



Estado do Paraná

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA**

**BIOSSORÇÃO DO CROMO TRIVALENTE E  
HEXAVALENTE PROVENIENTE DO CURTUME  
UTILIZANDO A MICROALGA *Scenedesmus sp.***

**ALEXSANDRO MARCELO VICTOR GOETTEMS**

Toledo – Paraná – Brasil

**2019**



Estado do Paraná

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA**

**BIOSSORÇÃO DO CROMO TRIVALENTE E HEXAVALENTE PROVENIENTE  
DO CURTUME UTILIZANDO A MICROALGA *Scenedesmus sp.***

**Alexsandro Marcelo Victor Goettens**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti

Co-orientador: Dr. Nyamien Yahaut Sebastien

MARÇO/2019

Toledo –

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Goettems, Alexsandro Marcelo Victor

Biossorção do cromo trivalente e hexavalente proveniente do curtume utilizando a microalga *Scenedesmus* sp / Alexsandro Marcelo Victor Goettems; orientador(a), Reinaldo Aparecido Bariccatti; coorientador(a), Nyamien Yahaut Sebastien, 2019.

75 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, 2019.

1. Biossorção. 2. Metal pesado. 3. Microalgas. 4. Curtume. I. Bariccatti, Reinaldo Aparecido. II. Sebastien, Nyamien Yahaut. III. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Alexsandro Marcelo Victor Goettems**

“Biossorção do cromo trivalente e hexavalente proveniente do curtume utilizando a microalga *Scenedesmus sp.*”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais – Mestrado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, pela Comissão Examinadora composta pelos membros:

### COMISSÃO EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Presidente)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Raquel Dala Costa da Rocha  
UTFPR – Pato Branco

---

Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Toledo

Aprovada em: 01 de março de 2019.

Local de defesa: Auditório do Gerpel – Unioeste Toledo.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>8</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>11</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>12</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>13</b>
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
2.1 Objetivo geral.....	18
2.1.1 Objetivos específicos.....	18
<b>CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
3.1 DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL E SUAS CONSEQUÊNCIAS.....	19
3.2 CURTUMES.....	20
3.3 METAIS PESADOS.....	21
3.3.1 Cromo.....	22
3.4 MÉTODOS PARA O TRATAMENTO DE ELFUENTES INDUSTRIAIS.....	23
3.4.1 Adsorção.....	24
3.4.1.1 Cinética de Adsorção.....	25
3.4.2 Bioissorção.....	27
3.5 MICROALGAS.....	28
3.5.1 A microalga do gênero <i>Scenedesmus sp</i> .....	29
3.5.2 Cultivo de microalgas.....	30
3.5.3 Obtenção da biomassa da microalga.....	31
3.5.4 Efeitos dos metais sobre as microalgas.....	32
<b>CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>34</b>
4.1 CULTIVO DAS MICROALGAS.....	34
4.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PADRÃO DE CROMO III e VI.....	35
4.2.1 Quantificação do Cromo Trivalente e Hexavalente.....	35
4.3 EFEITO DO CROMO III e VI NO CRESCIMENTO DA MICROALGA <i>Scenedesmus sp</i> .....	36
4.4 BIOSSORÇÃO DO CROMO III PELA MICROALGA VIVA <i>Scenedesmus sp</i> . .....	37

4.5 BIOSORÇÃO DO CROMO III PELA BIOMASSA SECA DA MICROALGA <i>Scenedesmus sp.</i> .....	38
4.6 BIOSORÇÃO DO CROMO VI PELA MICROALGA VIVA <i>Scenedesmus sp.</i> .....	38
4.7 BIOSORÇÃO DO CROMO VI PELA BIOMASSA SECA DA MICROALGA <i>Scenedesmus sp.</i> .....	39
<b>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	41
5.1 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DO CROMO III E CROMO VI .....	41
5.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O CROMO III e VI .....	42
5.3 EFEITO DO CROMO III NO CRESCIMENTO DA MICROALGA <i>Scenedesmus sp.</i> .....	44
5.4 EFEITO DO CROMO VI NO CRESCIMENTO DA MICROALGA <i>Scenedesmus sp.</i> .....	46
5.5 ESTUDO DE ADSORÇÃO DO CROMO III PELA MICROALGA <i>Scenedesmus sp.</i> .....	47
5.5.1 Cinética de adsorção do Cromo III pela microalga viva <i>Scenedesmus sp.</i> .....	48
5.5.2 Estudo de biossorção do cromo III pela biomassa seca da microalga <i>Scenedesmus sp.</i> .....	51
5.5.3 Modelos de Isotermas de adsorção do Cromo III.....	52
5.5.4 Estudo comparativo de biossorção do cromo III entre biomassa viva e a biomassa seca da microalga <i>Scenedesmus sp.</i> .....	55
5.6 ESTUDO DE ADSORÇÃO DO CROMO VI PELA MICROALGA <i>Scenedesmus sp.</i> .....	56
5.6.1 Cinética de adsorção do Cromo VI.....	56
5.6.2 Remoção do cromo VI pela microalga viva <i>Scenedesmus sp.</i> .....	59
5.6.3 Estudo de biossorção do cromo VI pela biomassa seca da microalga <i>Scenedesmus sp.</i> .....	61
5.6.4 Modelos de Isotermas de adsorção do cromo VI .....	62
5.6.5 Estudo comparativo de biossorção do cromo VI entre a biomassa viva e a biomassa seca da microalga <i>Scenedesmus sp.</i> .....	65
<b>CONCLUSÃO</b> .....	66

