



Universidade do Porto

FEUP Faculdade de Engenharia

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Tratamento de águas contaminadas com crómio(VI) por bioissorção em algas marinhas

Frederico Duarte de Sousa Pina

Dissertação submetida para obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE – RAMO DE GESTÃO

Presidente do Júri: Manuel Afonso Magalhães da Fonseca Almeida
(Professor associado do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

Orientadora: Cidália Maria Sousa Botelho
(Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

Co-orientadora: Doutora Heloísa de Lima Brandão
(Estudante de Pós Doutoramento na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

Porto, Julho de 2011

Editado por

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 PORTO

Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

Correio electrónico: feup@fe.up.pt

Endereço electrónico: <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a *Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente - 2010/2011 - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2011.*

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respectivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus orientadores, Doutora Cidália Botelho e Doutora Heloísa Brandão, pela disponibilidade que sempre mostraram para me receber, pela acompanhamento e apoio prestados ao longo do trabalho, e por todos os ensinamentos que certamente irão ser bastante úteis na minha vida profissional.

A toda a minha família, em particular aos meus pais, por todo o apoio que me deram ao longo destes últimos cinco anos.

Ao pessoal do laboratório, Ingrid, André Monteiro, André Fonseca, Joana, Catarina, João, Lívia, Arian, Ahmit, Eva, Vítor, Liliana, Cármen, Tatiana e Augusta, pela ajuda prestada ao longo de todo este projecto.

Resumo

Este trabalho teve como objectivo avaliar o potencial de utilização da alga *Laminaria digitata* como bioadsorvente no tratamento de águas contaminadas com crómio(VI). O trabalho integra-se num projecto de valorização de produtos marinhos para o tratamento de efluentes e surge na sequência de alguns estudos já efectuados com a alga *Laminaria digitata*.

O material foi submetido a um tratamento preliminar (trituração e lavagem com HNO_3) tendo em vista a melhoria do desempenho no processo de bioadsorção. Foi feita uma caracterização química do adsorvente, antes e depois do tratamento ácido, que envolveu a determinação da matéria volátil, da concentração de crómio e a análise, por espectroscopia de infravermelho (IV), dos grupos de superfície. A espectroscopia de infravermelho revelou a existência de grupos hidroxilo e carboxilo na superfície do bioadsorvente. Pela análise do espectro de IV antes e depois do contacto com a solução de Cr(VI), foi possível verificar a envolvimento destes grupos funcionais no processo de bioadsorção.

Durante o contacto com adsorvente observou-se uma redução do Cr(VI) a Cr(III) pela matéria orgânica do sólido. A cinética de redução de crómio(VI) foi estudada nas condições ideais já definidas (pH = 2,5; temperatura = 25 °C; concentração de bioadsorvente = 4 g/l. A concentração de crómio(VI), em solução, foi reduzida de 300 mg/l para uma concentração de equilíbrio de 1,2 mg/l. Os resultados experimentais foram ajustados a uma cinética química de primeira ordem sendo o valor da constante cinética de $0,076 \pm 0,005 \text{ min}^{-1}$. Tendo sido previamente concluído que o processo de adsorção envolve predominantemente a espécie Cr(III), a cinética de adsorção do crómio(III) foi estudada a partir da solução resultante da redução de Cr(VI). Os resultados obtidos foram ajustados pelo modelo de pseudo-segunda-ordem, tendo-se obtido um valor de $12,6 \pm 0,4 \text{ mg/g}$ para a capacidade de adsorção e $0,07 \pm 0,02 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para a constante cinética de pseudo-segunda-ordem. Verificou-se que a presença de matéria orgânica na solução, proveniente da oxidação de compostos da superfície durante a redução do Cr(VI), estabiliza o Cr(III) dissolvido, diminuindo a sua afinidade para a superfície.

O equilíbrio de bioadsorção de Cr(III) foi estudado a um pH óptimo de 4, com uma concentração de bioadsorvente de 1 g/l. Os resultados foram ajustados pelo modelo de Langmuir, sendo a capacidade máxima de bioadsorção de $68,4 \pm 4,3 \text{ mg/g}$ e a constante de Langmuir de $0,023 \pm 0,003 \text{ l mg}^{-1}$.

O processo de remoção do crómio(VI) foi estudado em regime contínuo, a partir de uma solução de 10 mg/l de Cr(VI), utilizando uma coluna de leito fixo. Foram realizados ensaios a

diferentes caudais de alimentação tendo-se obtido um efluente final com concentração nula de crómio(VI) e uma concentração de crómio total de $4,5 \pm 0,3$ mg/l, para o caudal mínimo. Para satisfazer os limites legais, a concentração de crómio total deve baixar para um valor $< 2,0$ mg/l, o que pode ser conseguido aumentando a altura da coluna para que o aumento do tempo de residência permita aumentar a quantidade de crómio(III) adsorvido.

Palavras-chave: algas, crómio(VI), crómio(III), biossorção, tratamento de águas.

Abstract

This project aims to evaluate the potential of alga *Laminaria digitata* to be used as biosorbent for the treatment of chromium(VI) contaminated water. This work is integrated in a project of using marine products for the treatment of metal containing wastewaters and follows a number of studies already carried out with alga *Laminaria digitata*.

The material was crushed to small pieces and washed with HNO_3 in order to improve the performance of the biosorption process. The biosorbent was subjected to a chemical characterization before and after the acid treatment, involving the determination of volatile matter, total chromium concentration and surface analysis by infrared spectroscopy. The infrared spectroscopy revealed the existence of hydroxyl and carboxyl groups on the biosorbent surface. By analyzing the infrared spectrum, before and after contact with chromium(VI), it was possible to verify the involvement of these functional groups on the biosorption process.

During contact with the biosorbent there was a reduction of Cr(VI) to Cr(III) by the organic matter. Kinetics of chromium(VI) reduction was studied under ideal conditions, already defined in previous studies (pH = 2.5, temperature = 25 °C, biosorbent concentration = 4 g/l). The concentration of Cr(VI) in solution was reduced from 300 mg/l to an equilibrium concentration of 1,2 mg/l. The experimental results were adjusted to a first order model with a kinetic constant of $0,076 \pm 0,005 \text{ min}^{-1}$. From previous works it has been concluded that the adsorption process involves predominantly Cr(III) species so, the kinetics of Cr(III) adsorption was studied from the solution obtained after Cr(VI) reduction. The kinetic experimental results were best adjusted to the pseudo-second-order model, with the follow kinetic parameters: $q_e = 12,6 \pm 0,4 \text{ mg/l}$ and $K = 0,07 \pm 0,02 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. It was found that the presence of organic matter in solution, from the oxidation of the biosorbent surface compounds during the reduction of Cr(VI), stabilizes the dissolved Cr(III), diminishing its affinity to the surface.

The equilibrium biosorption of Cr(III) was studied at an optimum pH of 4, with a biosorbent concentration of 1 g/l. The results were best adjusted by the Langmuir model, and the maximum chromium(III) removal was $68,4 \pm 4,3 \text{ mg/g}$ and the Langmuir constant $0,023 \pm 0,003 \text{ l mg}^{-1}$.

The process of removing chromium(VI) was studied in a continuous operation from a solution of 10 mg/l of Cr(VI), using a fixed-bed column. Tests were conducted at different flow rates. For the minimum flow rate, the effluent was free of Cr(VI) and the Cr total concentration was $4,5 \pm 0,3 \text{ mg/l}$. To satisfy legal limits, the concentration of total chromium must be reduced

to less than 2,0 mg/l, which can be achieved by increasing the height of the column. That will increase the residence time, so that more Cr(III) can be adsorbed.

Índice Geral

Resumo	iv
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento Geral	1
1.2 Objectivos	1
1.3 Metais pesados.....	2
1.4 Crómio	3
1.4.1 Origem e importância	3
1.4.2 Impacte humano	3
1.4.3 Impacte ambiental.....	4
1.4.4 Química do crómio em solução aquosa	4
1.5 Métodos convencionais de remoção de metais.....	6
1.5.1 Métodos convencionais de remoção de crómio(VI).....	7
1.6 Biossorção	8
1.6.1 Biossorventes	9
1.6.2 Biossorção em algas marinhas.....	10
1.7 Princípios teóricos	11
1.7.1 Cinética química	11
1.7.2 Modelos cinéticos de Biossorção	12
1.7.3 Modelos de equilíbrio de Biossorção	12
2 Estado de Arte	15
3 Materiais e Métodos	18
3.1 Biossorvente	18
3.1.1 Preparação do biossorvente	18
3.1.2 Pré-tratamento do biossorvente	Error! Bookmark not defined.
3.1.3 Preparação das amostras para determinação da matéria volátil/cinzas.....	19
3.1.4 Preparação das amostras para determinação do crómio total	19
3.1.5 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	19

3.2	Reagentes	20
3.3	Métodos de análise	21
3.3.1	Espectroscopia de absorção molecular	21
3.3.2	Espectroscopia de absorção atómica.....	21
3.3.3	Análise do Carbono orgânico total (COT).....	22
3.4	Cinética de redução de crómio(VI)	23
3.5	Cinética de bio sorção de crómio(III)	23
3.6	Equilíbrio de bio sorção de crómio(III).....	24
3.7	Ensaio s em coluna de leito fixo	25
4	Resultados e Discussão.....	26
4.1	Caracterização do bio sorvente.....	26
4.1.1	Determinação do teor de sólidos voláteis e de crómio total.	26
4.1.2	Identificação dos grupos de superfície (FTIR)	26
4.2	Cinética de redução de crómio(VI)	27
4.3	Cinética de bio sorção do crómio(III)	32
4.4	Estudo do equilíbrio de bio sorção	35
4.5	Coluna de leito fixo.....	39
4.6	Análise de incertezas	40
4.7	Tratamento dos resíduos	40
5	Conclusões	41
6	Avaliação do trabalho realizado.....	43
6.1	Objectivos atingidos.....	43
6.2	Outros trabalhos realizados.....	43
6.3	Limitações e sugestões para trabalho futuro	43
6.4	Apreciação final	44
7	Referências bibliográficas.....	45
Anexo I.....		49
Anexo II		50

Anexo III	51
------------------------	-----------

Índice de figuras

<i>Figura 1 - Diagrama de especiação de Cr(VI) em solução aquosa.</i>	5
<i>Figura 2 - Diagrama de especiação de Cr(III) em solução aquosa (54).</i>	6
<i>Figura 3 - Alga Laminaria Virgem.</i>	18
<i>Figura 4 - Lavagem das algas com agitador mecânico (VWR $_{VOS 14}$).</i>	19
<i>Figura 5 - Algas protonadas (após lavagem com ácido).</i>	20
<i>Figura 6 - Espectrofotômetro de absorção molecular (UNICAM - Helios a).</i>	21
<i>Figura 7 - Espectrofotômetro de absorção atômica (GBC 932 plus).</i>	22
<i>Figura 8 - Medidor de TOC (SHIMADZU IZASA TOC-V_{CSN}).</i>	23
<i>Figura 9 - Agitador orbital (VWR Advanced Digital Shaker).</i>	24
<i>Figura 10 - Instalação experimental para realização dos ensaios em coluna de leito fixo, (esq.); Enchimento da coluna com alga Laminaria digitata, (dir.).</i>	25
<i>Figura 11 - Espectro de infravermelho da alga virgem e protonada, absorvância versus frequência (cm^{-1}).</i>	27
<i>Figura 12 - (a) Cinética de redução do crômio(VI) pela alga protonada ao longo do tempo (últimos pontos destacados); (b) Evolução da concentração de crômio total na solução ao longo do tempo (últimos pontos destacados); (concentração inicial de crômio(VI): 300 mg/l; concentração de biomassa: 3 e 4 g/l; pH: 2,5).</i>	29
<i>Figura 13 - Curvas obtidas pelo ajuste do modelo de primeira ordem aos resultados experimentais, no presente trabalho e no de Dittert, I., (resultados não publicados, 2011) (concentrações iniciais de crômio(VI): 300 e 10 mg/l; concentração de biomassa: 4 g/l; pH: 2,5).</i>	32
<i>Figura 14 - Cinética de adsorção - crômio(III) - pela alga protonada ao longo do tempo (concentração inicial de crômio(III): 61,5 mg/l; concentração de biomassa: 2 g/l; pH: 4).</i>	33
<i>Figura 15 - Espectro de infravermelho das diferentes amostras analisadas (AP,AO,AD), absorvância versus frequência (cm^{-1}).</i>	35
<i>Figura 16 - Resultados experimentais obtidos no estudo do equilíbrio de bioissorção, quantidade de metal adsorvido (mg/g) versus concentração do metal no equilíbrio (mg/l) (concentração de biomassa: 1 g/l; pH: 4).</i>	36
<i>Figura 17 - Isotérmicas de Langmuir obtidas pelo ajuste dos resultados experimentais no presente trabalho e no de Dittert, I., (resultados não publicados, 2011), (IS1 e IS2 = concentração de biomassa de 2 g/l, pH 4 e lavagem ácida em 2 ciclos de 3 horas; IS3 = concentração de biomassa de 1 g/l, pH 4 e lavagem ácida em 2 ciclos de 6 horas), ▲ - ponto experimental obtido no ensaio cinético.</i>	36
<i>Figura 18 - Influência do caudal de alimentação na remoção de crômio da solução, ($Q = 1; 2,5; 5; 10$ ml/min).</i>	39

<i>Figura I.1 - Curva de calibração do crómio(VI) com a respectiva equação de linearização.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura II.1 - Curva de calibração do crómio total com a respectiva equação de linearização.</i>	<i>50</i>

Índice de tabelas

<i>Tabela 1 - Origem de alguns metais pesados e respectivos efeitos na saúde.</i>	<i>2</i>
<i>Tabela 2 - Distribuição de crómio na Natureza [15].</i>	<i>3</i>
<i>Tabela 3 - VLE de crómio total e hexavalente em águas residuais [14].</i>	<i>4</i>
<i>Tabela 4 - Vantagens e desvantagens dos métodos convencionais de remoção de metais [16].</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 5 - Condições operatórias do EAA para determinação da concentração de crómio total e potássio.....</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 6 - Valores obtidos na determinação da concentração de sólidos voláteis, cinzas e crómio total para a alga virgem e alga protonada.</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 7 - Parâmetros dos modelo de primeira ordem, obtidos na redução do crómio(VI) pela alga Laminaria digitata para concentrações de bioadsorvente de 3 e 4 g/l (valor $\pm$ incerteza).....</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 8 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem obtidos na adsorção do crómio(III) pela alga Laminaria digitata (valor $\pm$ incerteza).....</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 9 - Parâmetros das isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o estudo da bioadsorção do crómio(III) (valor $\pm$ incerteza).</i>	<i>37</i>
<i>Tabela III.1 - Preparação das soluções de crómio(III) para estudo do equilíbrio de adsorção.</i>	<i>51</i>

Notação e Glossário

Cr - crómio

Crómio(VI) - crómio hexavalente

Crómio(III) - crómio trivalente

qt - quantidade de ião metálico por unidade de massa de bioissorvente no instante t, (mg g^{-1})

qe - quantidade de ião metálico por unidade de massa de bioissorvente no equilíbrio, (mg g^{-1})

t - tempo de experiência

k_1 - constante de bioissorção de pseudo-primeira-ordem de Lagergren, (min^{-1})

k_2 - constante de bioissorção de pseudo-segunda-ordem, ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

q_m - capacidade máxima bioissorvida, (mg g^{-1})

C_e - concentração de equilíbrio do metal na solução, (mg l^{-1})

K_L - constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a energia de bioissorção, (l mg^{-1})

K_F - constante do modelo de Freundlich, ($(\text{mg g}^{-1})(\text{l.mg}^{-1})^{1/n}$)

$1/n$ -intensidade de bioissorção

K_{LF} - constante de equilíbrio de Langmuir-Freundlich

q_{LF} - quantidade máxima de ião metálico bioissorvido por unidade de massa de bioissorvente, (mg g^{-1})

n_{FL} - parâmetro empírico adimensional do modelo de Langmuir-Freundlich

R^2 - coeficiente de correlação

Q - caudal

C/C_i - Razão entre a concentração no instante t e a concentração inicial

Lista de siglas

AV - alga virgem

AP - alga protonada

AO - alga oxidada

FTIR - *Fourier Transform Infrared* (Infravermelho por Transformada de Fourier)

TOC - *Total Organic Carbon* (Carbono Orgânico Total)

1 Introdução

1.1 Enquadramento Geral

Ao longo dos anos, o desenvolvimento das indústrias e das diferentes actividades associadas tem resultado numa crescente degradação da qualidade do meio ambiente, nomeadamente através da deposição de grandes volumes de efluentes no meio hídrico (rios, lagos e oceanos).

