processo de reoxidação indesejável pode ter sido evitado pela utilização do alginato (ácido carboxílico) como agente sacrificante.

Figura 41 - Concentrações de Cr(VI), Cr(III) e Cr Total ao longo do tempo utilizando a alga *Laminaria hyperborea* protonada + Fe (H+Fe): (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. Condições experimentais: $[\text{Cr(VI)}]_0 = 40 \text{ mg/L}$; dose de adsorvente = 30 g/L; pH = 2,5. \blacklozenge $[\text{Cr}_{\text{Total}}]$, \circ $[\text{Cr(VI)}]$, \blacktriangleright $[\text{Cr(III)}]$.



Fonte: O autor

Na Figura 42 pode ser visto o perfil da cinética da remoção de cromo promovido pela alga marrom, previamente protonada e impregnada com TiO₂, na ausência (Figura 42 (a)) e presença (Figura 42 (b)) de radiação UV. Para estas condições a contribuição da radiação ultravioleta na redução do Cr(VI) a Cr(III) pode ser observada. Sendo que a reação na ausência de radiação não levou a completa remoção de Cr(VI) nos 180 min de teste e a reação na presença de radiação UV levou a completa remoção de Cr(VI) após 120 min. Além disso, a remoção de Cr total também foi promovida pela radiação, sendo que ao final dos 180 min de reação a concentração de Cr total foi de 3,7 mg/L, para a reação na presença de radiação UV e 10,6 mg/L na ausência de radiação.

O princípio da fotocatalise heterogênea de redução do Cr(VI) usando TiO₂, envolve a fotoativação dos elétrons nas partículas de TiO₂ pela luz no comprimento de onda na região do UV-Vis, que é maior que a energia de *bandgap* do TiO₂ (MARINHO *et al.*, 2017). Esta ativação promove a transferência eletrônica da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando o par e^-_{BC}/h^+_{BV} , estas cargas geradas migram para a superfície da partícula, e são capazes de reduzir espécies químicas de potencial redox mais positivos (Equação (28)) (HOFFMANN *et al.*, 1995).

O Cr(VI) tem um potencial redox mais positivo que a BC do TiO₂, logo este é reduzido a Cr(III) por redução direta (Equação (29)), no entanto a lacuna (h^+_{BV}) formada nas moléculas de TiO₂ tem potencial redox suficiente também para reagir com moléculas de H₂O adsorvidas, produzir o radical $\bullet\text{OH}$ (Equações (30) e (31)), estes radicais livres em solução são capazes de oxidar o Cr(III) novamente a Cr(VI) (Equação (32)). É por esta reoxidação que se faz necessária a presença de agentes sacrificantes, grupos orgânicos presente naturalmente na alga, que reagirão preferencialmente com radicais $\bullet\text{OH}$ (Equação (33)) (MEICHTRY *et al.*, 2011).

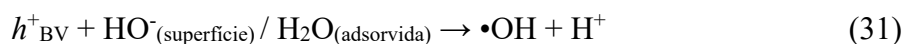
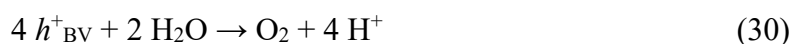
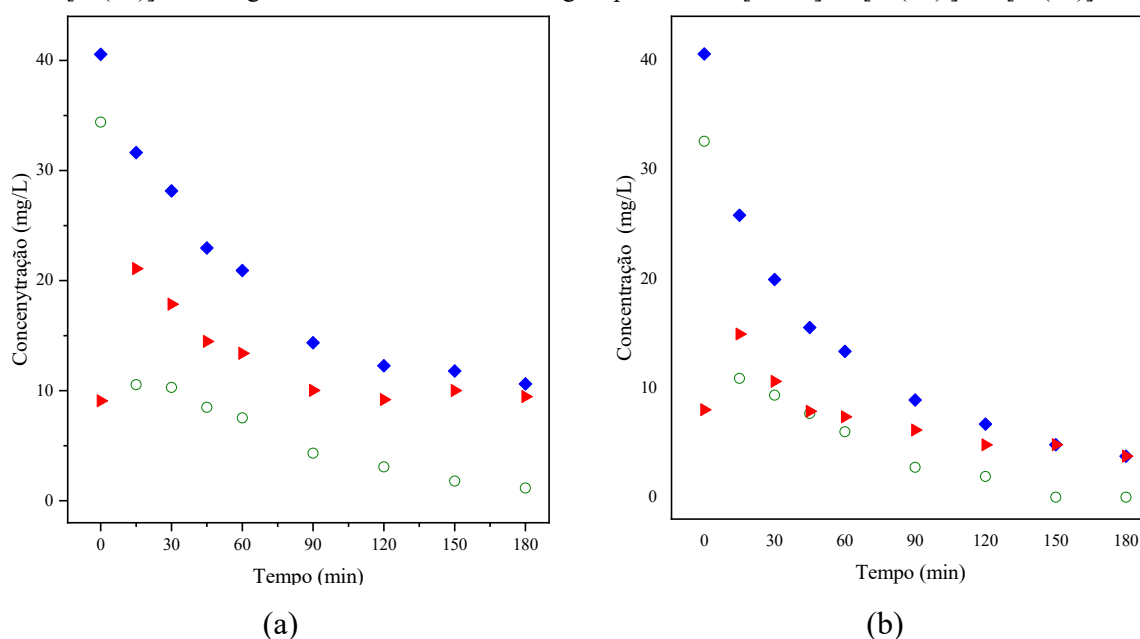


Figura 42 - Concentrações de Cr(VI), Cr(III) e Cr Total ao longo do tempo utilizando a alga *Laminaria hyperborea* protonada + Ti (H+Ti): (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. Condições experimentais: $[\text{Cr(VI)}]_0 = 40 \text{ mg/L}$; dose de adsorvente = 30 g/L; pH = 2,5. \blacklozenge $[\text{Cr}_{\text{Total}}]$, \circ $[\text{Cr(VI)}]$, \blacktriangleright $[\text{Cr(III)}]$.



Fonte: O autor

A Tabela 17 apresenta uma comparação dos resultados obtidos após 90 min de tempo de contato com a alga *L. hyperborea* previamente protonada e posteriormente impregnada com ferro e titânio na presença e ausência de radiação UV. É possível observar que a alga impregnada com ferro foi a que apresentou os melhores resultados, promovendo uma completa redução de Cr(VI) a Cr(III), tanto na presença quanto na ausência de radiação UV, após 90 min. Já a alga marrom protonada e impregnada com titânio foi a que apresentou as menores eficiências de redução de Cr(VI) a Cr(III), chegando a níveis de Cr(VI) de 2,74 e 4,32 mg/L nos experimentos realizados na presença e na ausência de radiação, respectivamente. A redução do Cr(VI) observado nos ensaios com alga marrom somente protonada, com e sem exposição à radiação UV, mostrou que após os 90 min os níveis de Cr(VI) foram de 2,15 e 1,20 mg/L, respectivamente.

Tabela 17 - Variação da concentração de cromo após 90 min de contato com os diferentes adsorventes na presença e ausência de radiação UV.

Adsorvente	Radiação UV	[Cr_{total}] (mg/L)	[Cr(VI)] (mg/L)	[Cr(III)] (mg/L)	Remoção de Cr(VI) (%)	q_{CrTotal} (mg/g)
Alga H ⁺	Não	8,26	1,20	7,06	95	1,09
Alga H ⁺	Sim	8,53	2,15	6,38	94	1,07
Alga H+Fe	Não	9,60	< L.D. *	9,60	100	1,01
Alga H+Fe	Sim	8,01	< L.D. *	8,01	100	1,06
Alga H+Ti	Não	14,34	4,32	10,02	87	0,87
Alga H+Ti	Sim	8,89	2,74	6,15	92	1,05

*L.D. – Limite de detecção

Fonte: o Autor

Conforme os resultados apresentados na Tabela 18, a adsorção de cromo total não foi influenciada pelos diferentes tratamentos propostos e nem pela presença da radiação UV, fato que pode ser explicado uma vez que a quantidade de grupos funcionais presentes na biomassa não varia com o tipo de tratamento aplicado, e este também é um processo que não é influenciado pela radiação UV. Evidenciando que os tratamentos propostos não foram capazes de aumentar a afinidade pelo Cr(VI), e possivelmente apenas o Cr(III) está sendo adsorvido, processo similar ao que ocorre na alga bruta e protonada.

Segundo as normas do Conselho Nacional do Meio Ambiente, os níveis em concentração de Cr(VI) que podem ser descartados no ambiente aquático são de 0,1 mg/L e de Cr(III) são de 1,0 mg/L (CONAMA, 2011). Podendo ser observado na Tabela 16 que o processo de redução fotocatalítica combinado com biossorção proposto atingiu os limites de descarte de Cr(VI) após 180 min para todos os tratamentos, com exceção da alga protonada+Ti na ausência de radiação. Entretanto, apesar de haver adsorção (evidenciada pela redução na concentração de Cr total), fato que não ocorre nos processos fotocatalíticos convencionais, o limite de descarte de Cr(III) não foi atingido em nenhum dos experimentos realizados. Evidenciando a necessidade de melhorar a distribuição da radiação e/ou um aumento ainda maior na dose de adsorvente.

Tabela 18 - Variação da concentração de cromo após 180 min de contato com os diferentes adsorventes na presença e ausência de radiação UV.