<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>68</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>75</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

<b>HCl 2 mol L<sup>-1</sup></b>	Ácido clorídrico dois molar
<b>EDTA</b>	Ácido etilenodiamino tetra acético
<b>Wet-blue</b>	Azul molhado
<b>Cu</b>	Cobre
<b>CETESB</b>	Companhia de tecnologia de saneamento ambiental
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>Cr</b>	Cromo
<b>Cromo VI</b>	Cromo hexavalente
<b>Cromo III</b>	Cromo trivalente
<b>Pb</b>	Chumbo
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup></b>	Dicromato
<b>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	Dicromato de Potássio
<b>INPAA</b>	Instituto de pesquisa em aquicultura ambiental
<b>LEB</b>	Laboratório ecotoxicologia e Biomonitoramento
<b>µg L<sup>-1</sup></b>	Microgramas por litro
<b>mL</b>	Mililitros
<b>mg L<sup>-1</sup></b>	Miligrama por litro
<b>ppm</b>	Parte por milhão
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>RPM</b>	Rotação por minuto
<b>Zn</b>	Zinco

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01.</b> Fotografia da microalga <i>Scenedesmus sp.</i> : .....	29
<b>Figura 02.</b> Cultivo das microalgas <i>Scenedesmus sp.</i> .....	34
<b>Figura 03.</b> Microalga <i>Scenedesmus sp</i> observado com aumento de 400 vezes. ....	35
<b>Figura 04.</b> Gráfico com os espectros de absorção para o complexo entre EDTA e o Cromo III em diferentes concentrações.....	41
<b>Figura 05.</b> Gráfico com os espectros de absorção para o complexo entre 1,5 difenilcarbazida e o Cromo VI em diferentes concentrações.....	42
<b>Figura 06.</b> Curva de calibração para o Cromo III, complexada com EDTA .....	43
<b>Figura 07.</b> Curva de calibração para o Cromo VI, complexada com 1,5 difenilcarbazida.....	43
<b>Figura 08.</b> Curva de crescimento da microalga <i>Scenedesmus sp.</i> na presença e ausência de Cromo III .....	44
<b>Figura 09.</b> Curva de crescimento da microalga <i>Scenedesmus sp</i> na presença e ausência de Cromo VI. ....	46
<b>Figura 10.</b> Capacidade de remoção (%) do cromo III pela microalga viva <i>Scenedesmus sp</i> em relação ao tempo (h).....	48
<b>Figura 11.</b> Gráfico da quantidade de cromo III adsorvido por massa de adsorvente ( $Q_e$ ) em relação ao tempo (h).....	46
<b>Figura 12.</b> Remoção do cromo III (%) pela biomassa seca da microalga <i>Scenedesmus sp</i> em relação ao tempo (h).....	52
<b>Figura 13.</b> Modelo de Isotermas de Langmuir obtido pela equação de $C_e \times C_e/Q_e$ para adsorção do cromo III.....	53
<b>Figura 14.</b> Modelo de Isoterma de Freundlich obtido pela equação $\text{Log } C_e \times \text{Log } Q_e$ para adsorção do cromo VI .....	54
<b>Figura 15.</b> Cinética de adsorção do cromo VI ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) pela biomassa da microalga <i>Scenedesmus sp.</i> .....	57
<b>Figura 16.</b> Gráfico da quantidade de cromo VI adsorvido por massa de adsorvente ( $Q_e$ ) em relação ao tempo (h).....	54
<b>Figura 17.</b> Capacidade de remoção (%) do cromo VI em relação ao tempo (h) pela microalga viva <i>Scenedesmus sp.</i> : .....	60