De entre os poluentes que apresentam maiores preocupações ambientais encontram-se os metais pesados, em particular o crómio hexavalente, que apresenta características tóxicas e carcinogénicas. O crómio é raramente encontrado nas águas naturais, estando presente geralmente como contaminante das águas expostas ao lançamento de efluentes industriais. Estes efluentes são provenientes geralmente de indústrias de extracção de minério, fábricas de cerveja e destilarias, biocidas e preservativos, produção de arames, produção de lâmpadas eléctricas, indústria de plástico, companhias de electricidade, indústrias de couro, galvanoplastias, processamento de metais e indústrias de tinturaria.

Actualmente existem fortes restrições governamentais relativamente à deposição de águas residuais, sendo especificados os limites máximos de descarga e os locais mais apropriados para a sua deposição. Em Portugal, os valores limite de emissão (VLE) para descarga de águas residuais encontram-se dispostos no anexo XVIII do DL 236/98.

Os processos convencionais para remoção de metais pesados apresentam custos demasiado elevados o que tem levado ao aparecimento de novas tecnologias e métodos de redução/eliminação dos poluentes. Uma dessas alternativas é a bioissorção que consiste na remoção de metais pesados dos efluentes utilizando materiais de origem biológica. Este processo torna-se bastante vantajoso uma vez que combina uma boa eficiência de remoção dos poluentes com custos de implementação e operação bastante reduzidos.

1.2 Objectivos

Com este trabalho pretendeu-se dar continuidade ao estudo do potencial de utilização da alga *Laminaria digitata* como bioissorvente no tratamento de águas contaminadas com crómio(VI). Para tal foram realizados ensaios para determinação dos parâmetros cinéticos de redução/adsorção do crómio, bem como para o estudo do equilíbrio de bioissorção. Pretendeu-se também determinar quais as melhores condições para a remoção de crómio em sistemas contínuos, utilizando colunas de leito fixo. Com os resultados obtidos espera-se

contribuir com informações importantes que permitam melhorar o rendimento das tecnologias de bioissorção na remoção de crómio(VI) de soluções aquosas.

1.3 Metais pesados

Os Metais pesados são elementos químicos com massas atómicas que variam desde 63,546 a 200,590 u.m.a e massa específica superior a 4 g/cm³. Alguns destes elementos, como o crómio e o cobre, encontram-se presentes no organismo dos seres vivos, sendo fundamentais para o seu bom funcionamento, desde que presentes em quantidades vestigiais. Uma concentração muito elevada destes elementos no organismo poderá constituir uma ameaça não só para os seres vivos directamente expostos, como para toda a cadeia alimentar, uma vez que os metais têm tendência a se acumularem.

Na tabela 1 apresenta-se de forma resumida, algumas das principais fontes de contaminação com metais pesados e os respectivos efeitos na saúde.

Tabela 1 - Origem de alguns metais pesados e respectivos efeitos na saúde.

Metais	Origem	Efeitos
cobre	revestimento metálico, indústrias de tinturaria e extracção de minério	vómito, fraqueza muscular
cádmio	soldas, tabaco, baterias e pilhas, galvanização	agente cancerígeno e teratogénico
chumbo	revestimento metálico, produção de baterias e munições, soldas, indústrias de tinturaria	saturnismo (cólicas abdominais, tremores, fraqueza muscular, lesão renal e cerebral); agente teratogénico
crómio	revestimento metálico, galvanização, indústrias de tinturaria, indústrias de corantes	Agente tóxico, cancerígeno, asma
mercúrio	extracção de minério, produção de lâmpadas fluorescentes	agente tóxico (afecta o sistema nervoso central)
níquel	baterias, fundição, galvanização, refinarias	agente cancerígeno (pulmão e seios paranasais)

1.4 Crómio

1.4.1 Origem e importância

Em 1797, Louis Nicolas Vauquelin examinou um mineral proveniente da Sibéria, hoje reconhecido como crocoíte (PbCrO_4), e constatou que o chumbo estaria combinado com um composto que considerou ser um óxido de um novo metal. Vauquelin denominou esse elemento de crómio (do grego 'chrome' que significa 'cor') devido às diferentes colorações que apresentavam os seus compostos.

O crómio é o vigésimo primeiro elemento não gasoso mais abundante na crosta terrestre, sendo rara a sua presença em águas doces e águas do mar. A tabela 2 apresenta a distribuição de crómio na Natureza.

Tabela 2 - Distribuição de crómio na Natureza [1].

Origem	Concentração
crosta terrestre (como constituinte natural de rochas basálticas, graníticas e barros, entre outras)	5 - 1800 (mg/kg)
ar	<0,1($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
água (não contaminada)	1 - 4 ($\mu\text{g}/\text{l}$)
solos	2 - 60 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Apesar de se apresentar em vários estados de oxidação, desde Cr^{2+} a Cr^{6+} , as suas formas mais comuns são a trivalente e a hexavalente. Na forma hexavalente, o crómio é utilizado nas indústrias de fabrico de tintas, corantes, explosivos, papel e em processos de anodização de alumínio, galvanização e decapagem de metais. O crómio trivalente é utilizado nas indústrias de curtumes, cerâmica, vidro, entre outros [2].

1.4.2 Impacte humano

O crómio pode apresentar diferentes propriedades químicas, biológicas e ambientais consoante o seu estado de oxidação. Na forma trivalente, o crómio é considerado como não tóxico, sendo mesmo essencial para o metabolismo humano, uma vez que é responsável pela degradação de açúcares, gorduras e proteínas. Na forma hexavalente, o crómio é considerado como agente tóxico e cancerígeno, sendo facilmente reduzido a crómio(III) por agentes redutores ou compostos orgânicos.

Embora a quantidade necessária de crómio(III) para nutrição humana não esteja ainda perfeitamente estabelecida, estima-se que a dose diária recomendável se situe à volta de 40 µg/Kg [3]. Uma carência de crómio(III) poderá levar ao aparecimento de doenças como diabetes, insuficiência renal e mau funcionamento do sistema nervoso.

Numa pessoa adulta, estima-se que a dose oral letal para o crómio(VI) se situe entre 50-70 mg (cromato solúvel)/Kg. A ingestão accidental de grandes quantidades de crómio(VI) poderá provocar insuficiência renal aguda caracterizada por perda de proteínas e sangue na urina. Na forma de cromato, o crómio hexavalente poderá também provocar dermatites de contacto, levando ao aparecimento de úlceras e perfurações do septo nasal. Uma exposição prolongada a crómio(VI) poderá provocar cancro de pulmão [4].

1.4.3 Impacte ambiental

A presença de crómio na água em grandes quantidades está normalmente associada à actividade antropogénica. A contaminação das águas com este elemento deve-se principalmente à descarga de efluentes no meio hídrico. A toxicidade do crómio para a vida aquática está dependente de factores como a temperatura, pH, espécie, estado de oxidação e concentração de oxigénio. Na forma hexavalente, o crómio é absorvido pelas espécies aquáticas por difusão passiva, acumulando-se preferencialmente nas guelras e vísceras [1].

No solo, o crómio é encontrado em concentrações variadas mas abaixo dos valores considerados tóxicos para as várias espécies. Geralmente os invertebrados são mais sensíveis aos efeitos tóxicos que os vertebrados sendo a dose letal de 0,05 mg/l para os primeiros [1]. As concentrações de crómio no ar variam muito com a localização, estando directamente relacionados com a fonte.

Na tabela 3 apresentam-se os VLE de crómio, na descarga de águas residuais, de acordo com o disposto no anexo XVIII do DL 236/98 [5].

Tabela 3 - VLE de crómio total e hexavalente em águas residuais [5].

Parâmetro	Expressão dos resultados	VLE
Crómio total	mg/l Cr	2,0
Crómio hexavalente	mg/l Cr (VI)	0,1

1.4.4 Química do crómio em solução aquosa

O comportamento químico do crómio em solução aquosa é função de diversos factores, como a concentração, a temperatura, a força iónica, o pH e o potencial da solução. O pH é um dos parâmetros que mais afecta a especiação do crómio em solução.

As figuras 1 e 2 representam, respectivamente, os diagramas de especiação do crómio(VI) e crómio(III) em função do pH, calculados a partir de dados termodinâmicos das respectivas hidrólises.

Analisando a figura 1, verifica-se que a hidrólise do crómio(VI) produz apenas espécies neutras ou aniónicas, na sua maioria cromato (CrO_4^{2-}), bicromato (HCrO_4^-) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Para valores de pH inferiores a 1, as espécies predominantes são H_2CrO_4 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e HCrO_4^- , e para valores de pH compreendidos entre 1 e 6, predominam as espécies HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. A partir de pH 6, a fracção molar destas espécies diminui, aumentando a de CrO_4^{2-} , sendo esta a espécie predominante para valores de pH superiores a 6,5.

Relativamente à especiação do crómio(III), analisando a figura 2, verifica-se que até pH 2 a espécie predominante é Cr^{3+} . Aumentando o pH, a fracção molar de Cr^{3+} começa a diminuir, aumentando a de CrOH^{2+} , até atingir pH 5. Para valores de pH superiores a 5 o crómio precipita sob a forma de hidróxido.

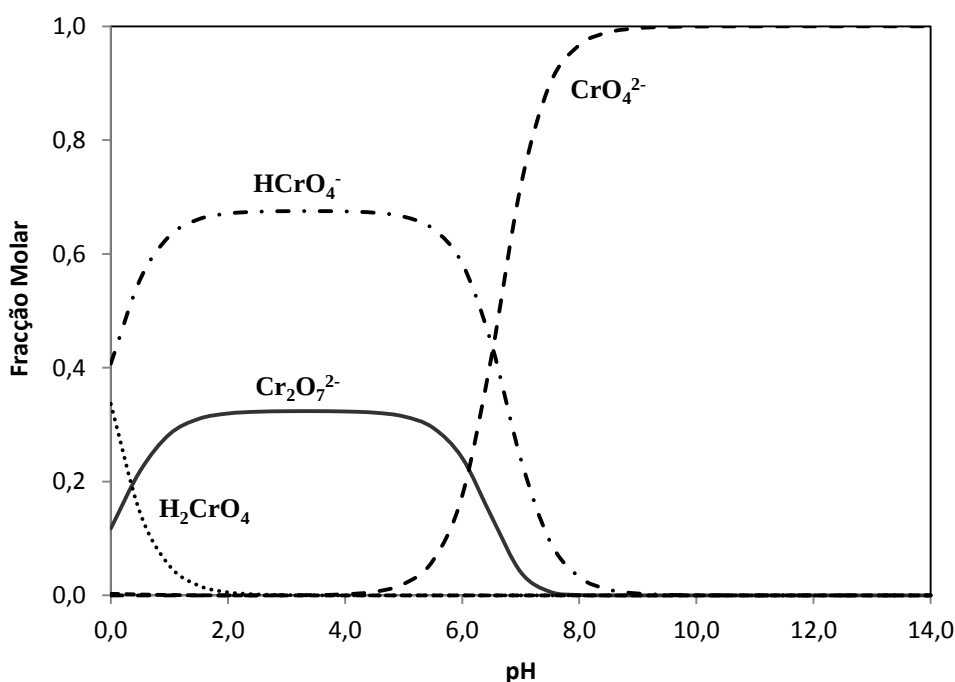


Figura 1 - Diagrama de especiação de Cr(VI) em solução aquosa.

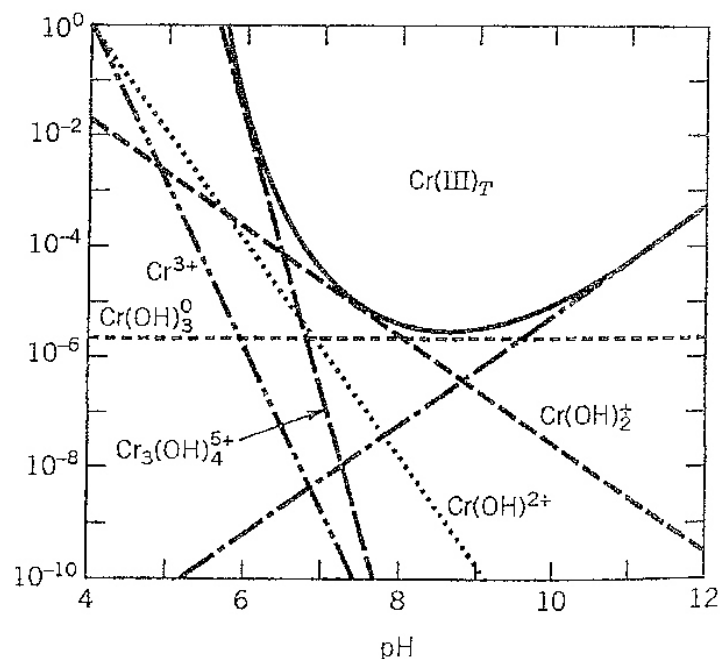
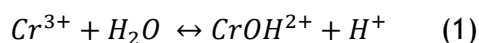


Figura 2 - Diagrama de especiação de Cr(III) em solução aquosa [6].

Entre pH 1 e 5, a especiação do crómio(III) pode ser expressa pela seguinte reacção [7]:



Sendo a sua constante de equilíbrio (K_s) representada pela seguinte equação:

$$K_s = \frac{[\text{CrOH}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Cr}^{3+}]} = 10^{-3,55} \quad (2)$$

Como se verifica pela equação 1, na hidrólise do crómio(III) ocorre libertação de protões, o que provoca a acidificação do meio. Segundo a mesma equação, se o equilíbrio for deslocado para a esquerda, isto é, se houver remoção de Cr^{3+} , então o pH da solução aumenta. Pelo contrário, se a espécie CrOH^{2+} for removida, o equilíbrio desloca-se para a direita, provocando uma diminuição do pH.

1.5 Métodos convencionais de remoção de metais

Os resíduos gerados pelas diferentes actividades económicas deverão cumprir os VLE previstos na legislação antes de serem descarregados no meio receptor. Para tal, estes deverão ser sujeitos a um tratamento adequado, o qual inclui uma sequência de processos físico-químicos, que varia em função do tipo de contaminantes presentes e respectiva concentração. Os tratamentos químicos incluem a neutralização ácido-base, a precipitação química, a oxidação-redução e a utilização de resinas de permuta iónica. Os tratamentos físicos incluem

a filtração, evaporação, adsorção em carvão activado, osmose inversa e destilação. Alguns destes processos, como a precipitação química e a filtração estão muito dependentes da concentração de metais presentes em solução, sendo pouco eficientes para concentrações muito reduzidas. Outros processos como a permuta iónica, osmose inversa e adsorção em carvão activado têm um custo de operação bastante elevado, que poderá ser acrescido tendo em conta o volume de lamas produzido.

Na tabela 4 apresentam-se algumas das vantagens e desvantagens dos métodos convencionais de tratamento de efluentes contendo metais pesados.

Tabela 4 - Vantagens e desvantagens dos métodos convencionais de remoção de metais [8].

Método	Vantagens	Desvantagens
Precipitação química e filtração	Simple Baixo custo	Para elevadas concentrações Separação difícil Pouco eficiente Produção de lamas (tóxicas)
Oxidação-redução	Mineralização	Requer agentes químicos Sensível ao clima (sistemas biológicos)
Tratamento electroquímico	Possibilita a recuperação de metais	Para elevadas concentrações Custo elevado Produção de lamas
Permuta iónica	Efficiente Possível recuperação do metal	Sensível à presença de partículas Resinas de custo elevado
Osmose inversa	Obtenção de efluente puro	Altas pressões Custo elevado
Evaporação	Obtenção de efluente puro	Requer fonte de energia Custo elevado Produção de lamas
Adsorção	Sorventes convencionais (carvão)	Pouco eficiente para alguns metais Custo elevado

1.5.1 Métodos convencionais de remoção de crómio(VI)

Os métodos convencionais para diminuição da concentração de crómio(VI) em águas residuais envolvem duas fases:

1. Adição de reagentes químicos à solução para redução de crómio(VI) a crómio(III).
2. a) Precipitação dos iões de crómio(III) por ajuste do pH da solução (pH neutro) e posterior filtração.
b) Adsorção do crómio(III) por resinas de permuta iónica, carvão activado ou outros sorventes inorgânicos.