Adsorvente	Radiação	[Cr _{Total}]	[Cr(VI)]	[Cr(III)]	Remoção de	<i>q</i> _{CrTotal}
	UV	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	Cr(VI) (%)	(mg/g)
Alga H	Não	4,61	0,02	6,59	100	1,20
Alga H	Sim	6,27	0,03	6,24	100	1,15
Alga H+Fe	Não	9,20	< L.D. *	9,20	100	1,02
Alga H+Fe	Sim	8,20	< L.D. *	8,20	100	1,05
Alga H+Ti	Não	10,61	1,15	9,46	87	0,99
Alga H+Ti	Sim	3,75	< L.D. *	3,75	100	1,22

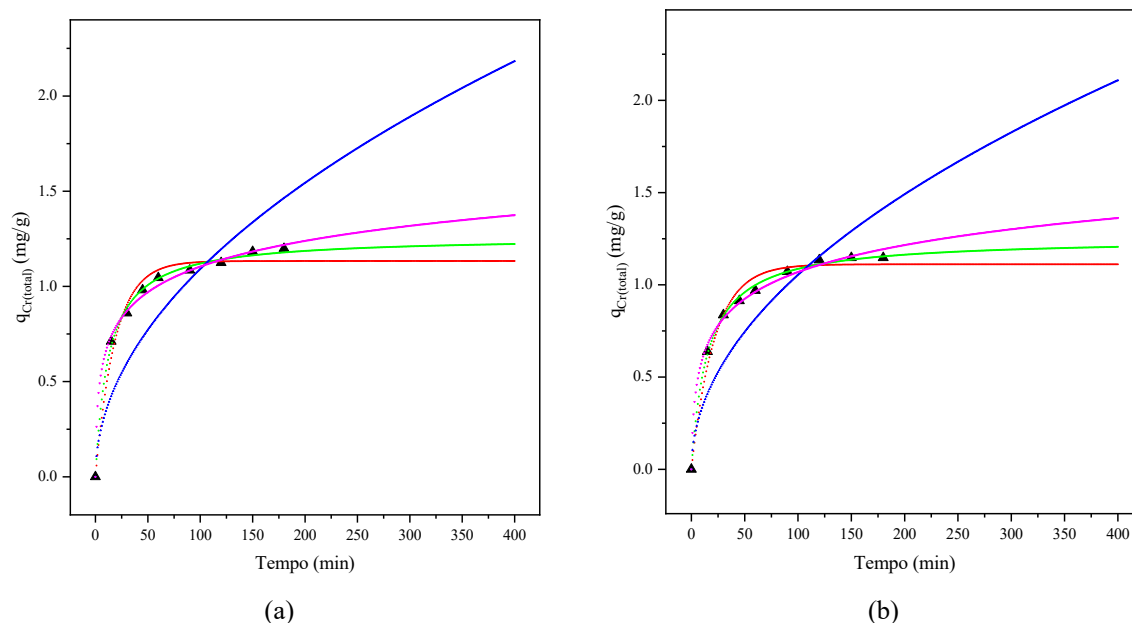
*L.D. – Limite de detecção

Fonte: O autor

5.8.1 Ajustes cinéticos dos dados experimentais

Os resultados gerados experimentalmente nos ensaios realizados com dose de alga de 30 g/L também foram ajustados pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich. Os resultados dos modelos aplicados estão apresentados e nas Figuras 43, 44 e 45 para a alga protonada, protonada+Fe e protonada +Ti, respectivamente ((a) na ausência e (b) na presença de radiação UV). Já as constantes cinéticas obtidas em cada um dos modelos aplicados então apresentados nas Tabelas 19, 20 e 21.

Figura 43 - Adsorção de Cr_{Total} ao longo do tempo utilizando a alga *Laminaria hyperborea* protonada (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. (\blacktriangle) dados experimentais e ajuste dos modelos de (—) pseudo-primeira ordem, (—) pseudo-segunda ordem, (—) difusão intrapartícula, (—) Equação de Elovich. Condições experimentais: $[Cr(VI)]_0 = 40 \text{ mg/L}$; dose de adsorvente = 30 g/L ; $\text{pH} = 2,5$.



Fonte: O autor

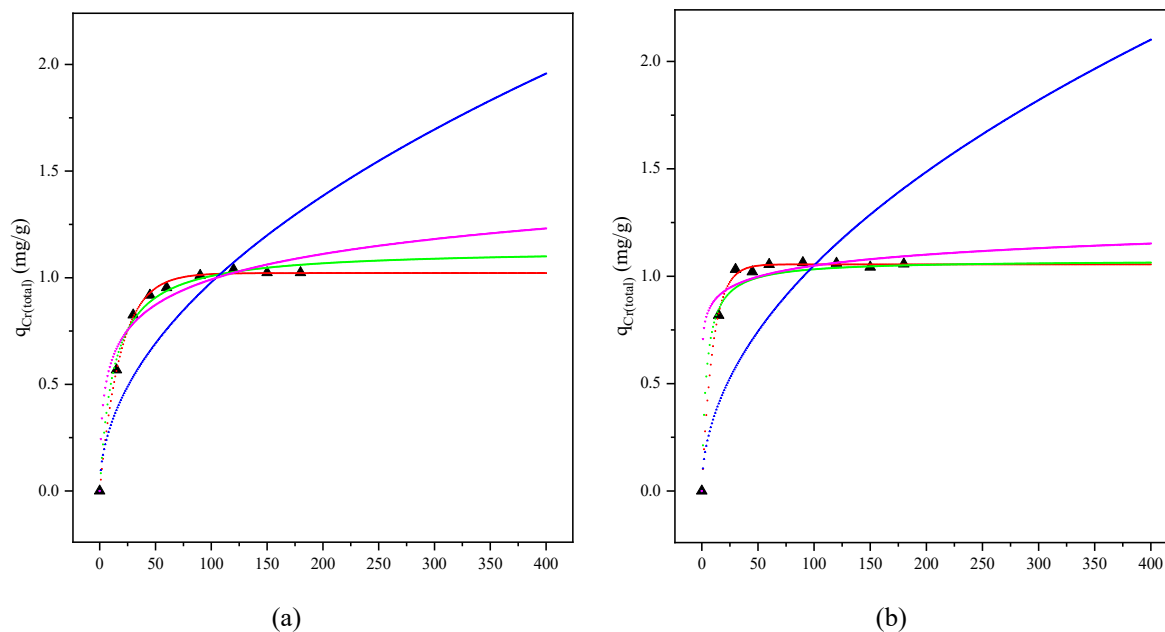
Tabela 19 - Parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes dos dados experimentais para alga protonada.

H+ (Ausência de radiação UV)				
Modelo cinético	R²	RMSE*		
Pseudo-primeira ordem	0,98	0,05	$k_1 = 0,05 \text{ (1/h)}$	$q_e = 1,13 \text{ (mg/g)}$
Pseudo-segunda ordem	0,99	0,0182	$k_2 = 0,06 \text{ (g/mg.min)}$	$q_e = 1,26 \text{ (mg/g)}$
Difusão intrapartícula	0,68	0,20	$k_p = 0,11 \text{ (mg/g min}^{1/2}\text{)}$	
Elovich	1,00	0,02	$\beta = 5,12 \text{ (g/mg)}$	$\alpha = 0,56 \text{ (g./mg.min)}$
H+ (Presença de radiação UV)				
Modelo cinético	R²	RMSE*		
Pseudo-primeira ordem	0,98	0,05	$k_1 = 0,05 \text{ (1/h)}$	$q_e = 1,11 \text{ (mg/g)}$
Pseudo-segunda ordem	0,99	0,02	$k_2 = 0,05 \text{ (g/mg.min)}$	$q_e = 1,25 \text{ (mg/g)}$
Difusão intrapartícula	0,74	0,18	$k_p = 0,10 \text{ (g/mg.min}^{1/2}\text{)}$	
Elovich	0,99	0,02	$\beta = 4,72 \text{ (g/mg)}$	$\alpha = 0,33 \text{ (g/mg.min)}$

*RMSE = Raiz quadrada do erro médio

Fonte: O autor

Figura 44 - Adsorção de Cr_{Total} ao longo do tempo utilizando a alga *Laminaria hyperborea* protonada + Fe (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. (\blacktriangle) dados experimentais e ajuste dos modelos de (—) pseudo-primeira ordem, (—) pseudo-segunda ordem, (—) difusão intrapartícula, (—) Equação de Elovich. Condições experimentais: $[Cr(VI)]_0 = 40 \text{ mg/L}$; dose de adsorvente = 30 g/L ; $\text{pH} = 2,5$.



Fonte: O autor

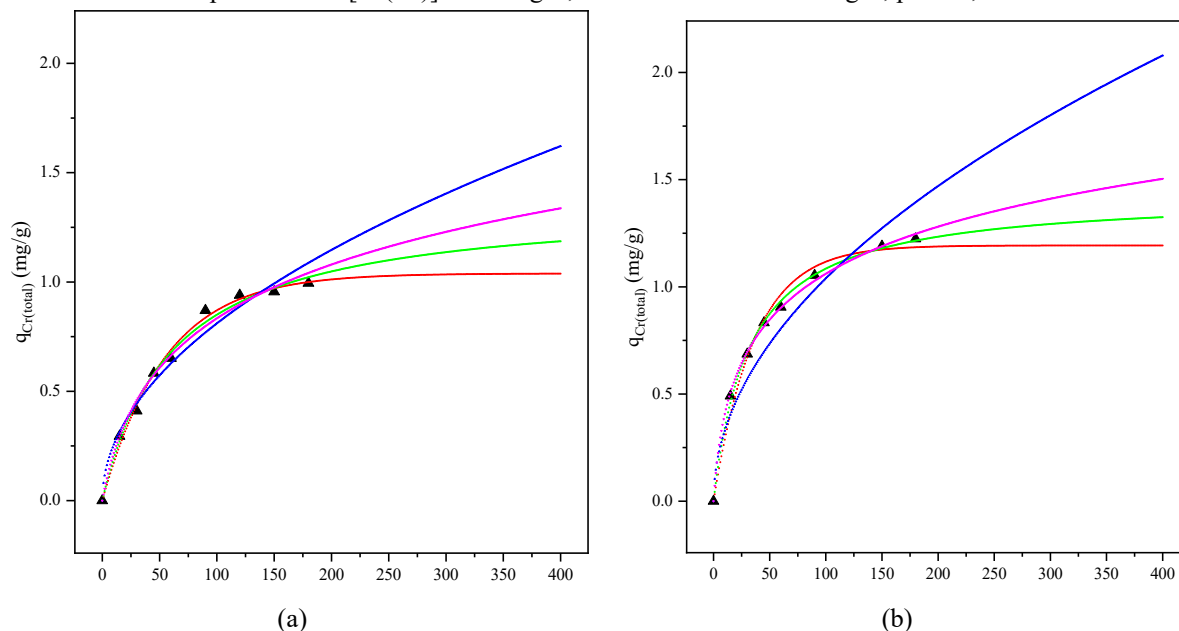
Tabela 20 - Parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes dos dados experimentais para alga protonada + ferro.