<b>Figura 18.</b> Remoção do cromo VI (%) pela biomassa seca da microalga <i>Scenedesmus sp.</i> em relação ao tempo (h).....	57
<b>Figura 19.</b> Modelo de Isoterma de Langmuir obtido pela equação de $C_e \times C_e/Q_e$ para adsorção do cromo VI .....	63
<b>Figura 20.</b> Modelo de Isoterma de Freundlich obtido pela equação $\text{Log } C_e \times \text{Log } Q_e$ para adsorção do cromo VI .....	64

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 01.</b> Parâmetros obtidos para a cinética de adsorção e isothermas de adsorção do Cromo III pela biomassa da microalga <i>Scenedesmus sp</i> para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens.....	50
<b>Tabela 02.</b> Parâmetros das Isothermas de adsorção para a remoção do Cr III pela microalga <i>Scenedesmus sp</i> .....	54
<b>Tabela 03.</b> Comparação da porcentagem de remoção do cromo III entre a biomassa viva e a biomassa seca da microalga <i>Scenedesmus sp</i> .....	55
<b>Tabela 04.</b> Parâmetros não lineares obtidos para cinética de adsorção do Cromo VI pela biomassa da microalga <i>Scenedesmus sp</i> para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens.....	58
<b>Tabela 05.</b> Parâmetros das Isothermas de adsorção para a remoção do Cr VI pela microalga <i>Scenedesmus sp</i> .....	64
<b>Tabela 06.</b> Comparação de remoção do cromo VI entre a biomassa viva e a biomassa seca da microalga <i>Scenedesmus sp</i> .....	65

## RESUMO

GOETTEMS, ALEXSANDRO. M. V. Bioissorção do cromo trivalente e hexavalente proveniente do curtume utilizando a microalga *Scenedesmus sp.* Data da Defesa: 01 de Março de 2019. 75 páginas. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná/Campus de Toledo. Toledo, 2019.

O descarte incorreto de resíduos contendo metais pesados apresentam sérios riscos ao meio ambiente e aos seres vivos, efluentes de curtumes se não forem tratados corretamente podem prejudicar o meio ambiente, dessa forma o método de bioissorção pode-se apresentar como uma alternativa de baixo custo e eficiente. O objetivo do trabalho foi analisar o efeito do cromo III e VI no crescimento da microalga e a capacidade de remoção desses íons pela microalga. Para os ensaios experimentais utilizou-se solução sintética de dicromato de potássio para o cromo VI que foi complexado com 1,5 difenilcarbazida e sulfato base de cromo para o cromo III que foi complexado com ácido etilenodiamino tetra acético (EDTA), ambos para análise em espectrometria de Uv-vis. As concentrações utilizadas para o teste do efeito do cromo na microalga foram de 1,0 mg L<sup>-1</sup> a 500,0 mg L<sup>-1</sup> para o cromo III e de 0,1 mg L<sup>-1</sup> a 10,0 mg L<sup>-1</sup> para o cromo VI. Os testes realizados verificaram o efeito do cromo no crescimento da microalga, a cinética de adsorção, a isoterma de adsorção e a capacidade de adsorção do metal cromo III e VI. Constatou-se o efeito inibitório no crescimento da microalga *Scenedesmus sp* atingindo 100% de inibição para a concentração de 500,0 mg L<sup>-1</sup> do cromo III e 91,53% em relação ao cromo VI. Os resultados obtidos utilizando a solução sintética de cromo III com concentrações de 100 mg L<sup>-1</sup> a 500 mg L<sup>-1</sup> atingiram taxas de remoção mais de 50%, chegando a 100% em certas concentrações, nos ensaios que utilizou-se a solução sintética de cromo VI a porcentagem de remoção de cromo ficou acima dos 25% e chegando a 100% de remoção em algumas concentrações, as concentrações testadas para o cromo VI variou de 1 mg L<sup>-1</sup> a 50 mg L<sup>-1</sup>. Foi observado que a capacidade de remoção do cromo III por grama de biomassa seca versus a viva não são estatisticamente diferentes e para o cromo VI são estatisticamente diferentes. Os resultados mostraram-se eficientes na bioissorção do metal cromo pela microalga *Scenedesmus sp*, a aplicação da bioissorção é promissora, principalmente em concentrações próximas do limite permitido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), indicando potencial de utilização no tratamento de efluentes líquidos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção; metal pesado; efluente; remoção.