Estes métodos apresentam como principais desvantagens a produção de reagentes químicos dispendiosos, a produção de grandes quantidades de lamas -tóxicas-, e a fraca eficiência de remoção do crómio(VI) face aos limites exigíveis pela legislação [9,10].

Estes factores, aliados à necessidade de encontrar tecnologias limpas para o tratamento de águas contaminados com metais pesados, levaram ao aparecimento de novas tecnologias, nomeadamente a de bioissorção.

1.6 Bioissorção

No início da década de 80 começaram a ser estudados diversos tipos de materiais biológicos para remoção de metais pesados de soluções aquosas uma vez que estes materiais apresentavam uma boa capacidade de remoção a custos bastante reduzidos, até mesmo para baixas concentrações.

Normalmente o termo bioacumulação refere-se ao uso de células vivas para remoção dos metais (biomassa activa), enquanto a bioissorção refere-se ao uso de células mortas (biomassa inactiva). A bioissorção distingue-se da bioacumulação na medida em que os mecanismos de captação dos iões não são afectados pelo metabolismo da biomassa. De facto, o desenvolvimento da bioissorção de metais teve como base o reconhecimento de que a concentração de um metal por um bioissorvente depende mais das suas propriedades químicas do que da sua actividade biológica. A ligação entre os metais e os constituintes das paredes celulares (polissacarídeos, lípidos, proteínas) dá-se rapidamente sendo o processo reversível na maior parte dos casos.

A bioissorção de metais não é baseada num único mecanismo. Envolve um conjunto de mecanismos que qualitativamente ou quantitativamente diferem de acordo com as espécies em solução, a biomassa utilizada e o seu processamento. Alguns dos principais mecanismos presentes no processo de bioissorção incluem a adsorção (física), permuta iónica, complexação, quelatação e microprecipitação [11].

A adsorção física consiste na ligação dos iões metálicos aos sítios activos livres da superfície celular do bioissorvente, através de forças físicas: forças electrostáticas ou forças de London

- Van der Waals. No caso dos sítios activos se encontrarem inicialmente ocupados por outros catiões (de menor afinidade) e estes derem lugar aos iões metálicos presentes em solução, então usa-se o termo permuta iónica. Na permuta iónica, os metais podem ligar-se electrostaticamente ou por complexação. A complexação ocorre quando átomos, ou grupos de átomos se ligam a um ião metálico através de ligações covalentes dativas. Quando um ligando se liga ao metal através de dois ou mais átomos coordenantes, o complexo é denominado por quelato. A microprecipitação consiste na deposição do metal (ou sal do metal) na superfície do bioissorvente. A formação de precipitados insolúveis fornece um contributo importante para a eficiência global de remoção, embora não favoreça o estudo da bioissorção.

A bioissorção apresenta como vantagens relativamente aos métodos convencionais, os baixos custos de investimento e operação, a boa capacidade de remoção, a possibilidade de utilização de sub-produtos de processos industriais como biomassa, a rapidez na remoção de iões em soluções diluídas, a produção de pequenos volumes de lamas, e a possibilidade de recuperação dos metais [8,12].

A eficiência do processo de bioissorção varia em função do tipo de bioissorvente utilizado, da natureza do efluente, da ocorrência de tratamento preliminar do material e dos diferentes factores operacionais, tais como: o pH, a temperatura, a força iónica, a concentração inicial do metal e da biomassa, a velocidade de agitação, o tamanho das partículas, a presença de outros iões na solução e o tempo de bioissorção [8,13].

Existem vários sistemas que podem ser utilizados nos processos de bioissorção. Em processos industriais, o mais utilizado são as colunas de leito fixo, que operam em regime contínuo. Neste tipo de sistemas o afluente é continuamente alimentado à coluna e as espécies metálicas vão sendo removidas à medida que a solução flui através dos poros do leito. O material bioissorvente vai ficando gradualmente saturado (desde a zona de alimentação até à saída da coluna) e a concentração do metal à saída da coluna começa a aumentar. Quando a concentração à saída da coluna começa a aumentar o ciclo de operação termina. Para que se inicie um novo ciclo de operação, o material deverá passar por um processo de regeneração, de forma a remover os iões incorporados.

1.6.1 Bioissorventes

A selecção do bioissorvente mais indicado para a remoção de metais pesados de soluções aquosas é feita tendo em conta os seguintes factores: abundância e facilidade de obtenção (custo), capacidade, selectividade e compatibilidade, tolerância a substâncias orgânicas e possibilidade de regeneração.

Nos últimos anos têm vindo a ser estudados vários tipos de bioissorventes nos processos de bioissorção de iões metálicos, tais como:

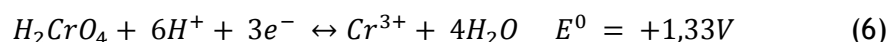
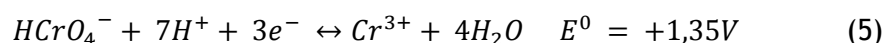
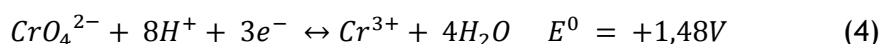
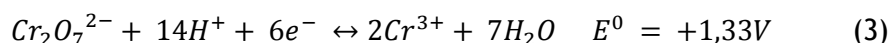
- Fungos, [14]
- Líquenes, [15,16]
- Bactérias, [17]
- Biomassa proveniente de plantas, [18,19,20]
- Biomassa proveniente de animais, [21]
- Algas marinhas, [22,16]
- Produtos secundários da indústria, [23,24]

Em muitos casos é comum realizar-se um pré tratamento da biomassa de forma a aumentar a sua resistência mecânica e melhorar o desempenho da bioissorção. Um dos principais tratamentos aplicados é a lavagem com ácido nítrico (HNO_3), que permite a substituição das espécies iónicas do material com protões e nitratos.

1.6.2 Bioissorção em algas marinhas

Do ponto de vista económico, a utilização de algas como bioissorventes constitui uma alternativa bastante vantajosa, uma vez que estes materiais estão disponíveis em grandes quantidades na Natureza sendo recolhidos com relativa facilidade. Para além disso, as algas apresentam uma elevada eficiência na remoção de iões metálicos de efluentes muito diluídos.

Durante a bioissorção, em meio ácido, o crómio(VI) é reduzido a crómio(III) de acordo com as seguintes equações:



Como se verifica pelas equações anteriores, as algas utilizam os protões existentes no meio aquoso no processo de redução. Os electrões necessários à redução de crómio(VI) são fornecidos pela própria biomassa, resultando na oxidação dos compostos orgânicos, que são parcialmente libertados para a solução [25].

Alguns estudos realizados com algas marinhas indicam a existência de dois mecanismos de redução de crómio (VI), em soluções aquosas: redução directa (mecanismo I) e redução indirecta (mecanismo II) [38]. A redução directa corresponde à redução do crómio(VI) presente em solução pelo contacto directo com grupos doadores de electrões presentes na biomassa. O mecanismo de redução indirecta envolve três fases: (1) ligação das espécies aniónicas de crómio(VI) aos sítios do bioadsorvente carregados positivamente (grupos amino e carboxilo); (2) redução do crómio(VI) a crómio(III) por grupos doadores de electrões adjacentes; (3) libertação dos iões de crómio(III) para a solução devido à repulsão electrostática entre os grupos carregados positivamente e o crómio(III), ou complexação do crómio(III) com os grupos adjacentes.

Os iões de crómio(III) presentes em solução, são posteriormente removido pelos grupos funcionais presentes na parede celular da biomassa, através dos mecanismos já referidos, como a adsorção física, a complexação, a quelatação, a permuta iónica e a microprecipitação. Vários estudos apontam os grupos carboxilos como os principais responsáveis pela bioadsorção de crómio em algas castanhas [7,26].

1.7 Princípios teóricos

1.7.1 Cinética química

A cinética química está relacionada com o estudo da velocidade de uma determinada reacção e a forma como ela varia em função das diferentes condições aplicadas. A velocidade de uma reacção pode ser afectada pelos seguintes factores: concentração e estado físico dos reagentes, temperatura, luz, e presença de catalizadores ou inibidores.

Modelo Cinético de primeira-ordem

As reacções químicas de primeira-ordem são aquelas nas quais a velocidade de reacção é proporcional à concentração de um reagente.

O modelo cinético de primeira-ordem pode ser utilizado para descrever os resultados experimentais obtidos no estudo da redução de um metal em solução aquosa.

O modelo cinético de primeira-ordem pode ser representado pela seguinte expressão:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (7)$$

Onde **C** representa a concentração de ião metálico em solução em cada instante, (mg l⁻¹), **C₀** a concentração inicial do metal (mg l⁻¹), **k** a constante cinética (min⁻¹), e **t** o tempo decorrido (min).

1.7.2 Modelos cinéticos de Bioissorção

A utilização de modelos para ajuste aos resultados experimentais de bioissorção é útil porque permite estudar a influência dos diferentes factores físico-químicos na cinética de bioissorção. No entanto, é necessário ter em consideração que estes modelos são apenas expressões capazes de descrever os resultados experimentais podendo não reflectir de forma objectiva os mecanismos de bioissorção existentes.

Modelo de Pseudo-Primeira-Ordem (Lagergren)

A equação de pseudo-primeira-ordem proposta por Lagergren foi obtida assumindo que a bioissorção de uma espécie metálica ocorre num único centro activo da superfície do bioissorvente e que todos os sítios activos têm igual afinidade para o ião metálico.

Na forma linearizada, o modelo de Lagergren é representado pela seguinte equação:

$$\ln(q_e - qt) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (8)$$

Onde qt representa a quantidade de ião metálico por unidade de massa de bioissorvente no instante t (mg g^{-1}), q_e a quantidade de ião metálico por unidade de massa de bioissorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), e k_1 a constante de bioissorção de pseudo-primeira-ordem de Lagergren (min^{-1}).

Modelo de Pseudo-Segunda-Ordem

O modelo de pseudo-segunda-ordem foi obtido assumindo que a bioissorção de uma espécie metálica ocorre em dois centros activos da superfície do bioissorvente e que todos os sítios activos têm igual afinidade para o ião metálico.

O modelo de pseudo-segunda-ordem pode ser representado pela seguinte equação:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

Onde k_2 representa a constante de bioissorção de pseudo-segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

1.7.3 Modelos de equilíbrio de Bioissorção

Existem vários modelos matemáticos que permitem descrever a relação entre as concentrações de equilíbrio de adsorvato na fase sólida e na fase líquida. Mais uma vez, é de referir, que estes modelos são apenas expressões capazes de descrever os resultados experimentais não dando necessariamente uma indicação directa dos mecanismos de bioissorção. Os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich são os mais aplicados no estudo do equilíbrio de bioissorção, por serem simples e representarem bem os resultados na maior parte dos casos.

Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é representado pela seguinte expressão:

$$q_e = \frac{q_M K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

Onde q_e representa a quantidade de espécies bioadsorvidas no equilíbrio (mg g^{-1}), q_M a capacidade máxima bioadsorvida (mg g^{-1}), C_e a concentração de equilíbrio do metal na solução (mg l^{-1}), e K_L a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a energia de bioadsorção (l mg^{-1}).

Este modelo foi inicialmente desenvolvido através de estudos de adsorção de gás em carvão activado, assentando nos seguintes pressupostos:

- cada centro activo da superfície só pode acomodar uma entidade adsorvida;
- as entidades adsorvidas estão ligadas à superfície em locais fixos;
- a adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada de moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente;
- a adsorção é energeticamente idêntica em todos os centros activos e independente da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança (equivale a considerar o mesmo calor de adsorção para todos os centros activos da superfície e a mesma constante de equilíbrio K_L).

O modelo de Langmuir é bastante útil na descrição do equilíbrio de adsorção em sistemas de tratamento de águas contaminadas mesmo que estes sistemas não verifiquem os pressupostos acima mencionados.

Na forma linearizada o modelo de Langmuir pode ser representado pela seguinte equação:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_M} + \frac{1}{K_L q_M} \times \frac{1}{C_e} \quad (11)$$

Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich foi obtido assumindo que a adsorção ocorre em superfícies heterogéneas, isto é, os sítios activos possuem diferentes afinidades para o ião metálico.

O modelo de Freundlich é representado pela seguinte equação:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (12)$$

Em que K_F representa a constante do modelo de Freundlich $((\text{mg g}^{-1})(\text{l.mg}^{-1})^{1/n})$ e $1/n$ a intensidade de bioissorção.

Na forma linearizada, este modelo pode ser representado da seguinte forma:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \times \ln(C_e) \quad (13)$$

Modelo de Langmuir-Freundlich

O modelo de Langmuir-Freundlich é um modelo empírico que combina a isotérmica de Langmuir com a de Freundlich. Este modelo pode ser representado pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{q_{LF} K_{LF} C_e^{1/n_{LF}}}{1 + K_{LF} C_e^{1/n_{LF}}} \quad (14)$$

Onde K_{LF} representa a constante de equilíbrio de Langmuir-Freundlich $(\text{l}^{1/n_{LF}} \text{mg}^{-1/n_{LF}})$, q_{LF} a quantidade máxima de ião metálico bioissorvido por unidade de massa de bioissorvente (mg g^{-1}) , e n_{LF} um parâmetro empírico adimensional.

2 Estado de Arte

Ao longo dos últimos anos têm vindo a ser realizados vários estudos relativos à bioadsorção de crómio utilizando diversos tipos de materiais como bioadsorventes.

Demir e Arysoy (2007) utilizaram como bioadsorventes, a bactéria *Bacillus thuringiensis* e uma resina de permuta iónica de forma a comparar os custos e benefícios da remoção química e biológica de crómio(VI). Segundo este estudo, o método químico permite obter maiores percentagens de remoção de crómio (99,68 %) comparativamente ao método biológico (59,3 %), apresentando no entanto um maior custo por unidade (0,24€ para 0,14€ da remoção biológica) [27].

Ferraz, A. (2007), estudou o potencial de utilização de dois sub-produtos da indústria cervejeira, a levedura *S. cerevisiae* e as drêches, como bioadsorventes no tratamento de soluções aquosas de crómio(III). Neste estudo verificou-se que a bioadsorção de crómio(III) é influenciada pelo pH do meio, obtendo-se uma maior capacidade de remoção do metal para valores de pH mais elevados. Nas condições de operação utilizadas, o bioadsorvente mais eficiente foi a *S. cerevisiae*, seguido-se as drêches sem aplicação de pré-tratamento e as drêches submetidas a um pré-tratamento alcalino com NaOH [28].

Niu e Volesky (2007) estudaram a adsorção do crómio(VI) em soluções aquosas utilizando cascas de crustáceos contendo cerca de 78 % de quitina. Constatou-se que a bioadsorção do crómio pelas cascas de crustáceos foi fortemente afectada pelo pH e pela força iónica. A adsorção de crómio foi mais alta a pH 2 e mais baixa a pH 2,5 e 3,6 com uma força iónica até 0,1 M [29].

Matos, M. G. N. et al. (2009), utilizaram algas como bioadsorventes na remoção de crómio(III) de águas residuais. As experiências de cinética e equilíbrio de bioadsorção foram realizadas num reactor de mistura em reactor fechado. A constante de equilíbrio ($K_{eqCr} = 173,42$) e o coeficiente volumétrico de transferência de massa ($((K_{mCr} a)') = 1,13 \times 10^{-3} s^{-1}$) foram empregues na análise da bioadsorção do crómio em coluna de leito fixo. A curva de saturação obtida foi comparada com os valores previstos pelo modelo heterogéneo ($K_{eqCr} = 171,29$; $((K_{mCr} a)') = 7,81 \times 10^{-2} s^{-1}$), tendo em conta o processo de transferência de massa. Os resultados sugerem que a alga pode ser utilizada em processos de remoção/recuperação de crómio(III) a custos reduzidos [30].

Wang, G., He, M., e Yang, J. (2009), estudaram a remoção de crómio(VI) utilizando células livres e imobilizadas da bactéria *Intrasporangium sp* Q5-1. Estas bactérias são resistentes a

concentrações muito elevadas de crómio(VI) sendo capazes de realizar a sua redução em condições aeróbias. A redução do crómio(VI) apresentou melhores resultados para pH 8,0 e temperatura 37° C. Verificou-se também que a bactéria consegue manter a redução do crómio(VI) na presença de uma variedade de fontes de carbono, assim como na sua ausência. As células imobilizadas apresentam como vantagens relativamente às células livres, a sua estabilidade, facilidade de reutilização, e o mínimo de obstrução em sistemas contínuos [31].