H+Fe (Ausência de radiação UV)				
Modelo cinético	R²	RMSE*		
Pseudo-primeira ordem	0,99	0,01	$k_1 = 0,05 \text{ (1/h)}$	$q_e = 1,02 \text{ (mg/g)}$
Pseudo-segunda ordem	0,99	0,02	$k_2 = 0,07 \text{ (g/mg.min}^{1/2}\text{)}$	$q_e = 1,13 \text{ (mg/g)}$
Difusão intrapartícula	0,62	0,19	$k_p = 0,09 \text{ (g/mg.min}^{1/2}\text{)}$	
Elovich	0,97	0,05	$\beta = 5,78 \text{ (g/mg)}$	$\alpha = 0,53 \text{ (g/mg.min)}$
H+Fe (Presença de radiação UV)				
Modelo cinético	R²	RMSE*		
Pseudo-primeira ordem	0,99	0,01	$k_1 = 0,10 \text{ (1/h)}$	$q_e = 1,05 \text{ (mg/g)}$
Pseudo-segunda ordem	0,99	0,03	$k_2 = 0,21 \text{ (g/mg.min)}$	$q_e = 1,10 \text{ (mg/g)}$
Difusão intrapartícula	0,24	0,28	$k_p = 0,10 \text{ (g/mg.min}^{1/2}\text{)}$	
Elovich	0,98	0,05	$\beta = 13,47 \text{ (g/mg)}$	$\alpha = 1024,35 \text{ (g/mg.min)}$

*RMSE = Raiz quadrada do erro médio

Fonte: O autor

Figura 45 - Adsorção de Cr_{Total} ao longo do tempo utilizando a alga *Laminaria hyperborea* protonada + Ti (a) na ausência e (b) na presença de radiação UV. (\blacktriangle) dados experimentais e ajuste dos modelos de (—) pseudo-primeira ordem, (—) pseudo-segunda ordem, (—) difusão intrapartícula, (—) Equação de Elovich. Condições experimentais: $[Cr(VI)]_0 = 40 \text{ mg/L}$; dose de adsorvente = 30 g/L ; $\text{pH} = 2,5$.



Fonte: O autor

Tabela 21 - Parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes dos dados experimentais para alga protonada + titânio.

H+Ti (Ausência de radiação UV)				
Modelo cinético	R²	RMSE*		
Pseudo-primeira ordem	0,99	0,02	$k_1 = 0,02 \text{ (1/h)}$	$q_e = 1,04 \text{ (mg/g)}$
Pseudo-segunda ordem	0,99	0,02	$k_2 = 0,01 \text{ (g/mg.min)}$	$q_e = 1,36 \text{ (mg/g)}$
Difusão intrapartícula	0,97	0,05	$k_p = 0,08 \text{ (g/mg.min}^{1/2}\text{)}$	
Elovich	0,98	0,04	$\beta = 2,57 \text{ (g/mg)}$	$\alpha = 0,03 \text{ (g/mg.min)}$
H+Ti (Presença de radiação UV)				
Modelo cinético	R²	RMSE*		
Pseudo-primeira ordem	0,98	0,043	$k_1 = 0,02 \text{ (1/h)}$	$q_e = 1,19 \text{ (mg/g)}$
Pseudo-segunda ordem	0,99	0,02	$k_2 = 0,02 \text{ (g/mg.min)}$	$q_e = 1,43 \text{ (mg/g)}$
Difusão intrapartícula	0,92	0,11	$k_p = 0,10 \text{ (g/mg.min}^{1/2}\text{)}$	
Elovich	0,99	0,01	$\beta = 3,06 \text{ (g/mg)}$	$\alpha = 0,08 \text{ (g/mg.min)}$

*RMSE = Raiz quadrada do erro médio

Fonte: O autor

Os perfis cinéticos obtidos com os dados experimentais revelam que o processo de remoção de Cr(VI) usando alga marrom protonada, protonada e impregnada com ferro e protonada e impregnada com titânio seguem um modelo cinético de pseudo-segunda ordem nas situações com e sem luz UV, este modelo mostra um $R^2 = 0,99$ em todas as situações estudadas. As concentrações de cromo adsorvido no equilíbrio (q_e) com e sem radiação UV são de 1,26 e 1,25 mg/g para a alga protonada, 1,13 e 1,10 mg/g para a alga H+Fe e 1,36 e 1,43 mg/g para a alga H+Ti. Já o tempo para que atinjam o equilíbrio foi de 980 e 1142 min para a alga protonada, 720 e 480 min para H+Fe e 1294 e 1265 min para a alga H+Ti, mais uma vez a alga protonada tratada com ferro alcança o equilíbrio de adsorção mais rapidamente, apesar de apresentar uma capacidade de adsorção inferior. A boa correlação dos dados experimentais com o modelo de pseudo-segunda ordem indica que a etapa determinante do processo é a quimissorção e a fisissorção de cromo à alga (HO; MCKAY, 1999).

Os ensaios com alga H+ e H+UV também apresentam boa relação com o modelo de Elovich com $R^2 = 1,0$ e $0,99$ respectivamente, a equação de Elovich indica que a alga somente protonada possui uma superfície energeticamente heterogênea e os valores da taxa inicial de adsorção (α) são 0,56 e 0,33 mg/g.min e os valores da constante de dessorção (β), são 12 e 4,72 g/mg revelando valores baixos de α e altos valores de β , o modelo traz fortes indicações da regência das etapas de quimissorção na cinética (E. DA SILVA *et al.*, 2018).

Além disso, é possível observar que o aumento da concentração de alga no reator não altera o perfil cinético do processo como esperado, entretanto os modelos cinéticos aplicados indicam que com o aumento da concentração de catalisador a reação atinge o equilíbrio mais rapidamente.

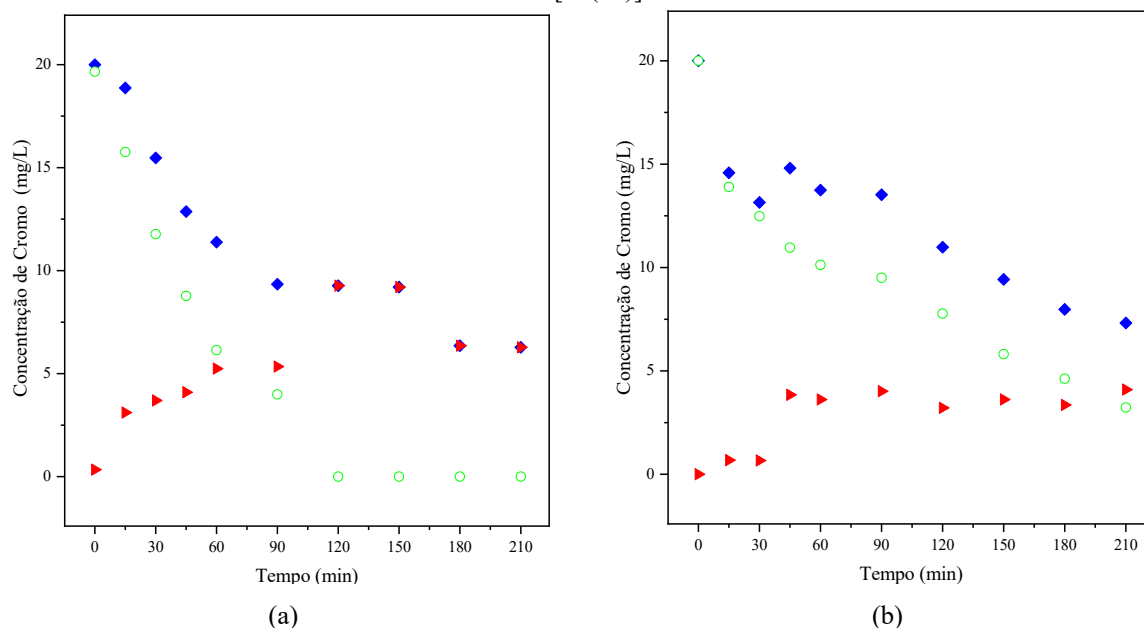
5.9 CINÉTICA DE REDUÇÃO E ADSORÇÃO DE CROMO COM EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO UV EM REATOR RADIAL

Uma vez que os resultados com 30 g/L de adsorvente se mostraram promissores, alcançando os limites de descarte de Cr(VI) após 90 min de reação, foram realizados testes em escala maior a fim de verificar a viabilidade do uso do processo combinado de redução fotocatalítica e adsorção no tratamento de efluentes reais.

Para estes testes foi utilizado um reator tubular (reator radial) com radiação UV realizada de forma concêntrica. Nestes ensaios foram usadas as melhores condições obtidas nos experimentos anteriores: *L. hyperborea* previamente protonada e impregnada com ferro e com titânio com dose de adsorvente de 30 g/L. Entretanto, nestes ensaios optou-se por utilizar uma

concentração inicial menor de Cr(VI) (20 mg/L). Os ensaios foram observados em ciclos com períodos de até 210 min, a Figura 46 (a) mostra os resultados para alga protonada + Fe e Figura 46 (b) os resultados obtidos com a alga protonada + Ti.