Ahluwalia, S.S., e Goyal, D. (2010), estudaram a remoção de crómio hexavalente de soluções aquosas utilizando diversos tipos de fungos como bioissorventes. Este estudo demonstrou que a biomassa activa utilizada na remoção do crómio hexavalente foi eficiente, segundo a ordem: *Aspergillus terricola* > *Aspergillus niger* > *Acremonium strictum* > *Aureobasidium pullulans* > *Paecilomyces variotii* > *Aspergillus foetidus* > *Cladosporium resinae* > *Phanerochaete chrysosporium*. A biomassa seca não-viva mostrou ter um maior potencial de remoção de metais relativamente às células vivas. O uso de biomassa morta *P. chrysosporium* revelou bons resultados na remoção de crómio(VI) de um efluente sintético, reduzindo a sua concentração para 0,1 mg/l no efluente, encontrando-se dentro dos limites previstos para descarga de águas residuais. Verificou-se também que a remoção de crómio(VI) não foi afectada pela presença de outros metais, como Fe, Zn e Ni. As amostras analisadas por espectroscopia FTIR (Fourier Transform Infrared) revelaram a presença de grupos carboxílicos (C=O) e aminas ($-NH_3^+$, $-NH_2^+$) entre os grupos funcionais mais frequentes nas paredes celulares dos fungos, com possível envolvimento na ligação dos iões de crómio [32].

Nemr, A.E. et al. (2011), testaram a alga vermelha *Pterocladia capillacea* como bioissorvente na remoção de crómio hexavalente de soluções aquosas. Foi também testado o carvão activado obtido a partir da alga através de um processo de desidratação ácida. As experiências foram conduzidas de forma a verificar o efeito de alguns parâmetros como o pH, a concentração de crómio e a quantidade de bioissorvente. Os testes de equilíbrio em reactor fechado mostraram que a pH 1,0 ambos os bioissorventes apresentam uma maior capacidade de remoção de crómio. O modelo de Langmuir foi utilizado no estudo da capacidade máxima de remoção, obtendo-se o valor 12 e 66 mg g⁻¹ para a alga *P. capillacea* e o carvão activado, respectivamente. Verificou-se também que a utilização do carvão activado da alga *P. capillacea* constitui uma alternativa muito promissora para o tratamento de águas do mar e águas residuais contaminadas com crómio(VI) [33].

Dittert, I. (resultados não publicados, 2011) utilizou a alga *Laminaria digitata* no estudo da cinética e equilíbrio de bioissorção do crómio(VI) em soluções aquosas diluídas (10 mg crómio(VI)/l). Nos estudos cinéticos, Dittert estudou o efeito do pH, concentração inicial e

temperatura tendo chegado à conclusão que os dois primeiros exercem grande influência na bioissorção do crômio(III). No caso da cinética de redução de crômio(VI), verificou-se que temperaturas elevadas e valores de pH baixos favorecem a eficiência de redução. Neste estudo foi obtida uma capacidade máxima de bioissorção de 44,6 mg g⁻¹ a pH 4 e temperatura de 25 °C [34].

3 Materiais e Métodos

3.1 Bioissorvente

3.1.1 Preparação do bioissorvente

O bioissorvente utilizado neste trabalho foi a macroalga marinha *Laminaria digitata* (fig. 3), colhida na zona costeira de Viana do Castelo, em Outubro de 2010. O material foi lavado com água corrente e deixado a secar a temperatura ambiente durante 48 horas. Depois de seca, a biomassa foi submetida a um processo de trituração e peneiração mecânica, utilizando, respectivamente, um almofariz e um agitador de peneiros (Retsch). A fracção granulométrica utilizada neste trabalho foi de 0,1-0,8 mm.



Figura 3 - Alga *Laminaria* Virgem.

3.1.2 Pré-tratamento do bioissorvente

Começou-se por medir 3 l de água destilada para um gobelé de 5 l. De seguida adicionou-se 52,6 ml de HNO_3 (68%) e perfez-se o volume para 4 l adicionando água destilada. Adicionou-se 40 g de algas à solução e inciou-se a agitação utilizando um agitador mecânico (VWR VOS_{14} (fig. 4)). Após 6 horas repetiu-se o mesmo procedimento com nova solução ácida. Concluídos os dois ciclos de 6 horas lavou-se o material bioissorvente com água destilada até obtenção de um pH próximo de 4. Por fim, colocou-se o material na estufa (Binder, WT) a uma temperatura de 45 °C tendo sido retirado 24 horas depois. Este procedimento foi repetido até obtenção de um total de 100 g de algas. Verificou-se que o pré-tratamento provoca uma redução de 50% na massa da alga.



Figura 4 - Lavagem das algas com agitador mecânico (VWR ^{vos 14}).

3.1.3 Preparação das amostras para determinação da matéria volátil/cinzas

Foi determinado o teor de matéria volátil para as seguintes amostras de algas, em duplicado: alga virgem, alga protonada e alga proveniente da redução do crómio(VI) (300 mg/l; pH 2,5). As amostras foram colocadas numa mufla (SALFOR) a 550 °C durante 3 horas. A matéria volátil presente nas algas corresponde à perda de massa resultante da calcinação, de acordo com a equação 14. As cinzas correspondem à matéria inorgânica obtida após calcinação.

$$h = \frac{mi - ms}{mi} \times 100 \quad (15)$$

Onde h representa a % de sólidos voláteis, mi (g) a massa inicial e ms (g) a massa final.

3.1.4 Preparação das amostras para determinação do crómio total

A concentração de crómio total foi determinada para as seguintes amostras de algas: alga virgem, alga protonada e alga proveniente da redução do crómio(VI) (300 mg/l, pH 2,5). Após pesagem, as amostras foram colocadas em tubos de ensaio, sendo adicionados 5 ml de água destilada, 12 ml de HCl (37%) e 4 ml de HNO₃ (65%). As amostras foram colocadas num digestor (G. Vittadini RECOD/6 Test) a 140 °C durante 2 horas, sendo posteriormente filtradas com filtros de membrana de nitrato de celulose (diâmetro_{poros}: 0,45 µm).

3.1.5 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica de análise que permite obter informação acerca das ligações químicas e estrutura molecular de uma determinada amostra, seja ela orgânica ou inorgânica. Esta técnica funciona no princípio de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia das moléculas. Desta forma, uma molécula exposta a radiação electromagnética irá

absorver energia a uma frequência que é característica daquela molécula. Na espectroscopia FTIR (Fourier Transform Infrared) a luz IV é guiada através de um interferômetro sendo o espectro obtido mais rapidamente do que no método convencional, uma vez que todas as frequências são lidas em simultâneo [35].

Foram analisadas cinco amostras de algas: alga virgem, alga protonada (fig. 5), alga proveniente da redução do crômio(VI) (300 mg/l; pH 2,5) e alga proveniente da adsorção do crômio(III) (pH 4). As amostras foram trituradas num almofariz até obtenção de um pó fino e homogêneo. De seguida, foram colocadas num suporte e introduzidas na câmara do espectrofotómetro (FTIR BOMEM, Arid-Zone™ (MB-Series), modelo 1540). O espectro de IV foi obtido para frequências na gama de 400 a 4000 cm^{-1} .



Figura 5 - Algas protonadas (após lavagem com ácido).

3.2 Reagentes

As soluções de crômio(VI) foram obtidas pela dissolução do sal K_2CrO_4 (Fluka, *p.a.*) em água destilada.

Foram preparados:

- 2 L de solução de crômio(VI) de 300 mg/L para o estudo das cinéticas de redução;
- 60 L de solução de crômio(VI) de 10 mg/L para os estudos de biossorção em coluna de leito fixo.

As seguintes soluções foram preparadas previamente à elaboração do trabalho encontrando-se disponíveis no laboratório.

- Solução de NaOH (0,1 M e 0,05 M);
- Solução de HNO_3 (0,1 M e 0,05 M).
- Solução de difenilcarbazida.

3.3 Métodos de análise

Para medição da concentração de crómio(VI) foi utilizado um espectrofotómetro de absorção molecular (UNICAM - Heλios|α (fig. 6)). O crómio total foi medido por espectroscopia de absorção atómica (GBC 932 plus Atomic Absorption Spectrometer (fig. 7)). A concentração de crómio(III) foi obtida subtraindo a concentração de crómio total à concentração de crómio(VI). Para determinação da concentração de carbono orgânico total (COT) foi utilizado o medidor de TOC (Total Organic Carbon) (SHIMADZU IZASA TOC-V_{CSN} (fig. 8)).

3.3.1 Espectroscopia de absorção molecular

O espectrofotómetro de absorção molecular utiliza radiação electromagnética na gama do visível, UV e IV próximo.

A cada amostra foram adicionados 2,5 ml de solução difenilcarbazida, resultando na formação de um complexo corado de crómio (VI) que absorve a um comprimento de onda de 540 nm. Para análise das amostras seguiu-se o procedimento descrito no manual de métodos padrão para análise de águas e águas residuais [36].

A curva de calibração foi preparada a partir de soluções com concentração 0,005 a 0,2 mg crómio(VI)/l, conforme descrito no anexo I.



Figura 6 - Espectrofotómetro de absorção molecular (UNICAM - Heλios|α).

3.3.2 Espectroscopia de absorção atómica

O espectrofotómetro de absorção atómica utiliza radiação electromagnética na gama UV e visível. Na espectroscopia de absorção atómica, as amostras são volatilizadas e decompostas num gás atómico, uma vez que as espécies iónicas apenas podem ser analisadas em meio

gasoso. A solução é convertida num aerossol ao atravessar um nebulizador pneumático, sendo posteriormente alimentada a um queimador (atomização por chama).

Na tabela seguinte, estão dispostas as condições operatórias do espectrofotómetro para determinação da concentração de crómio total.

Tabela 5 - Condições operatórias do EAA para determinação da concentração de crómio total e potássio.

Metal	Intensidade da corrente (mA)	Comprimento de onda (nm)	Abertura da fenda (nm)	Tipo de chama	Gama utilizada (mg/l^{-1})	Limite de detecção (mg/l^{-1})	Sensibilidade (mg/l^{-1})
Cr	5,0	357,9	0,2	N ₂ O-Acetileno	1-10	0,01	0,05
K	5,0	769,9	0,5	N ₂ O-Acetileno	0,2-3,0	0,23	0,03



Figura 7 - Espectrofotómetro de absorção atómica (GBC 932 plus).

A curva de calibração foi preparada a partir de soluções com concentração 0,5 a 10 mg crómio(III)/l, conforme descrito no anexo II.

3.3.3 Análise do Carbono orgânico total (COT)

O carbono orgânico total pode ser obtido pela subtracção do carbono total (CT) ao carbono inorgânico (CI). O CT é obtido por oxidação catalítica, após colocação de uma amostra na câmara de combustão a 680 °C. A água é vaporizada e o carbono orgânico e inorgânico são convertidos em dióxido de carbono, que é analisado numa célula NDIR (non-dispersive infrared gas analyzer). A concentração de CT é obtida utilizando a recta de calibração

preparada com soluções-padrão. Para medição do CI colocou-se uma amostra da solução num reactor contendo uma solução de ácido fosfórico. Todo o carbono inorgânico presente em solução é convertido em dióxido de carbono, sendo este posteriormente analisado pelo NDIR.



Figura 8 - Medidor de TOC (SHIMADZU IZASA TOC-V_{CSN}).

3.4 Cinética de redução de crómio(VI)

Para o estudo da cinética de redução adicionou-se 1800 ml da solução de Cr(VI) com concentração 300 mg/l a um reactor de vidro com capacidade de 2 l. De seguida adicionou-se 7,2 g de algas (protonadas, 2 ciclos de 6 horas), previamente pesadas numa balança analítica (Mettler Toledo Classic plus) de forma a obter-se uma concentração de bio sorvente em solução de 4,0 g/l. O material foi mantido em suspensão por meio de um agitador mecânico (VWR _{vos 14}) operando a uma velocidade de rotação constante. O pH foi ajustado a 2,5 utilizando as soluções de NaOH e HNO₃.

As amostras foram recolhidas a intervalos de tempo pré-definidos e armazenadas em copos de plástico de 20 ml, devidamente identificados. Algumas das amostras foram filtradas utilizando filtros de membrana de acetato de celulose (diâmetro: 25 mm; diâmetro_{poros}: 0,45 µm) para medição da concentração de crómio total. Foi também medido o carbono orgânico total (TOC) em algumas das amostras utilizando o medidor de TOC (TOC-V_{CSN}).

A experiência foi repetida utilizando uma concentração de bio sorvente de 3,0 g/l.

3.5 Cinética de bio sorção de crómio(III)

Para o estudo da cinética de bio sorção adicionou-se 800 ml da solução resultante da redução do crómio (VI) a um reactor de vidro de 2 l. De seguida, pesou-se 1,6 g de algas (protonadas, lavagem ácida 2 ciclos de 3 horas) utilizando uma balança analítica (Mettler Toledo Classic

plus) e adicionou-se à solução, de forma a se obter uma concentração de algas de 2,0 g/l. O pH foi ajustado inicialmente para 4, utilizando as soluções de NaOH e HNO₃. O material manteve-se em suspensão por meio de um agitador mecânico (VWR _{vos 14}) operando a uma velocidade de rotação constante.

As amostras foram recolhidas a intervalos de tempo pré-definidos e armazenadas em copos de plástico de 20 ml, devidamente identificados. Todas as amostras foram filtradas utilizando filtros de membrana de acetato de celulose (diâmetro: 25 mm; diâmetro_{poros}: 0,45 µm).

3.6 Equilíbrio de bioissorção de crómio(III)

Foi estudado o equilíbrio de bioissorção das algas tratadas por lavagem ácida em 2 ciclos de 3 horas e em 2 ciclos de 6 horas. Para as primeiras foi utilizada uma concentração de biomassa de 2 g/l para concentrações iniciais de crómio(III) de 60, 45, 30, 15 e 5 mg/l. Para a segunda foi utilizada uma concentração de biomassa de 1 g/l para concentrações iniciais de crómio(III) de 100, 80, 60, 40, 20 e 5 mg/l. Os ensaios foram realizados em duplicado.

As algas foram depositadas em 12 matrizes de 150 ml cada. A cada um dos matrizes adicionou-se 50 ml da solução de crómio(III) obtida em 3.4, com as concentrações de crómio(III) pretendidas. O pH foi mantido constante a um valor próximo de 4, utilizando as soluções de NaOH e HNO₃. Os balões foram colocados num agitador orbital (VWR Advanced Digital Shaker, fig. 9) a uma velocidade de rotação constante, durante 48 horas. Foram retiradas amostras para determinação da concentração de crómio total. Todas as amostras foram filtradas utilizando filtros de membrana de acetato de celulose (diâmetro: 25 mm; diâmetro_{poros}: 0,45 µm).



Figura 9 - Agitador orbital (VWR Advanced Digital Shaker).

3.7 Ensaio em coluna de leito fixo

Utilizou-se uma coluna de vidro de 15 cm de altura e 3 cm de diâmetro interno para o estudo da bioissorção dos iões metálicos em regime contínuo (fig. 10). O escoamento é descendente sendo a solução alimentada à coluna por intermédio de uma bomba peristáltica (KNAUER). No topo da coluna encontra-se uma válvula de 3 vias que permite recircular o ar para fora dos tubos antes do início da experiência. Na base da coluna encontra-se outra válvula de 3 vias que permite recolher o líquido para amostragem ou redireccioná-lo para um sistema de monitorização contínua de pH. As amostras foram recolhidas a intervalos de tempo pré-definidos e armazenadas em copos de plástico de 20 ml, devidamente identificados, para serem analisadas as concentrações de crómio(VI) e crómio total.



Figura 10 - Instalação experimental para realização dos ensaios em coluna de leito fixo, (esq.); Enchimento da coluna com alga Laminaria digitata, (dir.).

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização do bio sorvente

Embora todos os ensaios de bio sorção tenham sido realizados com a alga protonada (AP), para além dessa também se caracterizou quimicamente a alga virgem (AV), com o objectivo de compreender o efeito da protonação nas características do bio sorvente.

4.1.1 Determinação do teor de sólidos voláteis e de crómio total.

A tabela 6 apresenta os resultados obtidos na determinação da concentração de sólidos voláteis, cinzas e crómio total, para a alga virgem (AV), e para a alga protonada (AP).

Tabela 6 - Valores obtidos na determinação da concentração de sólidos voláteis, cinzas e crómio total para a alga virgem e alga protonada.

Amostras	Sólidos Vol. (%)	Cinzas (%)	Crómio total (ug/g)
AV	88,2 ± 0,04	11,8 ± 0,03	2,8 ± 0,2
AP	99,5 ± 0,04	0,5 ± 0,03	4,0 ± 0,3

Os resultados apresentados na tabela 6 evidenciam um aumento da percentagem de matéria volátil na alga protonada relativamente à alga virgem. Os resultados sugerem que o processo de protonação remove a maior parte do material inorgânico do bio sorvente. Na tabela 6 pode ainda observar-se um ligeiro aumento na concentração de crómio total após a protonação, sugerindo uma contaminação com crómio durante o processo de lavagem ácida.

4.1.2 Identificação dos grupos de superfície (FTIR)

As duas amostras de algas foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com o objectivo de identificar os principais grupos funcionais presentes na superfície dos bio sorventes. Pretendeu-se ainda, por comparação dos resultados da alga virgem com a protonada, obter informação sobre o efeito da protonação nos grupos químicos predominantes na superfície.

A figura 11 apresenta o espectro de infravermelho da alga virgem e da alga protonada.

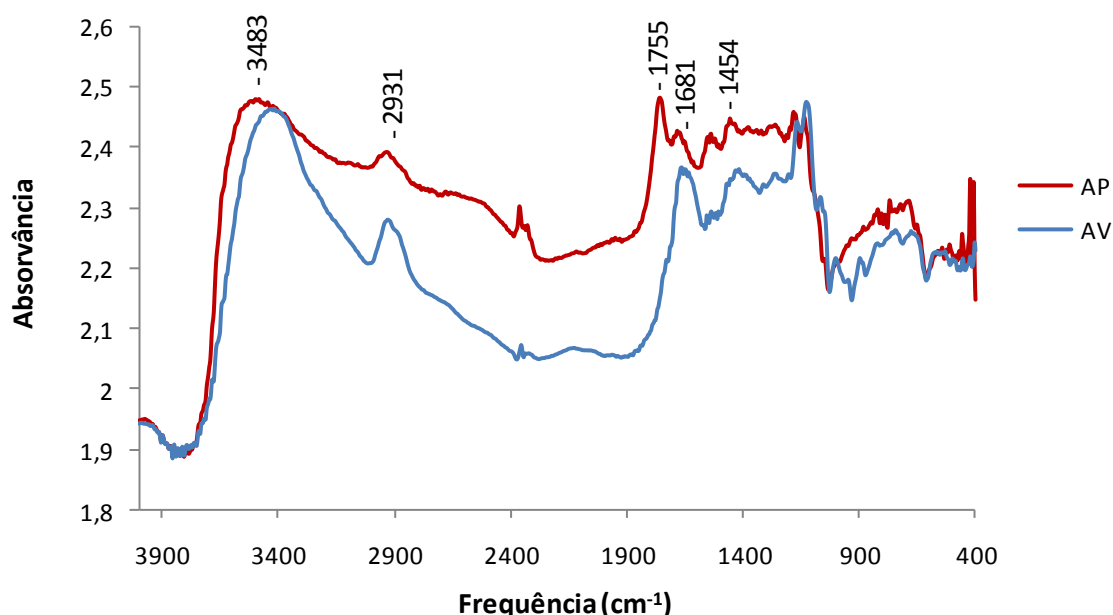


Figura 11 - Espectro de infravermelho da alga virgem (V) e alga protonada (AP), absorvância versus frequência (cm^{-1}).

Analisando o espectro de infravermelho da alga protonada, é possível identificar uma banda larga a 3483 cm^{-1} que pode estar relacionada com a presença de grupos hidroxilos (O-H) e N-H. Os grupos hidroxilos estão associados à glucose presente na celulose da parede celular enquanto os grupos N-H estão presentes nas proteínas. O pico que se verifica a 2931 cm^{-1} corresponde a uma banda de distensão C-H de cadeias alifáticas presentes na celulose, podendo também estar associado à presença de iões NH^{3+} das aminas. Os picos de absorção que surgem a 1755 cm^{-1} e 1681 cm^{-1} podem estar relacionados com a banda de distensão da dupla ligação C=O do grupo carboxilo. O pico que se verifica a 1454 cm^{-1} corresponde à ligação C-O do grupo carboxilo. Comparando o espectro da alga protonada com o da alga virgem, é possível verificar um deslocamento da banda larga a 3483 cm^{-1} e 1755 cm^{-1} (correspondentes aos grupos hidroxilo e carboxilo, respectivamente), o que sugere que a lavagem ácida provocou uma alteração nesses grupos.

4.2 Cinética de redução de crômio(VI)

Com base em estudos de bioissorção de crômio a partir de soluções de crômio (VI) [37, 25] verificou-se que o processo envolve uma redução prévia do Cr(VI) a Cr(III) pela matéria orgânica do adsorvente, que é favorecida a valores de pH baixo (equação 3, 4, 5 e 6). Estudos anteriores, realizados por Dittert, I. (resultados não publicados, 2011), mostraram

que a pH 2,5 obtêm-se maiores eficiências de remoção de crómio total e sugerem que o Cr(III) é a espécie adsorvida.

Ao pH de 2,5, e segundo os diagrama de especiação das figuras 1 e 2, as espécies de Cr(VI) presentes na solução são o HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ enquanto que o Cr(III) está predominantemente na forma de ião livre, Cr^{3+} . Os resultados até agora obtidos sugerem que a remoção do crómio se dá por um processo de permuta iónica entre o Cr(III) formado por redução do Cr(VI) e o H^+ da superfície do adsorvente.

O estudo da cinética de redução permite determinar a velocidade a que o crómio(VI) é removido da solução, ou a velocidade de aparecimento de crómio(III) que será a espécie a ser posteriormente adsorvida.

Dittert, I., (resultados não publicados, 2011) realizou o estudo da redução de crómio(VI) a pH 2,5 utilizando a alga *Laminaria digitata* virgem e protonada, tendo concluído que esta última apresentava uma melhor eficiência na redução do crómio(VI). A alga virgem apresenta-se coberta por um material gelatinoso que é transferido para a solução ao suspendê-la a pH ácido. A elevada concentração de matéria orgânica em solução interfere negativamente no processo de redução/adsorção do crómio. Neste trabalho foram realizados ensaios cinéticos com concentrações de 3 e 4 g/l de alga protonada de forma a analisar a influência da concentração de bioadsorvente na redução do crómio(VI).

Os ensaios foram realizados a pH 2,5, uma vez que valores muito baixos de pH, ainda que favoreçam a redução do crómio(VI), provocam uma libertação excessiva de matéria orgânica oxidada para a solução, de tal modo que a solução fica com uma coloração castanho escuro. É importante salientar que este fenómeno não se observa a pH=1 na ausência de Cr(VI). Utilizou-se uma concentração inicial de crómio(VI) de 300 mg/l, com o objectivo de, no final do processo de redução, estudar a bioadsorção do Cr(III) produzido.

A figura 12(a) apresenta a cinética de redução do crómio (VI) pela biomassa protonada em função do tempo. Na figura 12(b) está representada a evolução da concentração de crómio total ao longo do tempo.

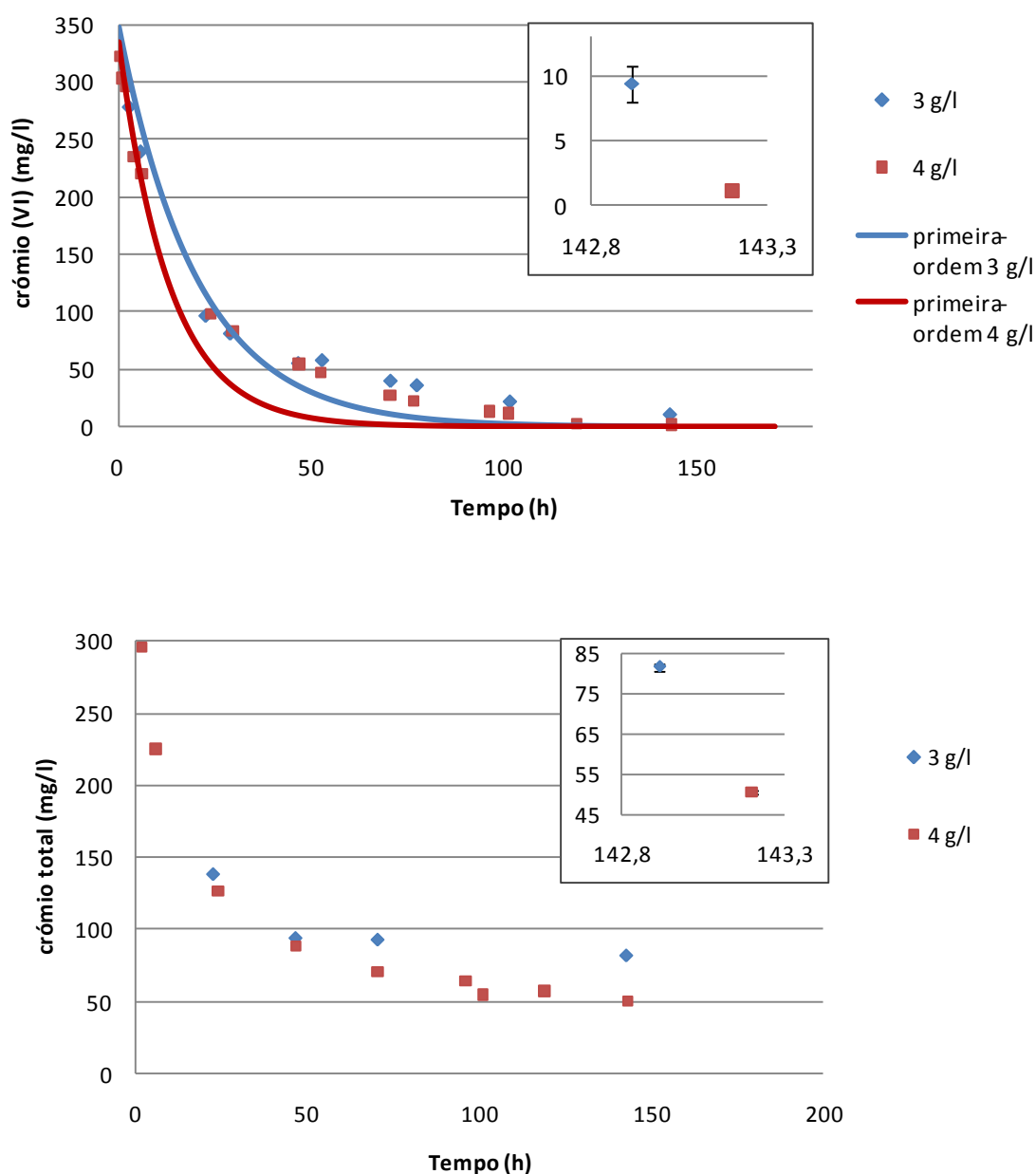


Figura 12 - (a) Cinética de redução do crómio(VI) pela alga protonada ao longo do tempo (últimos pontos destacados); (b) Evolução da concentração de crómio total na solução ao longo do tempo (últimos pontos destacados); (concentração inicial de crómio(VI): 300 mg/l; concentração de biomassa: 3 e 4 g/l; pH: 2,5).

Analisando a figura 12(a) verifica-se que nas primeiras horas ocorre grande parte da redução do crómio(VI) em solução, devido à grande disponibilidade de sítios activos livres na biomassa. A taxa de redução baixa gradualmente à medida que o tempo evolui, uma vez que apenas estão disponíveis os sítios com menor afinidade para a fixação dos iões metálicos. O

equilíbrio foi mais rapidamente atingido para a concentração de bioissorvente de 4 g/l ($\pm$ 140 horas).

Para a concentração de bioissorvente de 3 g/l, a concentração de crómio(VI) em equilíbrio na solução ainda se encontra bastante elevada tendo em conta o VLE ($9,4 \pm 1,4$ mg/l; VLE = 0,1 mg/l). A concentração de bioissorvente de 4 g/l permite obter uma maior percentagem de remoção de crómio(VI) (99,7 %) comparativamente à concentração de 3 g/l (97,3 %), tendo-se obtido uma concentração de crómio(VI) em solução de $1,2 \pm 0,3$ mg/l, ao fim de cerca de 145 horas.

A figura 12(b) mostra que para uma maior concentração de bioissorvente se obtém uma maior remoção de crómio total da solução. A concentração de crómio(III) ao longo do tempo não é equivalente à perda de crómio(VI), uma vez que parte dos iões de crómio(III) são captados pela superfície do bioissorvente. Para além dos iões de crómio(III) também o crómio(VI) presente em solução pode ser captado pela superfície do bioissorvente aquando do processo de redução (redução indirecta). A concentração de crómio total, em equilíbrio na solução ao fim de 145 horas, é de $81,8 \pm 1,0$ mg/l e $50,7 \pm 0,6$ mg/l, para as concentrações de 3 e 4 g/l de bioissorvente, respectivamente. O carbono orgânico total (COT) foi medido nas soluções, tendo-se verificado um valor de 178 mg/l para a concentração de bioissorvente de 3 g/l, e 232,6 mg/l, para a concentração de bioissorvente de 4 g/l. A libertação de matéria orgânica para a solução está associada a um processo de lixiviação, que pode envolver matéria orgânica oxidada na redução do Cr(VI).

Os resultados experimentais de desaparecimento do Cr(VI) da solução foram ajustados segundo o modelo de cinética química de primeira ordem (equação 7), utilizando o programa Fig P. Os resultados obtidos estão representados, para as duas concentrações de bioissorvente, pelas linhas contínuas na figura 12(a).

Na tabela 7 apresentam-se os parâmetros dos modelos de primeira ordem obtidos para as diferentes concentrações de bioissorvente.

Tabela 7 - Parâmetros dos modelo de primeira ordem, obtidos na redução do crómio(VI) pela alga Laminaria digitata para concentrações de bio sorvente de 3 e 4 g/l (valor $\pm$ desvio).

C_i (g l ⁻¹)	Remoção (%)	Modelo de primeira ordem	
		k (min ⁻¹)	R ²
3	97,3	0,049 $\pm$ 0,005	0,987
4	99,7	0,076 $\pm$ 0,005	0,971

Analisando os resultados apresentados na tabela 7 verifica-se que o processo de redução é mais rápido e eficiente para uma maior concentração de alga, ou seja, que a constante cinética depende da concentração de biomassa. Com estes resultados é possível concluir que, para concentrações iniciais elevadas de Cr(VI) em solução, a cinética de redução é de pseudo-primeira-ordem, função da concentração do redutor.

Para avaliar o efeito da concentração inicial de crómio(VI) na cinética de redução, os resultados obtidos foram comparados, com outros trabalhos realizados nas mesmas condições operatórias, com baixas concentrações de crómio(VI).

Dittert, I. (resultados não publicados, 2011), utilizou uma concentração de 10 mg/l de crómio(VI), temperatura de 25 °C, pH 2,5, e concentração de bio sorvente de 4 g/l no estudo da cinética de redução do crómio(VI). Os resultados foram ajustados pelo modelo cinético de primeira ordem obtendo uma constante cinética de 0,062 $\pm$ 0,002 min⁻¹.

A figura 13 apresenta as curvas de ajuste dos modelos de primeira ordem aos resultados experimentais, para os dois trabalhos e mostra um aumento, pouco significativo, da velocidade de redução com o aumento da concentração inicial de crómio(VI). Na realidade, embora se tenha concluído que a cinética química global é de pseudo-primeira-ordem - de primeira ordem relativamente à concentração de metal mas também dependente da concentração de biomassa - para a mesma concentração de alga em suspensão e para a mesma temperatura, a constante cinética deverá ser a mesma.