Figura 46 - Concentrações de Cr(VI), Cr(III), Cr Total ao longo do tempo utilizando alga *Laminaria hyperborea* (a) protonada + Fe (H+Fe) (b) protonada + Ti (H+Ti). em reator radial com iluminação UV concêntrica. Condições experimentais: $[Cr(VI)]_0 = 20 \text{ mg/L}$; dose de adsorvente = 30 g/L; pH = 2,5. \blacklozenge $[Cr_{Total}]$, \circ $[Cr(VI)]$, \blacktriangleright $[Cr(III)]$.



Fonte: O autor.

Os resultados experimentais comparados em 120 min de contato da alga com a solução (Tabela 22) mostram que a alga protonada + Fe foi mais eficiente em reduzir a concentração de Cr(VI), alcançando o nível de remoção total após 120 min de processo. Neste intervalo de tempo, observou-se que a alga impregnada com ferro foi a que obteve melhor desempenho na adsorção de Cr total da solução, chegando a 0,62 mg Cr total/g alga, comparando aos 0,30 mg Cr total/g alga para a alga H + Ti.

A menor concentração de Cr(VI) observada para os experimentos realizados com a alga protonada + Ti foi de 2,5 mg/L após 210 min, no entanto nenhum dos ensaios chegaram a níveis de Cr(III) aceitáveis pelo CONAMA para o descarte em ambiente aquático. Além disso, pode-se observar que a concentração de cromo total após 120 min de reação é muito similar para os experimentos utilizando a alga impregnada com ferro e titânio. Entretanto, para os experimentos usando a alga impregnada com ferro, apesar de não ser mais observada a presença de Cr(VI) na solução, a concentração de Cr(III) foi superior à encontrada nos experimentos conduzidos com

a alga impregnada com titânio. Este fato pode ser explicado por algumas hipóteses: i) capacidade de redução de Cr(VI) a Cr(III) da alga impregnada com titânio foi inferior, ou ii) a alga impregnada com titânio sofre mais os efeitos do processo de reoxidação.

Os resultados obtidos indicam que o tratamento proposto de redução fotocatalítica combinado com adsorção utilizando a alga impregnada com ferro pode ser utilizado para a remoção total de Cr(VI) de soluções aquosas. A proposta usada neste trabalho destaca-se pela diminuição da concentração de Cr(III), não necessita da adição de um agente sacrificante e é de fácil recuperação do fotocatalisador da solução, tornando promissora a sua aplicação no tratamento de efluentes em escala real.

Tabela 22 - Variação da concentração de cromo após 120 min de contato com os diferentes adsorventes em reator radial com iluminação concêntrica. Condições experimentais: $[\text{Cr(VI)}]_0 = 20 \text{ mg/L}$; dose de adsorvente = 30 g/L ; $\text{pH} = 2,5$.

Adsorvente	$[\text{Cr}_{\text{Total}}]$ (mg/L)	$[\text{Cr(VI)}]$ (mg/L)	$[\text{Cr(III)}]$ (mg/L)	Remoção de Cr(VI) (%)	q_{CrTotal} (mg/g)
H+Fe	9,27	< L.D	9,27	100	0,62
H+Ti	10,98	7,77	3,21	71	0,30

*L.D. – Limite de detecção

Fonte: O autor

5.9.1 Reúso do material adsorvente

Foi avaliado o desempenho do adsorvente quanto ao seu possível reúso em um segundo ciclo de redução/adsorção utilizando uma nova solução de cromo. Os experimentos foram realizados mantendo as mesmas condições do primeiro ciclo ($[\text{Cr(VI)}]_0 = 20 \text{ mg/L}$, e $\text{pH} = 2,5$ e dose de adsorvente = 30 g/L). As algas usadas em um primeiro ciclo de redução/adsorção foram submetidas a 4 ciclos de lavagem com água destilada por 30 min dentro do reator, após o final do quarto ciclo a alga foi retirada do reator e seca em estufa a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 h.

Como pode ser observado nos resultados apresentados na Figura 47 (a) a remoção de Cr(VI) utilizando a alga protonada e impregnada com ferro foi similar ao obtido no primeiro ciclo. Entretanto, observou-se uma leve diminuição na capacidade de adsorção do cromo total. Já para os experimentos realizados com alga protonada e impregnada com titânio (Figura 47 (b)), foi observado um aumento na capacidade de remoção de ambas as espécies de cromo, o que indica um aumento na capacidade redutiva e/ou adsorativa. Uma hipótese que pode explicar o aumento na capacidade de remoção de cromo no segundo ciclo utilizando a alga protonada + Ti, é a

diminuição do efeito de curto-circuito, o qual ocorre através da reoxidação das espécies de cromo pelos radicais $\bullet\text{OH}$ formados. Com o decorrer do tempo algumas partículas de TiO_2 que não estão fortemente ligadas a superfície da alga podem se desprender, deixando livres alguns sítios orgânicos do biossorvente, que são capazes de reagirem com os radicais $\bullet\text{OH}$, eliminando a oxidação do Cr(III) . Outra hipótese, que foi descrita por DITTERT *et al.* (2014), é que a oxidação da biomassa causada pela a redução do Cr(VI) pode formar novos sítios ativos que poderiam ficar disponíveis para a ligação do Cr(III) .

Comparando os resultados obtidos em 120 min (Tabela 23), é possível perceber que a alga protonada + Fe ainda tem uma eficiência superior quando relacionada a remoção de Cr(VI) , atingindo a completa remoção ao final dos 120 min.

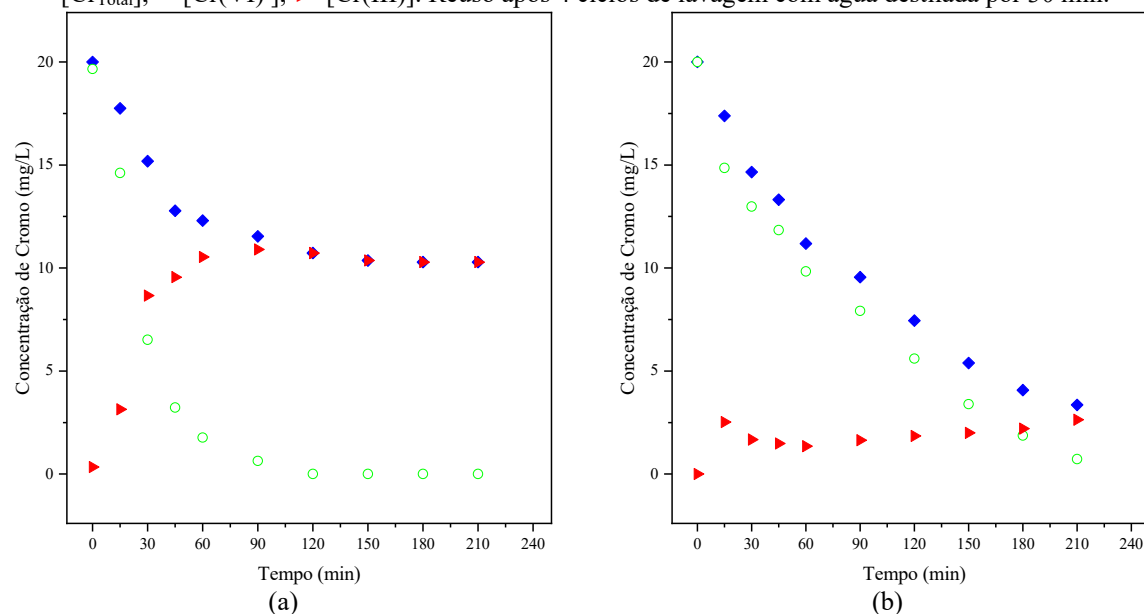
Tabela 23 - Variação da concentração de cromo após 120 min de contato com os diferentes adsorventes (2º ciclo) em reator radial com iluminação concêntrica. Condições experimentais: $[\text{Cr(VI)}]_0 = 20 \text{ mg/L}$; dose de adsorvente reutilizado = 30 g/L ; $\text{pH} = 2,5$.

Adsorvente	$[\text{Cr}_{\text{Total}}]$ (mg/L)	$[\text{Cr(VI)}]$ (mg/L)	$[\text{Cr(III)}]$ (mg/L)	Remoção de Cr(VI) (%)	q_{CrTotal} (mg/g)
H+Fe	10,72	< L.D	10,72	100	0,31
H+Ti	7,44	5,60	1,84	83	0,42

*L.D. – Limite de detecção

Fonte: O autor

Figura 47 - Concentrações de Cr(VI) , Cr(III) , Cr Total ao longo do tempo reutilizando a alga *Laminaria hyperborea* (a) protonada + Fe (H+Fe), (b) protonada + Ti (H+Ti) em reator radial com iluminação UV concêntrica. Condições experimentais: $[\text{Cr(VI)}]_0 = 20 \text{ mg/L}$; dose de adsorvente reutilizado = 30 g/L ; $\text{pH} = 2,5$. \blacklozenge $[\text{Cr}_{\text{Total}}]$, \circ $[\text{Cr(VI)}]$, \blacktriangleright $[\text{Cr(III)}]$. Reúso após 4 ciclos de lavagem com água destilada por 30 min.