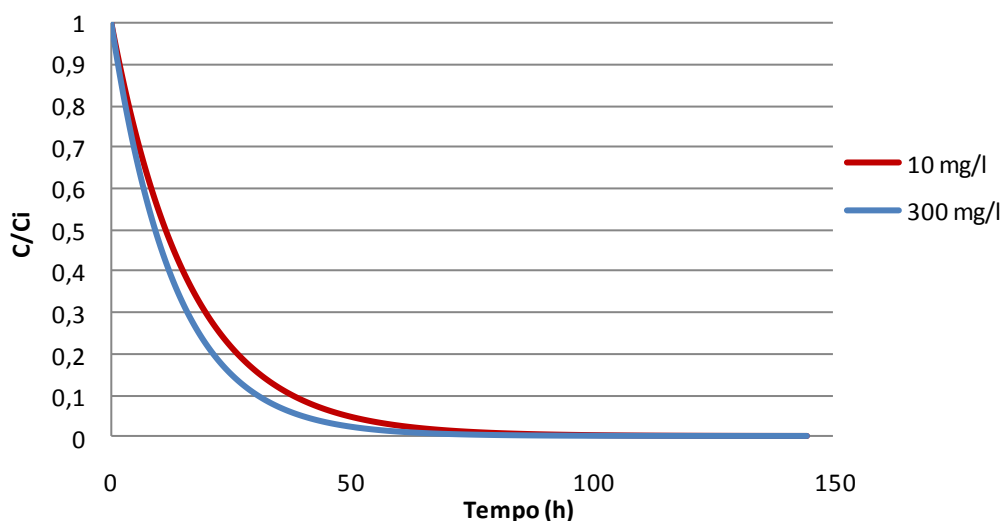


Figura 13 - Curvas obtidas pelo ajuste do modelo de primeira ordem aos resultados experimentais, no presente trabalho e no de Dittert, I., (resultados não publicados, 2011) (concentrações iniciais de crómio(VI): 300 e 10 mg/l; concentração de biomassa: 4 g/l; pH: 2,5).

No final da experiência de redução de crómio(VI), foi recolhida uma amostra de alga oxidada para determinação das concentrações de crómio total e de sólidos voláteis. A amostra de alga oxidada apresentava uma elevada percentagem de cinzas ($9,8 \pm 0,02$ %) relativamente à alga protonada ($0,5 \pm 0,03$ %), como resultado do elevado teor de crómio adsorvido. A concentração de crómio total medida foi de $62,2 \pm 3,4$ mg/g.

Foi também determinada a concentração de potássio nas amostras de alga virgem, protonada e oxidada, para verificar se o potássio em solução, proveniente do sal de crómio (K_2CrO_4) adicionado, também é adsorvido pela biomassa. A lavagem das algas foi eficiente na remoção de potássio, uma vez que a concentração de potássio na alga protonada ($45,1 \pm 2,6$ µg/g) é bastante inferior à da alga virgem ($7,2 \pm 0,3$ mg/g). A alga oxidada apresentou uma concentração de potássio mais elevada ($589,5 \pm 14,6$ µg/g) do que a alga protonada, o que confirma o pressuposto de que também há adsorção dos iões K^+ da solução.

4.3 Cinética de bioissorção do crómio(III)

Admitindo que a remoção de crómio total se faz, predominantemente, por adsorção com permuta iónica, do crómio(III) formado durante o processo de redução do crómio(VI), estudou-se a cinética de bioissorção dos iões de crómio(III) na superfície do bioissorvente.

Neste estudo foi utilizada uma solução de crómio(III) com uma concentração de 61,5 mg/l, proveniente do estudo da cinética de redução do crómio(VI). O bioadsorvente utilizado foi a alga protonada em 2 ciclos de 3 horas, na concentração de 2 g/l e ao pH inicial de 4, condições fixadas como sendo as melhores condições para remoção de crómio(III) [34]. A escolha do pH teve como base dois princípios: para valores de pH demasiado baixos, a eficiência de bioadsorção é muito reduzida devido à competição do ião Cr^{3+} com o excesso de iões H^+ na solução; por outro lado, para valores de pH demasiado elevados (> 5), o crómio(III) precipita sobre a forma de hidróxidos insolúveis (predominantemente $\text{Cr}(\text{OH})_3$, de acordo com a figura 2).

A figura 14 apresenta a quantidade de crómio(III) adsorvido pela biomassa protonada ao longo do tempo.

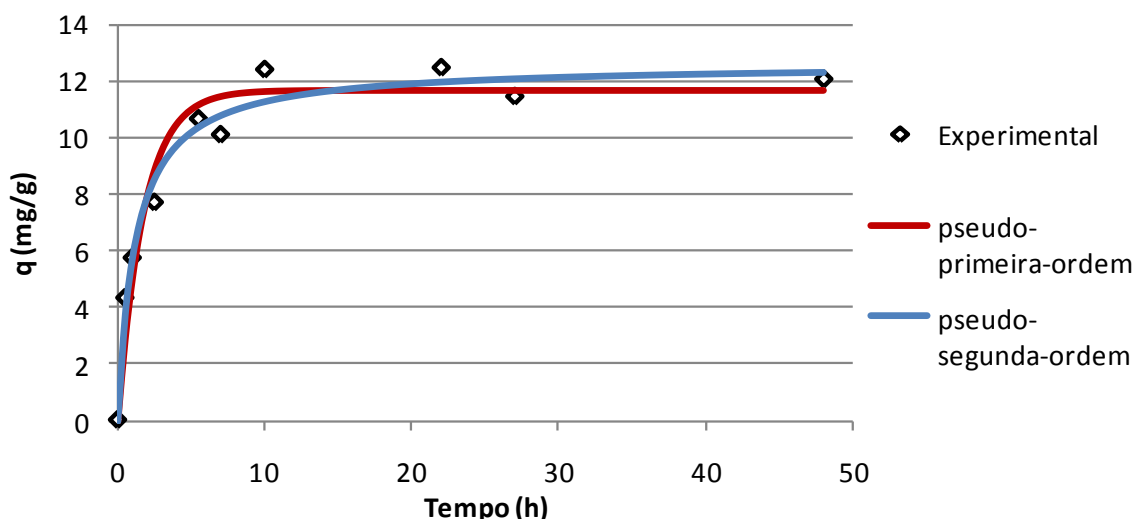


Figura 14 - Cinética de adsorção - crómio(III) - pela alga protonada ao longo do tempo (concentração inicial de crómio(III): 61,5 mg/l; concentração de biomassa: 2 g/l; pH: 4).

A capacidade de remoção (q) representa a quantidade de crómio adsorvido por unidade de massa de bioadsorvente. Os valores de q foram calculados por balanço material ao reactor, considerando a massa de crómio(III) adsorvida na fase sólida como equivalente à perda de massa de crómio total na fase líquida.

Analisando a figura 14 verifica-se que, tal como na cinética de redução, a maior parte da adsorção do crómio(III) ocorre nas primeiras horas de contacto com o bioadsorvente. O equilíbrio de adsorção é atingido ao fim de, aproximadamente, 48 horas.

A tabela 8 apresenta os parâmetros de ajuste dos modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem.

Os resultados mostram que os dois modelos descrevem igualmente os resultados experimentais, embora se verifique que o modelo de pseudo-segunda-ordem ajusta ligeiramente melhor aos resultados experimentais, sendo a capacidade de adsorção de crómio(III) de $12,6 \pm 0,4$ mg/g e a constante cinética de pseudo-segunda-ordem de $0,07 \pm 0,02$ g mg⁻¹ min⁻¹.

Da comparação entre as constantes cinéticas de redução e de adsorção (primeira ordem) pode concluir-se que a redução, com uma constante de velocidade mais baixa, é o passo limitante do processo global de redução/adsorção.

Tabela 8 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem obtidos na adsorção do crómio(III) pela alga Laminaria digitata (valor $\pm$ desvio).

Modelo de pseudo-primeira-ordem		
q_e (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2
$11,7 \pm 0,1$	$0,57 \pm 0,10$	0,96
Modelo de pseudo-segunda-ordem		
q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
$12,6 \pm 0,4$	$0,07 \pm 0,02$	0,98

As amostras de algas recolhidas no final dos ensaios de redução e adsorção foram analisadas por espectroscopia FTIR, de forma a identificar os efeitos da redução de crómio(VI) e adsorção de crómio(III) nas características do bioadsorvente.

Na figura 15 estão representados os espectros obtidos para as três amostras de algas analisadas: alga protonada (AP), alga proveniente da redução do crómio (VI), (300 mg crómio(VI)/l; pH 2,5; concentração de bioadsorvente de 4 g/l) (AO), e alga proveniente da adsorção do crómio (III), (61,5 mg crómio(III)/l; pH 4; concentração de bioadsorvente de 2 g/l) (pH 4) (AD).

Analisando a figura 15, é visível o deslocamento do pico de absorção a 1755 cm⁻¹ para os vários espectros, relativamente à alga protonada, o que pode ser explicado pela complexação dos grupos carboxilo após contacto com os iões de crómio(III). Comparando o espectro da alga protonada com o da alga oxidada e saturada com crómio(III), é possível também verificar o deslocamento da banda larga a 3483 cm⁻¹, o que sugere o envolvimento do grupo hidroxilo no processo de bioadsorção do crómio(III).

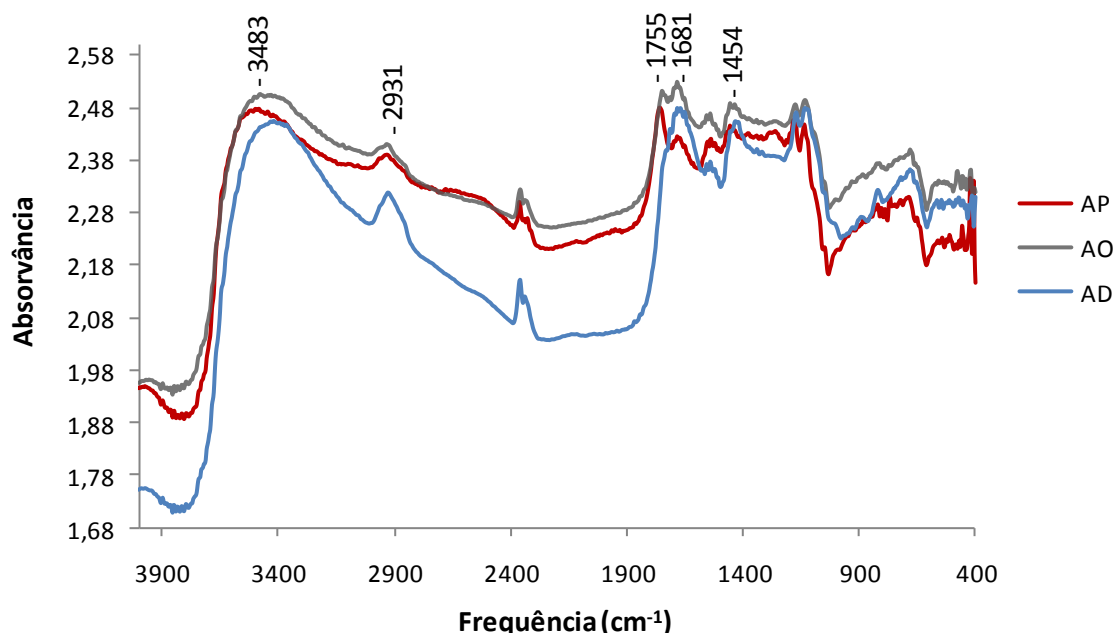


Figura 15 - Espectro de infravermelho das diferentes amostras analisadas (AP,AO,AD), absorvância versus frequência (cm^{-1}).

4.4 Estudo do equilíbrio de bioadsorção

Os estudos realizados por Dittert, I. (resultados não publicados, 2011), mostraram que o pH e a concentração inicial de crômio são factores que exercem grande influência na capacidade de adsorção da alga [34]. No presente trabalho foram utilizadas concentrações iniciais de crômio(III) de 100, 80, 60, 40, 20 e 5 mg/l e um pH de 4. As algas foram tratadas por lavagem ácida em 2 ciclos de 6 horas, e a concentração utilizada foi de 1 g/l. A temperatura não exerce uma influência muito significativa (Dittert, I., resultados não publicados, 2011), pelo que o estudo do equilíbrio de bioadsorção foi realizado a temperatura ambiente (25 °C). As soluções de crômio(III) foram preparadas por diluição da solução de crômio(III) (100 mg/l), obtida após o estudo da cinética de redução. As amostras foram retiradas do agitador ao fim de 48 horas, altura em que o equilíbrio é atingido.

No processo de bioadsorção, os iões H^+ presentes na superfície do bioadsorvente são permutados com os iões de crômio(III). Este fenómeno provocou a acidificação do meio, pelo que foi necessário proceder a um ajuste do pH a um valor próximo do inicial, ao fim de 24 horas.

A figura 16 apresenta os resultados experimentais obtidos no estudo do equilíbrio de bioadsorção, na qual é representada a massa de crômio(III) removida por unidade de massa de bioadsorvente, em função da concentração de crômio(III) no equilíbrio.

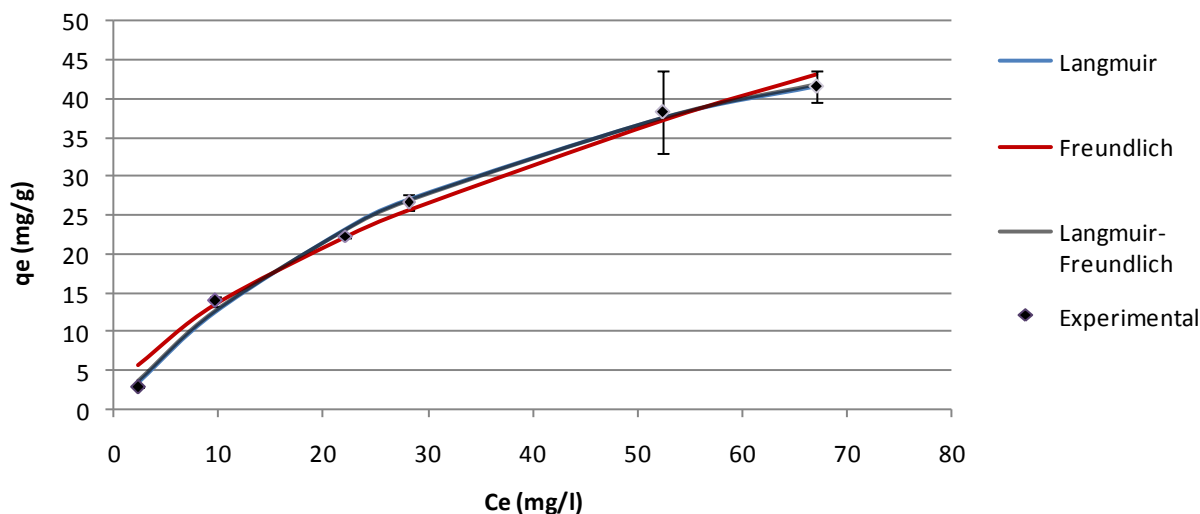


Figura 16 - Resultados experimentais obtidos no estudo do equilíbrio de bioadsorção, quantidade de metal adsorvido (mg/g) versus concentração do metal no equilíbrio (mg/l), (concentração de biomassa: 1 g/l; pH: 4)

Analisando a figura 16 verificamos que a quantidade de crómio(III) adsorvido aumenta com o aumento da concentração inicial de crómio(III) em solução, até se atingir a capacidade máxima de bioadsorção. Este valor é atingido quando todos os centros activos presentes na superfície do bioadsorvente se encontram ocupados.

Para o estudo do equilíbrio de bioadsorção foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich, ajustados aos resultados experimentais (figura 16). Na tabela 9 encontram-se os valores dos parâmetros de ajuste dos modelos.

Os resultados mostram que o modelo de Langmuir-Freundlich é o que se ajusta melhor aos resultados experimentais, apresentando um coeficiente de correlação ligeiramente superior ao modelo de Langmuir. O valor de n_{LF} deste modelo é muito próximo de 1, sobrepondo-o ao modelo de Langmuir, tal como se pode verificar na figura 16, e sugerindo que a adsorção é homogénea, ou seja, os sítios activos predominantes apresentam igual afinidade para o Cr(III), e a adsorção ocorre em monocamada. O modelo de Langmuir-Freundlich apresenta também um erro bastante elevado para a capacidade máxima de remoção de crómio, o que torna o modelo de Langmuir o mais indicado para descrever os resultados experimentais. O parâmetro K_L do modelo de Langmuir apresenta um valor inferior a 1, o que revela que a constante cinética de bioadsorção é superior à constante cinética de dessorção. O valor da constante de Langmuir é de $0,023 \pm 0,003 \text{ l mg}^{-1}$ e a capacidade máxima de bioadsorção é de $68,4 \pm 4,3$

mg/g. Esta concentração de saturação é ligeiramente superior à concentração de crómio total fixo na alga após a cinética de redução ($62,2 \pm 3,4$ mg/g).