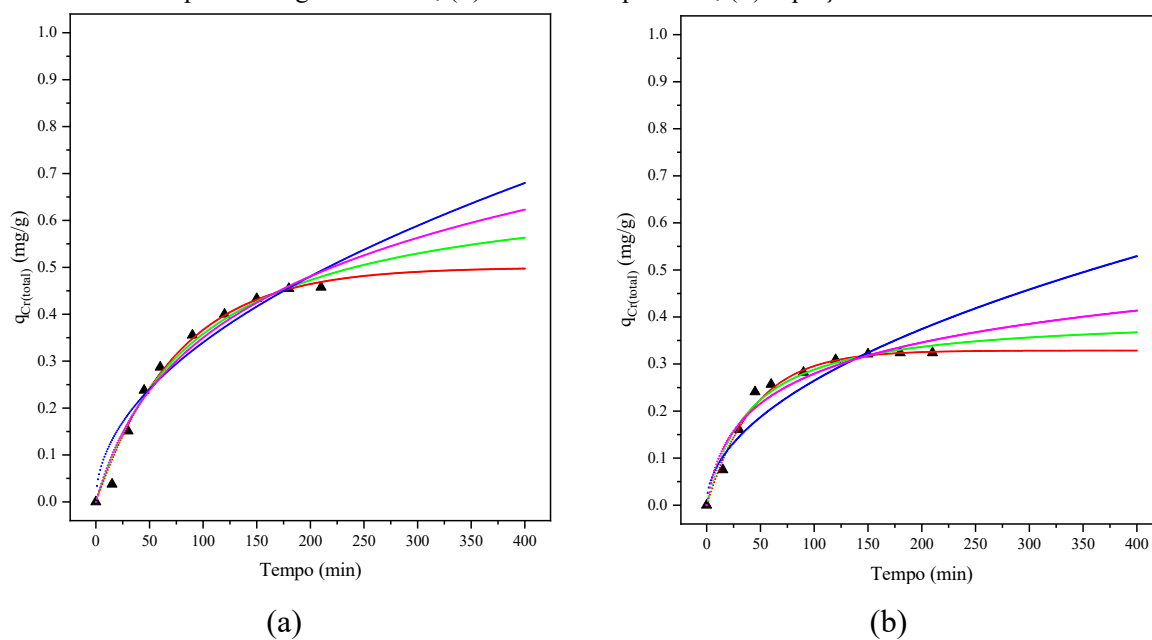


Fonte: O autor

5.9.2 Ajustes cinéticos dos dados experimentais

Os resultados gerados experimentalmente nos ensaios realizados com dose de alga de 30 g/L em reator radial também foram ajustados pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich. Os mesmos ajustes também foram aplicados para o reuso dos absorventes. Os resultados dos modelos aplicados estão apresentados e nas Figuras 48 e 49 para a alga protonada+Fe e protonada+Ti, respectivamente ((a) primeiro uso e (b) reuso). Já as constantes cinéticas obtidas em cada um dos modelos aplicados então apresentados nas Tabelas 24 e 25.

Figura 48 - Adsorção de $C_{T\text{Total}}$ ao longo do tempo utilizando a alga *Laminaria hyperborea* protonada + Fe (H + Fe) em reator radial: (a) primeiro uso e (b) reuso. (\blacktriangle) dados experimentais, (—) pseudo-primeira ordem, (—) pseudo-segunda ordem, (—) difusão intrapartícula, (—) Equação de Elovich.



Fonte :O autor

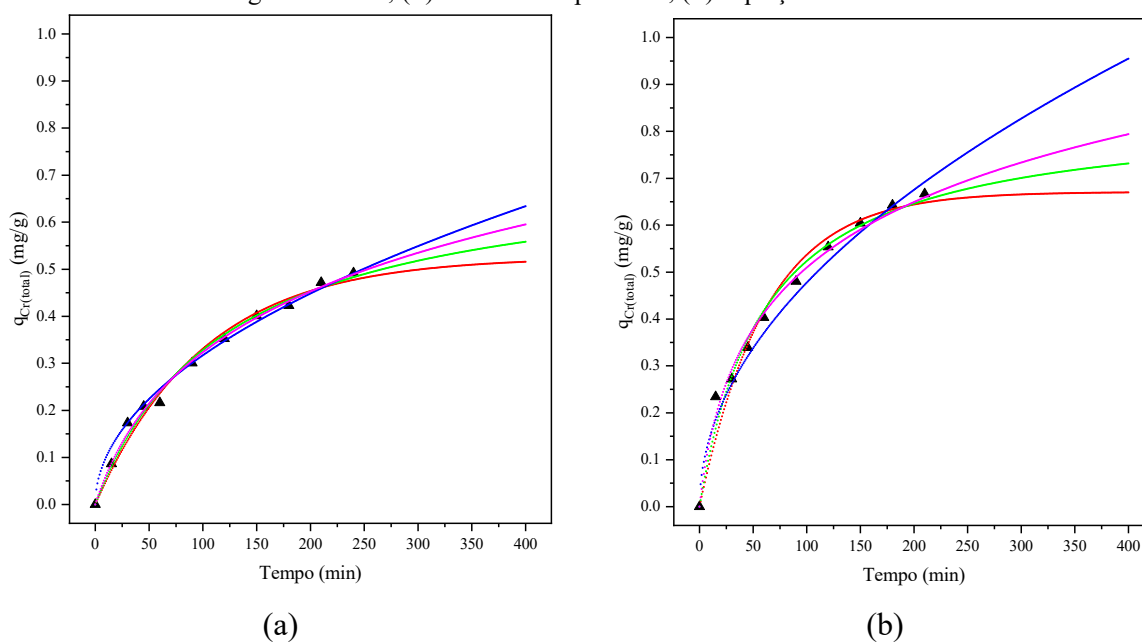
Tabela 24 - Parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes dos dados experimentais obtidos em reator radial utilizando a protonada e impregnada com ferro.

H+Fe primeiro uso				
Modelo cinético	R ²	RMSE*		
Pseudo-primeira ordem	0,98	0,018	$k_1=0,01$ (1/h)	$q_e=0,50$ (mg/g)
Pseudo-segunda ordem	0,98	0,02	$k_2=0,01$ (g/mg.min)	$q_e=0,70$ (mg/g)
Difusão intrapartícula	0,94	0,04	$k_p=0,04$ (g/mg.min ^{1/2})	
Elovich	0,97	0,03	$\beta=4,45$ (g/mg)	$\alpha=0,01$ (g/mg.min)
H+Fe reuso				
Modelo cinético	R ²	RMSE*		
Pseudo-primeira ordem	0,98	0,01	$k_1=0,02$ (1/h)	$q_e=0,33$ (mg/g)
Pseudo-segunda ordem	0,97	0,02	$k_2=0,06$ (g/mg.min)	$q_e=0,40$ (mg/g)
Difusão intrapartícula	0,88	0,04	$k_p=0,02$ (g/mg.min ^{1/2})	
Elovich	0,96	0,02	$\beta= 9,97$ (g/mg)	$\alpha=0,01$ (g/mg.min)

*RMSE = Raiz quadrada do erro médio

Fonte: O autor

Figura 49 - Adsorção de Cr_{Total} ao longo do tempo utilizando a alga *Laminaria hyperborea* protonada + Ti em reator radial no (a) primeiro uso e (b) reuso. (▲) dados experimentais, (—) pseudo-primeira ordem, (—) pseudo-segunda ordem, (—) difusão intrapartícula, (—) Equação de Elovich.



Fonte: O autor

Tabela 25 - Parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes dos dados experimentais obtidos em reator radial utilizando a protonada e impregnada com titânio.

H+Ti primeiro uso				
Modelo cinético	R²	RMSE*		
Pseudo-primeira ordem	0,98	0,02	$k_1=0,01$ (1/h)	$q_e=0,52$ (mg/g)
Pseudo-segunda ordem	0,99	0,01	$k_2=0,01$ (g/mg.min)	$q_e=0,73$ (mg/g)
Difusão intrapartícula	0,99	0,01	$k_p=0,03$ (g/mg.min ^{1/2})	
Elovich	0,99	0,01	$\beta=4,35$ (g/mg)	$\alpha=0,01$ (g/mg.min)
H+Ti reúso				
Modelo cinético	R²	RMSE*		
Pseudo-primeira ordem	0,97	0,03	$k_1=0,01$ (1/h)	$q_e=0,67$ (mg/g)
Pseudo-segunda ordem	0,98	0,02	$k_2=0,02$ (g/mg.min)	$q_e=0,84$ (mg/g)
Difusão intrapartícula	0,97	0,03	$k_p=0,05$ (g/mg.min ^{1/2})	
Elovich	0,99	0,02	$\beta= 4,61$ (g/mg)	$\alpha=0,02$ (g/mg.min)

*RMSE = Raiz quadrada do erro médio

Fonte: O autor

Comparando os coeficientes de determinação encontrados através da aplicação dos modelos matemáticos aos dados experimentais para os testes utilizando a alga H+Fe, observa-se que os modelos que mais se adequam aos dados experimentais são os modelos de pseudo-primeira ordem (uso e reúso) e pseudo-segunda ordem (uso). A constante de velocidade obtida pelo modelo pseudo-primeira ordem foi de 0,01 e 0,02 1/h para o primeiro e segundo ciclo, respectivamente, indicando que ocorre uma adsorção rápida e governada pela transferência de massa na alga já saturada com cromo (reúso) (DA SILVA *et al.*, 2015)

Quase todos os modelos propostos mostraram-se adequados para descrever a cinética de remoção de cromo pela alga protonada e impregnada com Ti no seu primeiro uso no reator radial, com exceção do modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Os modelos de pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e equação de Elovich apresentam $R^2 = 0,99$, caracterizando uma cinética multidependente em que a quimissorção é uma etapa determinante na velocidade de reação (E. DA SILVA *et al.*, 2018).

No reúso da alga protonada e impregnada com Ti o modelo que melhor descreve a cinética é o modelo de pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,98$), indicando que o mecanismo que controla a velocidade de remoção do cromo é dependente da concentração dos íons já

adsorvidos no equilíbrio ($q_2 = 0,84$ mg/g), como é esperado para as interações de sítios já ocupados em reações mais longas (DITTERT *et al.*, 2012b).

6 CONCLUSÃO

Com bases nos resultados obtidos durante os ensaios e documentados nesta dissertação, pode-se concluir que a alga marrom *L. hyperborea* apresenta uma capacidade superior para redução e adsorção de cromo em comparação com a alga vermelha *G. cervicornis* e a alga verde *Ulva sp.*.

A protonação da alga marrom levou a uma maior impregnação de titânio e alumínio.

As maiores porcentagens de remoção de Cr(VI) foram obtidas utilizando as algas marrons protonada (alga-H⁺), bruta + Fe (alga+Fe), protonada + Fe (alga-H+Fe) e protonada + Ti (alga-H+Ti), sendo que apenas as algas previamente protonadas foram utilizadas nos experimentos seguintes.

A alga marrom protonada e impregnada com Fe mostrou ser a mais eficiente para a remoção de Cr(VI) e apresentou uma cinética mais rápida, para os testes realizados com 10 e 30 g/L de adsorvente. Já a cinética de redução de Cr(VI) a Cr(III) utilizando a alga protonada + Ti foi mais lenta, necessitando de 180 min para a completa remoção de Cr(VI).

O processo proposto de redução fotocatalítica combinado com bioadsorção atingiu o limite de descarte de Cr(VI) após 180 min, para todos os tratamentos, com exceção da alga protonada + Ti na ausência de radiação. Entretanto o limite de descarte de Cr(III) não foi atingido em nenhuma das condições estudadas.

O efeito na radiação não melhorou a eficiência de remoção das espécies de cromo para os experimentos realizados com a alga protonada e para a alga protonada e impregnada com Fe os efeitos da radiação UV na redução de Cr(VI) foram pouco expressivos. Já para os experimentos realizados com a alga protonada e impregnada com titânio, a exposição da radiação UV contribuiu para a remoção de Cr(VI) da solução.

Os ajustes matemáticos mostram que o modelo cinético que melhor reproduz os dados experimentais é o de pseudo-segunda ordem, seguido pelo modelo da equação de Elovich, indicando que a cinética é controlada pela quimissorção do Cr(III) e dependente da concentração dos íons já adsorvidos.

Os estudos de aumento de escala em reator radial apresentaram bons resultados para a remoção de cromo, e como observado em escala menor, a alga protonada e impregnada com Fe foi a que apresentou os melhores resultados de remoção de Cr(VI), indicando ser este adsorvente promissor para uso no tratamento de efluentes contaminados com Cr(VI), alcançando o restrito limite de descarte desse metal.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- i - Realizar estudos de adsorção de cromo em diferentes temperaturas e avaliar parâmetros termodinâmicos;
- ii - Avaliar a aplicação do biossorvente em consecutivos ciclos de redução e adsorção;
- iii - Estudar os efeitos da variação da intensidade de radiação aplicada ao sistema;
- iv - Aplicar modelos fenomenológicos e mecanísticos para melhor compreender o processo de redução fotocatalítica combinado com adsorção;
- v - Aplicar o processo de redução fotocatalítica combinado com adsorção no tratamento de efluente reais contaminados com cromo;
- vi - Estudar a capacidade de hidrólise dos grupos orgânicos da alga marrom.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, Aamir *et al.* Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes : Critical review of adsorption applications. **SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY**, [S. l.], v. 157, p. 141–161, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.039>
- ABDULLAH, N. *et al.* Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X19301194>
- AHAMAD, K. U. *et al.* Groundwater for Sustainable Development Equilibrium and kinetics modeling of fluoride adsorption onto activated alumina, alum and brick powder. **Groundwater for Sustainable Development**, [S. l.], v. 7, n. April, p. 452–458, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.06.005>
- APIRATIKUL, Ronbanchob; PAVASANT, Prasert. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. [S. l.], 2007. Disponível em: www.sciencedirect.com. Acesso em: 2 abr. 2019.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Toxicological Profile for Cadmium. GA: U.S. Department of Health and Human Service, Public Health Service. [S. l.], n. September, 2008.
- AWUAL, Md Rabiul. Innovative composite material for efficient and highly selective Pb(II) ion capturing from wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 284, p. 502–510, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.157>
- AWUAL, Md Rabiul. Novel conjugated hybrid material for efficient lead(II) capturing from contaminated wastewater. **Materials Science and Engineering: C**, [S. l.], v. 101, n. February, p. 686–695, 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.015>
- AZIZIAN, Saeid; HAERIFAR, Monireh; BASIRI-PARSA, Jalal. Extended geometric method: A simple approach to derive adsorption rate constants of Langmuir-Freundlich kinetics. **Chemosphere**, [S. l.], v. 68, n. 11, p. 2040–2046, 2007.
- BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 4, n. 4, p. 361–377, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535210001334>. Acesso em: 27 mar. 2019.
- BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão. [S. l.], 2011.
- BHATNAGAR, Amit; SILLANPÄÄ, Mika. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment — A review. [S. l.], v. 157, p. 277–296, 2010.
- BULGARIU, Laura; BULGARIU, Dumitru. Functionalized soy waste biomass - A novel environmental-friendly biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 197, p. 875–885, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.261>
- BURAKOV, Alexander E. *et al.* Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S. l.], v. 148, p. 702–712, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651317307881>. Acesso em: 28 mar. 2019.
- BURKS, T. *et al.* Removal of Chromium(VI) Using Surface Modified Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. **Separation Science and Technology**, [S. l.], v. 48, n. 8, p. 1243–

1251, 2013. Disponível em:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01496395.2012.734364>

CECHINEL, Maria Alice P. *et al.* Application of ecofriendly cation exchangers (*Gracilaria caudata* and *Gracilaria cervicornis*) for metal ions separation and recovery from a synthetic petrochemical wastewater: Batch and fixed bed studies. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 172, p. 1928–1945, 2018.

CECHINEL, Maria Alice Prado. **APLICAÇÃO DE PROCESSO ADSORTIVO NA REMOÇÃO DE CHUMBO DE EFLUENTES PETROQUÍMICOS SINTÉTICOS**. 2013. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

Disponível em: <http://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/103558>. Acesso em: 6 jan. 2020.

CECHINEL, Maria Alice Prado. **Remoção de íons metálicos de efluentes petroquímicos sintéticos usando macroalgas marinhas como trocadores catiônicos naturais**. 2017. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/182880>

CHEN, Gui Qiu *et al.* Surface-modified *Phanerochaete chrysosporium* as a biosorbent for Cr(VI)-contaminated wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 186, n. 2–3, p. 2138–2143, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.123>

CHENG, Sze Yin *et al.* New Prospects for Modified Algae in Heavy Metal Adsorption. **Trends in Biotechnology**, [S. l.], p. 1–14, 2019 a. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016777991930085X>

CHENG, Sze Yin *et al.* New Prospects for Modified Algae in Heavy Metal Adsorption. **Trends in Biotechnology**, [S. l.], 2019 b. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016777991930085X>. Acesso em: 6 jun. 2019.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**, Brasília, v. 430, 2011.

DA SILVA, Raquel Talita Seisdodos *et al.* Simulação numérica e ensaios experimentais da remoção de Fe (III) da água para utilização nas indústrias alimentícias. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.], v. 20, n. 4, p. 653–663, 2015. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522015020040112681>

DAVIS, Thomas A.; VOLESKY, Bohumil; MUCCI, Alfonso. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**, [S. l.], v. 37, n. 18, p. 4311–4330, 2003. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135403002938>

DEBRASSI, Aline; LARGURA, Maria Claudia Tonelli; RODRIGUES, Clóvis Antonio.

Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Quimica Nova**, [S. l.], v. 34, n. 5, p. 764–770, 2011.

DITTERT, Ingrid M. *et al.* 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, [S. l.], 2012 a.

DITTERT, Ingrid M. *et al.* 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, [S. l.], v. 193–194, p. 348–357, 2012 b. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.048>

DITTERT, Ingrid M. *et al.* Integrated reduction / oxidation reactions and sorption processes for Cr (VI) removal from aqueous solutions using *Laminaria digitata* macro-algae.

CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, [S. l.], v. 237, p. 443–454, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.051>

DUAN, Jiakai *et al.* Synthesis of a novel flocculant on the basis of crosslinked Konjac glucomannan-graft-polyacrylamide-co-sodium xanthate and its application in removal of Cu²⁺ ion. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 80, n. 2, p. 436–441, 2010. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.11.046>

E. DA SILVA, José *et al.* Study of Kinetics and Adsorption Equilibrium Employing Chemically Modified Coconut Shell for the Removal of Pb(II) from Synthetic Bath. **Revista Virtual de Química**, [S. l.], v. 10, n. 5, p. 1248–1262, 2018. Disponível em:

http://rvq.s bq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=987&nomeArquivo=v10n5a09.pdf

EL-SIKAILY, Amany; NEMR, Ahmed El; KHALED, Azza. Copper sorption onto dried red alga *Pterocladia capillacea* and its activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 168, n. 2, p. 707–714, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.064>

FAGUNDES-KLEN, M. R. *et al.* Equilibrium study of the binary mixture of cadmium–zinc ions biosorption by the *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms models and neural network. **Biochemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 34, n. 2, p. 136–146, 2007.

Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369703X06003627>

FU, Fenglian; WANG, Qi. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review.

Journal of Environmental Management, [S. l.], v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479710004147>. Acesso em: 29 mar. 2019.

GEBRU, Kibrom Alebel; DAS, Chandan. Removal of Pb (II) and Cu (II) ions from wastewater using composite electrospun cellulose acetate/titanium oxide (TiO₂) adsorbent.

Journal of Water Process Engineering, [S. l.], v. 16, p. 1–13, 2017. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.11.008>

GHASEMI, Ensieh; HEYDARI, Akbar; SILLANPÄÄ, Mika. Central composite design for optimization of removal of trace amounts of toxic heavy metal ions from aqueous solution using magnetic Fe₃O₄ functionalized by guanidine acetic acid as an efficient nano-

adsorbent. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 147, n. February, p. 133–141, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.056>

GUPTA, V. K. *et al.* Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by *Spirogyra* species.