Tabela 9 - Parâmetros das isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o estudo da bio sorção do crómio(III) (valor $\pm$ desvio).

Modelo de Langmuir			
q_e (mg g ⁻¹)	K_L (l mg ⁻¹)	R^2	
68,4 ± 4,3	0,023 ± 0,003	0,996	
Modelo de Freundlich			
n	K_F ((mg g ⁻¹)(l.mg ⁻¹) ^{1/n})	R^2	
1,67 ± 0,14	3,47 ± 0,64	0,989	
Modelo de Langmuir-Freundlich			
q_{LF} (mg g ⁻¹)	K_{LF} (l ^{1/nLF} mg ^{-1/nLF})	n_{LF}	R^2
74,9 ± 18,9	0,025 ± 0,005	1,07 ± 0,17	0,997

Qian, Y., *et al.* (2010) utilizaram lamas activadas provenientes de uma ETAR para o tratamento de soluções aquosas contaminadas com crómio(III), obtendo uma capacidade máxima de bio sorção de 120 mg/g, para uma temperatura de 45 °C, pH 4 e concentração inicial de crómio(III) de 100 mg/l [38].

Fernandes, S., e Gando-Ferreira, L., M., (2011) utilizaram resinas de permuta iónica (Diphonix) no estudo da capacidade máxima de bio sorção de crómio(III) tendo obtido valores de 2,73 e 3,74 meq/g, para temperaturas de 25 °C e 50 °C, respectivamente [39].

As experiências realizadas por Dittert, I., foram conduzidas nas mesmas condições operatórias (pH 4, temperatura de 25 °C) apenas variando na preparação da biomassa, que foi tratada por lavagem ácida em 2 ciclos de 3 horas, e na preparação da solução inicial de crómio(III), que foi obtida por dissolução do sal $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ em água destilada.

Com o objectivo de avaliar o efeito da solução inicial de crómio(III) na eficiência de bio sorção, foi realizado o estudo do equilíbrio de bio sorção da alga tratada por lavagem ácida em 2 ciclos de 3 horas, utilizando a solução proveniente das cinéticas de redução do crómio(VI). Foram preparadas soluções com concentrações iniciais de crómio(III) de 60, 45,

30, 15 e 5 mg/l a partir da solução obtida por redução do crómio(VI) pela matéria orgânica da alga, tendo sido utilizada uma concentração de biomassa de 2 g/l e pH 4.

A figura 17 apresenta a isotérmica de Langmuir obtida por Dittert (IS1 = pH 4, concentração de bio sorvente de 2 g/l e lavagem ácida do bio sorvente em 2 ciclos de 3 horas), e as isotérmicas obtidas no presente trabalho (IS2 = pH 4, concentração de bio sorvente de 2 g/l e lavagem ácida em 2 ciclos de 3 horas; IS3 = pH 4, concentração de bio sorvente de 1 g/l e lavagem ácida em 2 ciclos de 6 horas).

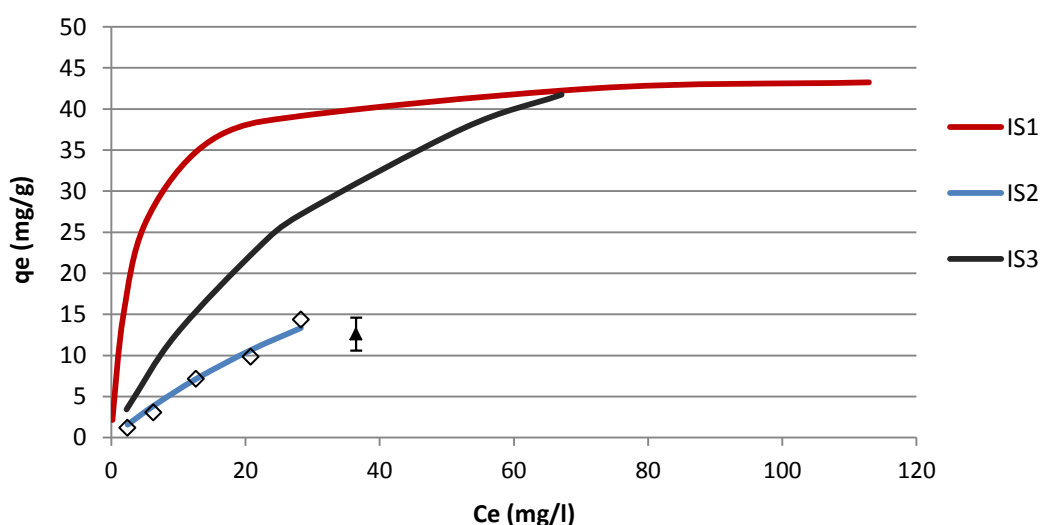


Figura 17 - Isotérmicas de Langmuir obtidas pelo ajuste dos resultados experimentais no presente trabalho e no de Dittert, I., (resultados não publicados, 2011), (IS1 e IS2 = concentração de biomassa de 2 g/l, pH 4 e lavagem ácida em 2 ciclos de 3 horas; IS3 = concentração de biomassa de 1 g/l, pH 4 e lavagem ácida em 2 ciclos de 6 horas), ▲ - ponto experimental obtido no ensaio cinético.

Analisando a figura 17 verifica-se que a isotérmica IS1 apresenta maiores taxas de remoção de crómio(III) para valores de concentração baixos. O facto de a curva IS2 apresentar menores taxas de remoção deve-se provavelmente à presença de matéria orgânica em solução (como resultado da oxidação da biomassa) que poderá complexar o crómio(III) na solução limitando a sua disponibilidade para se ligar aos sítios activos da superfície. A isotérmica IS3, obtida a partir da alga tratada por lavagem ácida em 2 ciclos de 6 horas, mostra que para concentrações de crómio mais elevadas, o efeito da matéria orgânica presente em solução não é tão significativo, podendo-se alcançar altas taxas de remoção de crómio, embora com menor afinidade relativamente a uma solução pura de Cr(III). Este resultado também permite concluir que o método de lavagem e protonação da alga é um parâmetro importante para o processo. Maiores tempos de lavagem produzem uma alga com maior afinidade para o metal.

Na figura 17 está ainda representado o ponto de equilíbrio obtido no estudo cinético, para as mesmas condições da isotérmica IS2. As barras de erro representadas para aquele ponto referem-se à propagação dos erros sistemáticos no cálculo de q . Não foi possível avaliar os erros aleatórios envolvidos porque isso implicaria retirar um volume muito elevado do conteúdo do reactor. Para além do erro experimental associado àquele ponto, o desvio relativo à curva IS2 pode ser justificado pela diferença do pH final nas duas situações. No estudo cinético o pH final foi de 3,3 e na isotérmica de 3,8, o que resultou numa menor quantidade de metal adsorvido no primeiro caso relativamente ao segundo.

4.5 Coluna de leito fixo

No estudo da bio sorção do crómio(VI) em regime contínuo foi utilizada uma concentração inicial de crómio(VI) de 10 mg/l e um pH de 2,5. Foram introduzidas na coluna 14,1 g de algas hidratadas. O material foi devidamente compactado na coluna de forma a permitir a transferência de massa da solução para o bio sorvente.

Neste trabalho estudou-se o efeito do caudal no processo de bio sorção do crómio, mantendo constante a concentração de crómio(VI) e o pH da solução de alimentação. Na figura 18 é possível verificar o efeito do caudal de alimentação na remoção do crómio.

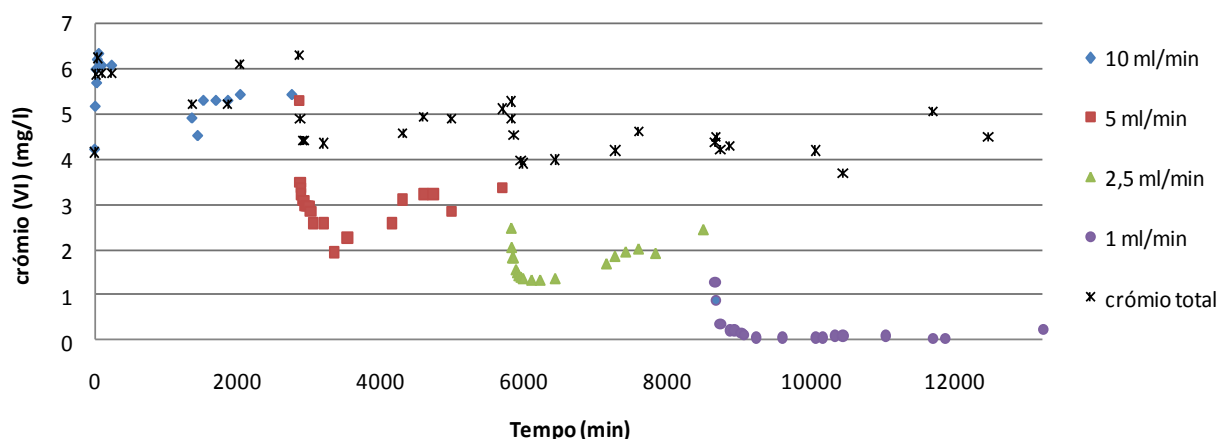


Figura 18 - Influência do caudal de alimentação na remoção de crómio da solução, ($Q = 1; 2,5; 5; 10$ ml/min).

Analisando a figura 18 verifica-se que para os caudais de alimentação mais elevados não é possível obter uma redução completa de crómio(VI), estando a maior parte do crómio total presente em solução na forma hexavalente. Isto deve-se ao facto de nos caudais mais elevados não haver tempo de residência suficiente para que a reacção de redução ocorra. À

medida que o caudal vai diminuindo, a razão entre o crómio(III) e o crómio total aumenta, atingindo o valor de 1 ao fim de aproximadamente 167 horas.

Neste ensaio foram obtidas percentagens de remoção de crómio(VI) de 46,6 % para o caudal de 10 ml/min, 75,2 % para o caudal de 5 ml/min, 99,4 % para o caudal de 2,5 ml/min e 99,7 % para o caudal de 1 ml/min. Apenas a utilização do caudal de 1 ml/min permite cumprir a legislação em vigor relativa à descarga de águas residuais contaminadas com crómio(VI), uma vez que à saída da coluna a concentração de crómio(VI) é nula ($VLE = 0,1 \text{ mg crómio(VI)/l}$).

Relativamente ao crómio total, verifica-se que os valores são mais ou menos constantes, tendo-se obtido uma remoção de 52,4 % para o caudal mínimo de 1 ml/min. A concentração de crómio total à saída da coluna é de $4,5 \pm 0,3 \text{ mg/l}$, estando fora dos limites previstos pela legislação ($VLE = 2,0 \text{ mg crómio total/l}$). Seria possível cumprir a legislação se se aumentasse a altura da coluna, o que conduziria a um aumento do tempo de residência e uma maior capacidade de adsorção de Cr(III).

O pH medido no efluente à saída da coluna apresentava valores próximos de 2,4 tendo-se verificado também um ligeiro aumento da altura do leito.

A última etapa do gráfico da figura 18, que corresponde à evolução das concentrações ao caudal mínimo de 1 ml/min, sugere que, aumentando o tempo de funcionamento da coluna, se atingiria a saturação da coluna para a redução.

4.6 Análise de incertezas

Foi feita a análise de incerteza dos resultados obtidos neste trabalho, por determinação da propagação dos erros sistemáticos, no caso das cinéticas de redução e adsorção, e dos erros aleatórios, no caso do equilíbrio de bioissorção. Os erros sistemáticos são inerentes à análise das concentrações de crómio pelos equipamentos, acrescidas do erro das diluições. O erro aleatório corresponde ao desvio da média das concentrações de crómio(III), uma vez que os ensaios para o estudo do equilíbrio de bioissorção foram feitos em duplicado [40].

4.7 Tratamento dos resíduos

Os resíduos de crómio(VI) foram tratados por bioissorção com alga *Pelvetia canaliculata* de forma a reduzir o crómio(VI) a crómio(III). As soluções de crómio(III) foram tratadas por precipitação química com hidróxido de sódio antes de serem descarregadas na rede de esgotos. As lamas resultantes foram encaminhadas para uma central de tratamento de resíduos sólidos.

5 Conclusões

Os resultados obtidos na determinação da percentagem de cinzas, nas amostras de algas virgem e protonada, sugerem que o processo de protonação remove a maior parte do material inorgânico do bioissorvente. O crômio encontrava-se presente na alga virgem em quantidades muito reduzidas ($2,8 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$), não sofrendo uma alteração significativa após lavagem.

A análise das amostras por FTIR revelou a existência de diferentes picos de absorção para os vários espectros medidos, o que sugere a presença de uma grande diversidade de grupos funcionais. Os principais grupos funcionais identificados foram os grupos hidroxilo e carboxilo. A comparação dos espectros das algas antes e após bioissorção sugere a envolvimento desses grupos no processo de bioissorção.

No estudo da cinética de redução verifica-se que o equilíbrio é atingido ao fim de 48 horas, tendo-se obtido uma remoção de crômio(VI) de 99,7 % para uma concentração de biomassa de 4 g/l. A amostra de alga oxidada apresentava uma elevada percentagem de cinzas ($9,8 \pm 0,02 \%$) relativamente à alga protonada ($0,5 \pm 0,03 \%$), como resultado do elevado teor de crômio adsorvido nas algas. Foi determinada a concentração de crômio total e de potássio na alga oxidada tendo-se obtido um valor de $62,2 \pm 3,4 \text{ mg/g}$ e $7,2 \pm 0,3 \text{ mg/g}$, respectivamente. A amostra de alga oxidada apresentava uma concentração significativa de potássio como resultado da adsorção dos iões em solução após adição do sal cromato de potássio (K_2CrO_4). Os resultados experimentais foram ajustados com o modelo de primeira ordem tendo-se obtido um valor de k de $0,076 \pm 0,005 \text{ min}^{-1}$. Este valor é superior ao verificado em estudos anteriores utilizando concentrações de crômio(VI) reduzidas, uma vez que para altas concentrações de crômio(VI) a cinética de redução é dependente da concentração de biomassa, tornando o modelo de primeira ordem desadequado para descrever os resultados experimentais.

Os estudos cinéticos de adsorção foram realizados com a solução proveniente da redução do crômio(VI) na qual a concentração de crômio(III) inicial era de 61,5 mg/l. Este estudo revelou que o modelo de pseudo-segunda-ordem é o que se ajusta melhor aos resultados experimentais, tendo-se obtido uma capacidade máxima de adsorção de $12,6 \pm 0,4 \text{ mg/g}$ e uma constante cinética de pseudo-segunda-ordem de $0,07 \pm 0,02 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Os resultados obtidos no equilíbrio de bioissorção mostram que a afinidade do Cr(III) para a superfície da alga é maior a partir de uma solução pura de um sal de crômio. Numa solução de Cr(III) obtida por redução de Cr(VI) pela matéria orgânica da alga, o ião metálico está

complexado na solução com a matéria orgânica oxidada pelo que a sua afinidade para a superfície é menor. Verificou-se também que o modelo de Langmuir ajusta-se melhor aos resultados experimentais obtidos nas condições ideais, tendo-se obtido uma capacidade máxima de bio sorção de $68,4 \pm 4,3$ mg/g e uma constante cinética de $0,023 \pm 0,003$ l mg⁻¹.

No estudo da bio sorção em regime contínuo, foi possível obter uma remoção de crómio(VI) de 99,7 % utilizando um caudal de 1 ml/min. A concentração de crómio(VI) à saída da coluna foi nula e a de crómio total de $4,5 \pm 0,3$ mg/l. O limite legal é cumprido para o crómio(VI) (VLE = 0,2 mg crómio(VI)/l). Para cumprir os valores legislados para a concentração de crómio total seria necessário usar uma coluna com comprimento maior, de modo a que o tempo de residência permita uma maior retenção de Cr(III).