Journal of Colloid and Interface Science, [S. l.], v. 296, n. 1, p. 59–63, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705008830>. Acesso em: 2 abr. 2019.

GUPTA, Vinod Kumar *et al.* RSC Advances. [S. l.], p. 6380–6388, 2012.

HACKBARTH, Fabíola V *et al.* Marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* (Phaeophyceae) as a natural cation exchanger for cadmium and lead ions separation in aqueous solutions. [S. l.], v. 242, p. 294–305, 2014.

HAN, Xu *et al.* Biosorption and bioreduction of Cr (VI) by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*. [S. l.], v. 146, p. 65–72, 2007.

HERNÁNDEZ-CARABALÍ, L. A. *et al.* Application of thermal lens microscopy (TLM) for measurement of Cr (VI) traces in wastewater. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 232, n. November 2017, p. 305–309, 2019. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.044>

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption.pdf. **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 34, p. 451–465, 1999.

HOFFMANN, Michael R. *et al.* Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. [S. l.], p. 69–96, 1995.

HU, Tao *et al.* Toxic Cr removal from aqueous media using catechol-amine copolymer coating onto as-prepared cellulose. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 209, n. August 2018, p. 291–298, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.046>

HU, Ying *et al.* New insights on Cr(VI) retention by ferrihydrite in the presence of Fe(II).

Chemosphere, [S. l.], v. 222, p. 511–516, 2019 b. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.160>

IBRAHIM, Wael M.; HASSAN, Asad F.; AZAB, Yahia A. Biosorption of toxic heavy metals

- from aqueous solution by *Ulva lactuca* activated carbon. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, [S. l.], v. 3, n. 3, p. 241–249, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejbas.2016.07.005>
- JAAFARI, Jalil; YAGHMAEIAN, Kamyar. Chemosphere Optimization of heavy metal biosorption onto freshwater algae (*Chlorella coloniales*) using response surface methodology (RSM). **Chemosphere**, [S. l.], v. 217, p. 447–455, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.205>
- JACKSON, N. B. Attachment of TiO₂ Powders to Hollow Glass Microbeads: Activity of the TiO₂-Coated Beads in the Photoassisted Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde. **Journal of The Electrochemical Society**, [S. l.], v. 138, n. 12, p. 3660, 2006.
- JEPPU, Gautham P.; CLEMENT, T. Prabhakar. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. **Journal of Contaminant Hydrology**, [S. l.], v. 129–130, p. 46–53, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.12.001>
- JIANG, Bo *et al.* The reduction of Cr(VI) to Cr(III) mediated by environmentally relevant carboxylic acids: State-of-the-art and perspectives. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 365, n. July 2018, p. 205–226, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.070>
- JOKAR, Mojtaba *et al.* Journal of Water Process Engineering Preparation and characterization of novel bio ion exchanger from medicinal herb waste (chicory) for the removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solutions. [S. l.], v. 28, n. July 2018, p. 88–99, 2019.
- KAJITVICHYANUKUL, P. *et al.* Photocatalytic reactivity of thallium (I) species in aqueous suspensions of titania. [S. l.], v. 519, p. 25–32, 2002.
- KANNAN, Nagarethinam; SUNDARAM, Mariappan Meenakshi. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons — a comparative study. [S. l.], v. 51, p. 25–40, 2001.
- KEBIR, Mohammed *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering Relevance of a hybrid process coupling adsorption and visible light photocatalysis involving a new hetero-system CuCo₂O₄ / TiO₂ for the removal of hexavalent chromium. **Biochemical Pharmacology**, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 548–559, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.12.024>
- KESHTKAR, Ali Reza *et al.* La(III) and Ce(III) biosorption on sulfur functionalized marine brown algae *Cystoseira indica* by xanthation method: Response surface methodology, isotherm and kinetic study. **Groundwater for Sustainable Development**, [S. l.], v. 8, n. October 2018, p. 144–155, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.10.005>
- KESHTKAR, Ali Reza *et al.* La(III) and Ce(III) biosorption on sulfur functionalized marine brown algae *Cystoseira indica* by xanthation method: Response surface methodology, isotherm and kinetic study. **Groundwater for Sustainable Development**, [S. l.], v. 8, p. 144–155, 2019 b. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352801X18301048>. Acesso em: 6 jun. 2019.
- KU, Young; JUNG, In-liang. PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF Cr (VI) IN AQUEOUS SOLUTIONS BY UV IRRADIATION WITH THE PRESENCE OF TITANIUM DIOXIDE. [S. l.], v. 35, n. 1, p. 135–142, 2001.
- KUNZ, Airton *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, [S. l.], v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000100014&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt
- L. BULGARIU, D. BULGARIU, C. Rusu. **Hb25_Springer Handbook of Marine**

- Biotechnology**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. *E-book*. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-53971-8>
- LAGERGREN, SY. Zur Theorie der sogenannten Adsorção gelöster Stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakad. Handlingar**, [S. l.], v. 24, p. 1–39, 1898.
- LILLI, Maria A. *et al.* Identifying the controlling mechanism of geogenic origin chromium release in soils. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], p. 169–176, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.090>
- LIN, Yu-pin *et al.* Geoderma Assessing how heavy metal pollution and human activity are related by using logistic regression and kriging methods. **Geoderma**, [S. l.], v. 163, n. 3–4, p. 275–282, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.05.004>
- LITTER, Marta I. Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems. [S. l.], v. 23, p. 89–114, 1999.
- MARINHO, Belisa A. *et al.* Solar photocatalytic reduction of Cr(VI) over Fe(III) in the presence of organic sacrificial agents. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 192, p. 208–219, 2016 a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.061>
- MARINHO, Belisa A. *et al.* Solar photocatalytic reduction of Cr(VI) over Fe(III) in the presence of organic sacrificial agents. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 192, p. 208–219, 2016 b. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.061>
- MARINHO, Belisa A. *et al.* Photocatalytic reduction of Cr(VI) over TiO₂-coated cellulose acetate monolithic structures using solar light. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 203, n. Vi, p. 18–30, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.061>
- MARINHO, Belisa A. *et al.* As(III) and Cr(VI) oxyanion removal from water by advanced oxidation/reduction processes—a review. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 26, n. 3, p. 2203–2227, 2019. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-018-3595-5>. Acesso em: 5 abr. 2019.
- MCCABE, WARREN L.; SMITH, JULIAN C.; HARRIOTT, Peter. **Unit operations of chemical engineering**. 4th. ed. New york [s. n.].
- MEICHTRY, Jorge M. *et al.* Applied Catalysis B : Environmental Heterogeneous photocatalytic degradation of citric acid over TiO₂ II . Mechanism of citric acid degradation. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, [S. l.], v. 102, n. 3–4, p. 555–562, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.038>
- MICHALAK, Izabela; CHOJNACKA, Katarzyna; WITEK-KROWIAK, Anna. State of the Art for the Biosorption Process—a Review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, [S. l.], v. 170, n. 6, p. 1389–1416, 2013. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s12010-013-0269-0>
- MOSIVAND, Saba; KAZEMINEZHAD, Iraj; FATHABAD, Shirin Piri. Easy, fast, and efficient removal of heavy metals from laboratory and real wastewater using electrocrystallized iron nanostructures. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 146, p. 534–543, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X18317156>. Acesso em: 29 mar. 2019.
- NAUSHAD, Mu *et al.* Nickel ferrite bearing nitrogen-doped mesoporous carbon as efficient adsorbent for the removal of highly toxic metal ion from aqueous medium. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 330, n. June, p. 1351–1360, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.079>
- NEMR, Ahmed El *et al.* 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**, [S. l.], 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.01.016>
- NUNES, Ana Paola Beltrão. **Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de**

- TiO₂ nanoestruturados**. 2011. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/40483>
- O'CONNELL, David William; BIRKINSHAW, Colin; O'DWYER, Thomas Francis. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 99, n. 15, p. 6709–6724, 2008.
- OLAJIDE, Odewale I.; MICHAEL, Obika B.; TERNA, Tse D. Production and Characterization of Aluminosilicate Refractory Brick Using Unwana Beach Silica Sand , Ekebedi and Unwana Clays. [S. l.], v. 5, n. 5, p. 461–471, 2015.
- OLAWOYIN, Richard *et al.* Ecotoxicology and Environmental Safety Index analysis and human health risk model application for evaluating ambient air-heavy metal contamination in Chemical Valley Sarnia. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S. l.], v. 148, n. October 2017, p. 72–81, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.069>
- OLIVEIRA, Fabiano Mendonça de *et al.* Avaliação do processo adsorptivo utilizando bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno. In: **Tecnologias em pesquisa: ciências exatas e biológicas**. [S. l.]: Editora Blucher, 2017. p. 27–42. *E-book*. Disponível em: <http://openaccess.blucher.com.br/article-details/avaliacao-do-processo-adsorptivo-20338>
- ÖNNBY, L. *et al.* Polymer composite adsorbents using particles of molecularly imprinted polymers or aluminium oxide nanoparticles for treatment of arsenic contaminated waters. **Water Research**, [S. l.], v. 46, n. 13, p. 4111–4120, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135412003557>
- OU, Bin *et al.* Efficient removal of Cr (VI) by magnetic and recyclable calcined CoFe-LDH/g-C₃N₄ via the synergy of adsorption and photocatalysis under visible light. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 380, n. August 2019, p. 122600, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122600>
- PAN, Jingwen *et al.* Facile fabrication of ZnIn₂S₄/SnS₂ 3D heterostructure for efficient visible-light photocatalytic reduction of Cr(VI). **Chinese Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 41, n. 1, p. 200–208, 2020. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63422-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63422-4)
- PARK, Donghee *et al.* How to study Cr(VI) biosorption: Use of fermentation waste for detoxifying Cr(VI) in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 136, n. 2–3, p. 173–179, 2008.
- PARK, Sung Ho *et al.* Selective lithium and magnesium adsorption by phosphonate metal-organic framework-incorporated alginate hydrogel inspired from lithium adsorption characteristics of brown algae. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 212, n. November 2018, p. 611–618, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.067>
- PEDERSEN, Anne Juul. Characterization and electro-dialytic treatment of wood combustion fly ash for the removal of cadmium. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 25, n. 4, p. 447–458, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953403000515>. Acesso em: 29 mar. 2019.
- PHAM, Thi Thuy *et al.* Removal of As (V) from the aqueous solution by a modified granular ferric hydroxide adsorbent. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 706, p. 135947, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135947>
- POURSAEIDESFAHANI, Ali *et al.* Prediction of adsorption isotherms from breakthrough curves. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 277, n. March 2018, p. 237–244, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.10.037>
- POYATOS, J. M. *et al.* Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. **Water, Air, and Soil Pollution**, [S. l.], v. 205, n. 1–4, p. 187–204, 2010. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11270-009-0065-1>. Acesso em: 1 abr. 2019.
- POZDNIAKOVA, Tatiana A. *et al.* Brown macro-algae as natural cation exchangers for the

- treatment of zinc containing wastewaters generated in the galvanizing process. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 119, p. 38–49, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.003>
- RAHIMI BOURESTAN, Nader *et al.* Chromium removal from water using granular ferric hydroxide adsorbents: An in-depth adsorption investigation and the optimization. **Chemical Physics Letters**, [S. l.], p. 137395, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137395>
- RANGABHASHIYAM, S.; BALASUBRAMANIAN, P. Bioresource Technology Reports Characteristics , performances , equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae. **Bioresource Technology Reports**, [S. l.], v. 5, n. June 2018, p. 261–279, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.07.009>
- REDDY, P. Anil Kumar *et al.* Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media. **Environment International**, [S. l.], v. 91, p. 94–103, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.012>
- ROSA, M. A.; EGIDO, J. A.; MÁRQUEZ, M. C. Enhanced electrochemical removal of arsenic and heavy metals from mine tailings. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S. l.], v. 78, p. 409–415, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107017303413>. Acesso em: 29 mar. 2019.
- SAHA, Bidyut; ORVIG, Chris. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. **Coordination Chemistry Reviews**, [S. l.], v. 254, n. 23–24, p. 2959–2972, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2010.06.005>
- SAHMOUNE, Mohamed Nasser. Performance of *Streptomyces rimosus* biomass in biosorption of heavy metals from aqueous solutions. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 141, n. April, p. 87–95, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.05.009>
- SALGADO, Bruno C. B.; CARDEAL, Raphael A.; VALENTINI, Antoninho. **Photocatalysis and Photodegradation of Pollutants**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2019. *E-book*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-814829-7.00015-X>
- SANTOS, Sílvia C. R. *et al.* Macroalgae Biomass as Sorbent for Metal Ions. In: **Biomass as Renewable Raw Material to Obtain Bioproducts of High-Tech Value**. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 69–112. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978044463774100003X>
- SEADER, J. D.; ROPER, D. Keith; HENLEY, Ernest J. **Separation process principles : chemical and biochemical operations / J. D. Seader, Ernest J. Henley, D. Keit Roper. -** [S. l.: s. n.]. *E-book*. Disponível em: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cat07205a&AN=uls.297270&site=eds-live>
- SHAHAT, Ahmed *et al.* Large-pore diameter nano-adsorbent and its application for rapid lead(II) detection and removal from aqueous media. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 273, p. 286–295, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.073>
- SHAKOOR, Muhammad Bilal *et al.* Exploring the arsenic removal potential of various biosorbents from water. **Environment International**, [S. l.], v. 123, n. December 2018, p. 567–579, 2019.
- SHANKER, Arun K. *et al.* Chromium toxicity in plants. **Environment International**, [S. l.], v. 31, n. 5, p. 739–753, 2005.
- SHARMA, Y. C. *et al.* Removal of chromium by riverbed sand from water and wastewater: Effect of important parameters. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 151, n. 2–3, p. 789–793, 2008.
- SHENG, Ping Xin *et al.* Sorption of lead , copper , cadmium , zinc , and nickel by marine algal biomass : characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. [S.

l.], v. 275, p. 131–141, 2004.

SIMONIN, Jean Pierre. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, [*S. l.*], v. 300, p. 254–263, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>

SITTER, Sophie; CHEN, Qi; GROSSMANN, Ignacio E. An overview of process intensification methods. **Current Opinion in Chemical Engineering**, [*S. l.*], v. 25, p. 87–94, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coche.2018.12.006>

SOARES, Petrick A. *et al.* Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. **Journal of Environmental Management**, [*S. l.*], v. 152, p. 120–131, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.032>

TABATABAEI, Shiva; RAD, Bahar Forouzesh; BAGHDADI, Majid. Semicontinuous enhanced electroreduction of Cr(VI) in wastewater by cathode constructed of copper rods coated with palladium nanoparticles followed by adsorption. **ECSN**, [*S. l.*], n. Vi, p. 126309, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126309>

TANG, Jiali *et al.* Study on adsorption properties and mechanism of thallium onto titanium-iron magnetic adsorbent. **Science of The Total Environment**, [*S. l.*], v. 694, p. 133625, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133625>

TÁVORA WEBER, Ingrid *et al.* Evaluation of advanced oxidative processes in biodiesel wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [*S. l.*], v. 375, n. August 2018, p. 85–90, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.01.013>

THI, Hang *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering Heavy metal biosorption from aqueous solutions by algae inhabiting rice paddies in Vietnam. **Biochemical Pharmacology**, [*S. l.*], v. 4, n. 2, p. 2529–2535, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.038>

TRAN, Thien-Khanh; CHIU, Kuo-Feng; LEU, Hoang-Jyh. Electrochemical treatment of wastewater: Selectivity of the heavy metals removal process. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*S. l.*], v. 42, n. 45, p. 27741–27748, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917320645>. Acesso em: 29 mar. 2019.

UNGUREANU, Gabriela *et al.* BIOSORPTION OF ANTIMONY BY BROWN ALGAE *S. muticum* AND *A. nodosum*. **Environmental Engineering and Management Journal**, [*S. l.*], v. 14, n. 2, p. 455–463, 2015. Disponível em: http://www.eemj.icpm.tuiasi.ro/pdfs/vol14/no2/22_966_Ungureanu_14.pdf

VILAR, Vítor J. P. *et al.* Insights into trivalent chromium biosorption onto protonated brown algae *Pelvetia canaliculata*: Distribution of chromium ionic species on the binding sites. **Chemical Engineering Journal**, [*S. l.*], v. 200–202, p. 140–148, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894712007346>

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. **REVIEW Biosorption of Heavy Metals Quantitative Evaluation of 245 Multimetal Biosorption Systems Possible Effects of the Biosorbent 246 Material Architecture Biosorbents for Sorption Column 246 Applications Conclusions 247** **Biotechnol. Prog.** [*S. l.: s. n.*]. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Acesso em: 11 abr. 2019.

WAJIMA, Takaaki *et al.* Heavy metal removal from aqueous solution using carbonaceous K 2 S-impregnated adsorbent. **Journal of Environmental Sciences**, [*S. l.*], v. 21, n. 12, p. 1730–1734, 2009. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62480-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62480-8)

WORCH, Eckhard. **Adsorption Technology in Water Treatment**. Berlin, Boston: DE GRUYTER, 2012. *E-book*. Disponível em: <https://www.degruyter.com/view/books/9783110240238/9783110240238/9783110240238.xm>

1

WU, Feng-chin; TSENG, Ru-ling; JUANG, Ruey-shin. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *[S. l.]*, v. 150, p. 366–373, 2009.

XIAO, Junfeng *et al.* Novel functional fiber loaded with carbon dots for the deep removal of Cr(VI) by adsorption and photocatalytic reduction. **Journal of Environmental Sciences**, *[S. l.]*, v. 83, p. 195–204, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.04.008>

YAHICO, Pedro *et al.* Biosorption of binary heavy metal systems : Phenomenological mathematical modeling. **Chemical Engineering Journal**, *[S. l.]*, v. 313, p. 364–373, 2017 a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.082>

YAHICO, Pedro *et al.* Phenomenological mathematical modeling of heavy metal biosorption in fixed-bed columns. **Chemical Engineering Journal**, *[S. l.]*, v. 326, p. 389–400, 2017 b. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.157>

YANG, Yanting *et al.* Adsorption and photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) by Fe₃O₄-ZnAl-layered double hydroxide/TiO₂ composites. **Journal of Colloid and Interface Science**, *[S. l.]*, v. 562, p. 493–501, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.11.088>

YEOUNG-SANG YUN, † *et al.* Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass. *[S. l.]*, 2001. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es010866k>. Acesso em: 4 jun. 2019.

ZANG, Yanan *et al.* Ecotoxicology and Environmental Safety Research on adsorption of Cr (VI) by Poly-epichlorohydrin-dimethylamine (EPIDMA) modified weakly basic anion exchange resin D301. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, *[S. l.]*, v. 161, n. June, p. 467–473, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.06.020>

ZHANG, Linnan *et al.* Mechanism of combination membrane and electro-winning process on treatment and remediation of Cu²⁺ polluted water body. **Journal of Environmental Sciences**, *[S. l.]*, v. 21, n. 6, p. 764–769, 2009. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62338-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62338-4)

ZHANG, Yiheng *et al.* Carbon quantum dots implanted CdS nanosheets: Efficient visible-light-driven photocatalytic reduction of Cr(VI) under saline conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, *[S. l.]*, v. 262, n. September 2019, p. 118306, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118306>