A alga *Laminaria digitata* apresenta como vantagens relativamente a outros materiais, a sua elevada disponibilidade na Natureza, podendo ser aplicada como bio sorvente de baixo custo em unidades industriais para o tratamento de efluentes com baixas concentrações de crómio(VI), ou simplesmente como agente redutor em substituição dos redutores químicos normalmente usados.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objectivos atingidos

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram o potencial de utilização da alga *Laminaria digitata* como bioadsorvente no tratamento de águas contaminadas com crómio(VI). Os estudos das cinéticas e equilíbrio de bioadsorção complementaram os trabalhos já realizados anteriormente, possibilitando uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na redução/adsorção do crómio(VI). O estudo da bioadsorção do crómio(VI) em regime contínuo, permitiu a obtenção de informações importantes com vista à implementação deste tipo de sistemas à escala industrial.

6.2 Outros trabalhos realizados

No início do trabalho foi realizado o estudo da cinética de redução de crómio(VI) a pH 1, que seria a partida a mais favorável à redução de crómio(VI). Começou-se por adicionar uma solução de 300 mg crómio(VI)/l a um reactor de vidro de 2 l, sendo o pH ajustado por adição de HNO_3 . Foram adicionados 7,2 g de algas ao reactor de forma a se obter uma concentração de bioadsorvente de 4 g/l. Logo após a adição das algas foi visível a alteração da coloração da solução, tendo-se verificado o aparecimento de uma cor acastanhada. A análise das amostras retiradas ao longo das primeiras horas, revelou uma rápida diminuição da concentração de crómio(VI) da solução, tendo-se removido todo o crómio(VI) ao fim de 24 horas.

6.3 Limitações e sugestões para trabalho futuro

No estudo da cinética de redução do crómio(VI) a pH 1, a concentração de crómio(VI) presente em solução diminuiu rapidamente ao longo das primeiras 24 horas, não tendo sido possível recolher um número mínimo de amostras capazes de reflectir correctamente a cinética de redução. Este estudo evidenciou o elevado potencial de utilização da alga *Laminaria digitata* na remoção de crómio(VI) de soluções aquosas, para intervalos de tempo bastante reduzidos. No entanto, a elevada quantidade de matéria orgânica libertada para a solução, como resultado da oxidação das algas, acaba por influenciar a posterior remoção do crómio(III), pelo que a implementação deste tipo de sistemas à escala industrial não é muito viável.

Relativamente aos estudos efectuados para determinação das condições óptimas de redução/adsorção de crómio seria conveniente estudar também o efeito da força iónica,

assim como a presença de outras espécies em solução como sulfatos e fosfatos. Seria também interessante o estudo do equilíbrio de bioissorção do crômio(III) em sistemas contínuos, utilizando coluna de leito fixo, com a aplicação de modelos de transferência de massa capazes de descrever os resultados experimentais.

6.4 Apreciação final

Os resultados obtidos neste trabalho possibilitaram uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos nos processos de redução e bioissorção de crômio em soluções aquosas, utilizando a alga *Laminaria digitata* como bioissorvente. A alga estudada apresenta uma boa capacidade de remoção de crômio(VI) de soluções aquosas, podendo ser utilizada como bioissorvente de baixo custo em indústrias que realizem o tratamento de efluentes com baixas concentrações de crômio(VI), ou como agente redutor de crômio(VI) em substituição dos redutores químicos convencionais.

7 Referências bibliográficas

- [1] - Klaassen C. D., Watkins J. B., Casarett & Doull, Manual de toxicologia, Mc Graw-Hill Interamericana, México 2001, 659-722 (2001).
- [2] - Vilar, V. J. P., “Remoção de iões metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria de extracção de agar”, Ph.D. thesis, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto (2006).
- [3] - Directiva 2008/100/CE DA COMISSÃO de 28 de Outubro de 2008, Jornal Oficial da União Europeia.
- [4] - WHO, Air Quality Guidelines, second edition, chapter 6.4 - Chromium, (2000).
- [5] - Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto, Diário da República nº 176 - I Série-A, Ministério do Ambiente.
- [6] - Sawyer, C. N., McCarty, P.L., Parkin, G.F., “Chemistry for Environmental Engineering and Science”, Fifth edition, McGraw-Hill.
- [7] - Yun, Y. S., Park, D., Park, J.M. e Volesky, B., “Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass”, Environmental Science & Technology, 2001, 35, 21, 4353-4358.
- [8] - Volesky, B., “Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, Hydrometallurgy”, v. 59, p. 203 -216, (2001).
- [9] - Kratochvil, D.; Pimentel, P.; Volesky, B.; “Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent”, Environ. Sci. Technol. 1998, 32, 2693-2698.
- [10] - Cabatingan, L. K.; Agapay, R. C.; Rakels, J. L. L.; Ottens, M.; van der Wielen, L. A. M. “Potential of biosorption for the recovery of chromate in industrial wastewaters”, Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 2302-2309.
- [11] - Volesky, B., Holan, Z. R., “Biosorption of heavy metals”, Biotechnol. Prog., v. 11, p. 235-250, (1995).
- [12] - Kadukova, J., Vircikova, E., “Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption”, Environment International 31(2), 227-232 (2005).

- [13] - Stadella, C. C., “Efeito da utilização de solução tampão sobre a bioissorção de cromo (III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp”, Universidade Estadual de Maringá, v. 25, no. 1, p. 77-82, (2003).
- [14] - Atul, K. M., “Development of a Kinetic Model for the Biosorption of Cationic Dyes by Dead Macrofungi”, J. Envir. Engrg., Volume:136, Issue:5, Start page: 487 (2010).
- [15] - Sari, A., Tuzen, M., Uluozlu, O. D., Soylak, M., “Biosorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass”, Biochemical Engineering Journal, 37, 151-158, (2007).
- [16] - Sar, A., “Biosorption of As(III) and As(V) from Aqueous Solution by Lichen (*Xanthoria parietina*) Biomass”, Separation Science and Technology, 1520-5754, Volume 45, Issue 4, 2010, Pages 463 - 471 (2010).
- [17] - Zubair A., Ahmad, M., “Chromium Removal through Biosorption and Bioaccumulation by Bacteria from Tannery Effluents Contaminated Soil”, CLEAN - Soil, Air, Water, Volume: 39, Issue: 3, Start page: 226 (2011).
- [18] - Yeh, T. Y., “Heavy Metal Biosorption Properties of Four Harvested Macrophytes”, J. Hazardous Toxic Radioact. Waste, Volume: 15, Issue: 2, Start page: 108 (2011)
- [19] - Ktahyali, C., “Factors Affecting Lanthanum and Cerium Biosorption on *Pinus brutia* Leaf Powder”, Separation Science and Technology, 1520-5754, Volume 45, Issue 10, 2010, Pages 1456 - 1462 (2010).
- [20] - Kurniawan, A. et al., “Performance of durian shell waste as high capacity biosorbent for Cr(VI) removal from synthetic wastewater”, Ecological Engineering, Volume 37, Issue 6, (2011).
- [21] - Morris, A., “Use of Crustacean Shells for Uptake and Removal of Metal Ions in Solution”, Applied Spectroscopy Reviews, 1520-569X, Volume 46, Issue 3, 2011, Pages 242 - 250 (2011).
- [22] - Esmaeili, A., “Biosorption of copper from wastewater by activated carbon preparation from alga *Sargassum* sp.”, Natural Product Research: Formerly Natural Product Letters, 1478-6427, Volume 24, Issue 4, 2010, Pages 341 - 348 (2010).
- [23] - Ye, X., Cai M., Wu Suying, Liu L., “Study on Biosorption and Desorption of Copper-Containing Wastewater by Anaerobic Granular Sludge”, Computer Distributed Control and

Intelligent Environmental Monitoring (CDCIEM), 2011 International Conference on 2011, pages: 1354 -1357 (2011).

[24] - Rehman, A., “Multiple metal tolerance and biosorption of cadmium by *Candida tropicalis* isolated from industrial effluents: glutathione as detoxifying agent”, *Environmental Monitoring and Assessment* Volume 174, Numbers 1-4 (2011).

[25] - Yun, Y. S., Park, D., Park, J.M., “Reduction of Hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* Biomass”, *Environmental Science & Technology*, 38, 4860-4864, (2004).

[26] - Davis, T. A., Volesky, B. e Mucci, A., “A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae”, *Water research*, 37, 18, 4311-4330, (2003).

[27] - Demir, A., Arisoy M., “Biological and chemical removal of Cr (VI) from waste water: cost and benefit analysis”, *Journal of Hazardous Material* (2007).

[28] - Ferraz, A. I. O. F., “Utilização de sub-produtos da indústria cervejeira na remoção de crômio trivalente de soluções aquosas”, tese de Doutorado, Universidade do Minho, Escola de Engenharia, (2007).

[29] - Niu, C., Volesky, B., “Modeling chromium (VI) biosorption by acid washed crab shells”, *Wiley Interscience* 53, 1056-1059, (2007).

[30] - Matos, M. G. N.; Diniz, V. G.; Abreu, C. A. M., Knoechelmann, A.; Silva, V. L., “Bioadsorption and ion exchange of Cr³⁺ and Pb²⁺ solutions with algae”, *Adsorption*, Volume 15, Number 1, pages 75-80, (2009).

[31] - Wang, G., He, M., e Yang, J., “Removal of toxic chromate using free and immobilized Cr(VI)-reducing bacteria cells of *Intrasporangium* sp. Q5-1”, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, Volume 25, Number 9, (2009).

[32] - Ahluwalia, S. S., Goyal, D., “Removal of Cr(VI) from aqueous solution by fungal biomass”, *Engineering in Life Sciences*, Volume 10, Issue 5, pages 480 - 485, (2010).

[33] - Nemr, A. E. 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* (2011), doi:10.1016/j.arabjc.2011.01.016.

[34] - Dittert, I., M., “Potencial de aplicação de biomassa marinha - algas marinhas (biomassa portuguesa) - na remediação de águas contaminadas com metais pesados”, Ph.D. thesis, Capes, (não publicado).

- [35] - <http://www.siliconfareast.com/FTIR.htm>, acedido em 21/4/2011
- [36] - Eaton, A., D., “Standard Methods for the examination of water and wastewater”, American Public Health Association, (2005).
- [37] - Taborda, I. P., “Tratamento de águas contaminadas com crómio por adsorção em bioadsorventes catiónicos (cascas de crustáceos)”, tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto (2009).
- [38] - Qian, Y., Hua Z., Jun W., Liming S., Pinjing He., “Biosorption of Cr(III) from aqueous solution by freeze-dried activated sludge: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies”, Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, Volume 4, Number 3, pages 286-294, (2010).
- [39] - Fernandes, S., e Gando-Ferreira, L., M., “Kinetic modeling analysis for the removal of Cr(III) by Diphonix resin”, Chemical Engineering Journal, (2011).
- [40] - Botelho, C. M., Laboratórios de Ciências do Ambiente - Módulo de Química, “Erros em Química Analítica”, Departamento de Engenharia química, FEUP, (2004/2005).

Anexo I

Curva de calibração - crómio(VI)

A curva de calibração do crómio(VI) (fig. I.1) foi obtida a partir da leitura das absorvâncias de soluções-padrão de 0,005, 0,015, 0,02, 0,05, 0,1, 0,15 e 0,2 mg crómio(VI)/l, já disponíveis no laboratório. As amostras foram analisadas por espectroscopia de absorção molecular a um comprimento de onda de 540 nm.

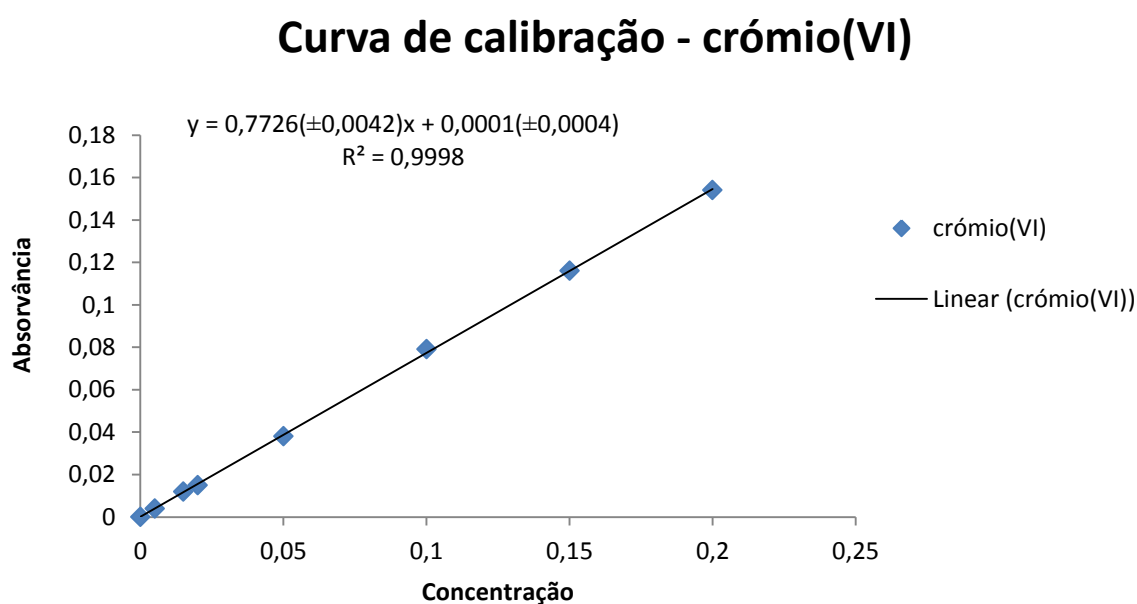


Figura I.1 - Curva de calibração do crómio(VI) com a respectiva equação de linearização.

Anexo II

Curva de calibração - crómio total

A curva de calibração do crómio total (fig. II.1) foi obtida a partir da análise das absorvâncias de soluções padrão de 0,5, 1, 2, 4, 6 e 10 mg crómio(III)/l, já disponíveis no laboratório. As amostras foram analisadas por espectroscopia de absorção atómica a um comprimento de onda de 357,9 nm.

Curva de calibração - crómio total

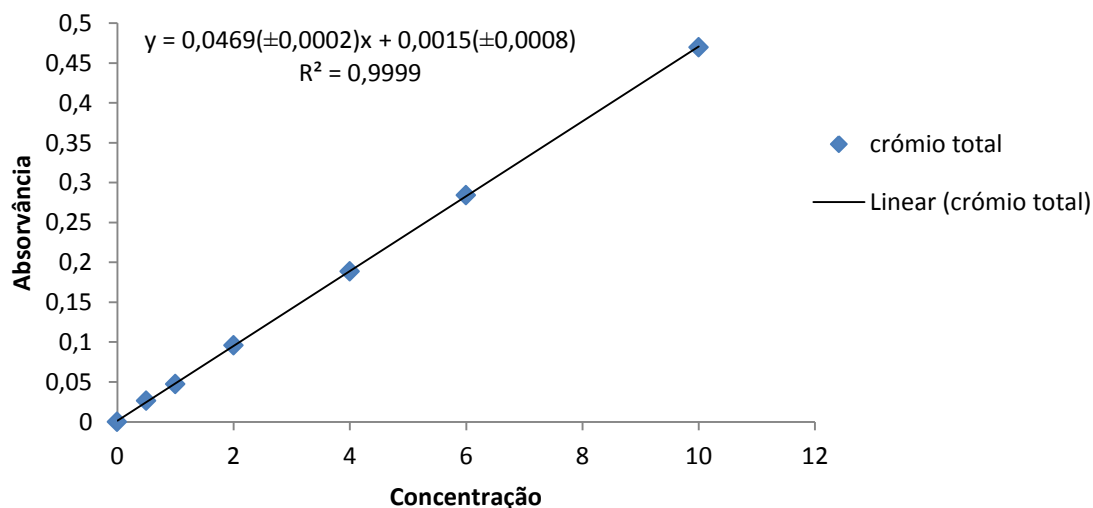


Figura II.1 - Curva de calibração do crómio total com a respectiva equação de linearização.

Anexo III

Equilíbrio de adsorção

Para o estudo do equilíbrio de adsorção foram preparadas soluções iniciais de crómio(III) de 100, 80, 60, 40, 20 e 5 mg/l por diluição da solução obtida após o estudo da cinética de redução, tal como representado na tabela III.1. Foram utilizados volumes de 120 ml para cada concentração (ensaios em duplicado), dos quais 20 ml foram para análise da concentração inicial.

Tabela III.10 - Preparação das soluções de crómio(III) para estudo do equilíbrio de adsorção.

Concentração inicial de crómio(III)	Volume a adicionar de solução (100 mg crómio(III)/L)	Volume a adicionar de água destilada
100	120	0
80	95	25
60	70	50
40	50	70
20	25	95
5	5	115