## ABSTRACT

GOETTEMS, ALEXSANDRO. M. V. Biosorption of trivalent and hexavalent chromium from the tannery using the microalga *Scenedesmus sp.* Date of Defense: 01 march 2019. 75 pages. Dissertation (Master of Science in Environmental Sciences) - State University of Western Paraná / Campus de Toledo. Toledo, 2019.

The incorrect disposal of residues containing heavy metals presents serious risks to the environment and to the living beings, tannery effluents if they are not treated correctly can harm the environment, in this way the biosorption method can be presented as a low cost alternative and efficient. The objective of this work was to analyze the effect of chromium III and VI on the growth of the microalga and the capacity of removal of these ions by the microalga. For the experimental tests a synthetic solution of potassium dichromate for chromium VI that was complexed with 1,5 diphenylcarbazide and chromium-based sulfate for chromium III which was complexed with ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA), both for analysis in Uv-vis spectrometry. The concentrations used for testing the effect of chromium in the microalgae were 1,0 mg L<sup>-1</sup> to 500,0 mg L<sup>-1</sup> for chromium III and from 0,1 mg L<sup>-1</sup> to 10,0 mg L<sup>-1</sup> for chromium VI. The tests performed verified the effect of chromium on microalgae growth, adsorption kinetics, adsorption isotherm and adsorption capacity of chromium III and VI metal. The inhibitory effect on the growth of *Scenedesmus sp* microalgae was found, reaching 100% inhibition for the concentration of 500,0 mg L<sup>-1</sup> of chromium III and 91,53% with respect to chromium VI. The results obtained using the chromium III solution with concentrations of 100 mg L<sup>-1</sup> to 500 mg L<sup>-1</sup> achieved removal rates of more than 50%, reaching 100% at certain concentrations in the tests using the synthetic solution chromium VI removal percentage was above 25% and reaching 100% removal at some concentrations, the concentrations tested for chromium VI ranged from 1 mg L<sup>-1</sup> to 50 mg L<sup>-1</sup>. It was observed that the removal capacity of chromium III per gram of dry biomass versus living biomass are not statistically different and for chromium VI they are statistically different. The results were efficient in the biosorption of the chromium metal by the *Scenedesmus sp* microalgae, the application of the biosorption is promising, especially in concentrations close to the limit allowed by the National Council of the Environment (CONAMA), indicating potential of use in the treatment of liquid effluents.

**KEY WORDS:** Adsorption; heavy metal; effluent; removal.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial vem crescendo a cada ano que passa. Cada vez mais a atividade humana vem provocando uma desestabilização ao meio ambiente. Como exemplo, podem-se citar indústrias como os curtumes que em meio ao seu processo industrial utiliza-se de produtos químicos contendo metais pesados altamente tóxicos, que não podem ser descartados nos solos e corpos hídricos sem proporcionar um tratamento, pois acarretará em prejuízos ao meio ambiente e à saúde humana.

Os metais pesados cujo aquele o número atômico maior que 20, como chumbo, cromo, níquel, mercúrio entre outros presentes nos efluentes industriais são considerados um dos mais sérios problemas ambientais (OLIVEIRA et al., 2014). Segundo Magro et al. (2013) estes materiais tóxicos têm impacto no meio ambiente e pode provocar doenças crônicas, inclusive câncer, na maioria dos casos os efeitos são a longo prazo.

Tais metais pesados são encontrados na crosta terrestre, alguns desses metais são considerados essenciais para o metabolismo do corpo humano em determinadas concentrações, por outro enfoque, em altas concentrações acabam se tornando altamente tóxicos, devido à facilidade de bioacumular em um organismo. A bioacumulação acontece quando um determinado organismo absorve uma quantidade de substância tóxica maior do que essa substância é metabolizada ou excretada pelo organismo (Anwar Et al., 2009).

No processo produtivo do curtume, para que atinja o produto final com qualidade, várias etapas são cumpridas, nas quais diversos tipos de substâncias fazem parte do processo. No processo de acabamento molhado ou recurtimento são utilizados sais de cromo para dar melhor acabamento e proteção ao couro e estes sais, uma vez descartados no meio ambiente, tornam os curtumes uma fonte de poluição ambiental.

Em meio ao processo do curtimento ao cromo até o produto final, é gerada uma grande quantidade de efluente líquido, em linhas gerais uma tonelada de couro salgado gera um efluente líquido entre 15 a 40 m<sup>3</sup> e em torno de 4 a 6 kg de cromo (PACHECO, 2005).

As indústrias de couro possuem lagoas de tratamento dos efluentes. O descarte desses materiais é válido desde que obedecem aos padrões e as exigências propostas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Convém ponderar que também se não houver uma boa impermeabilização da lagoa de tratamento pode ocorrer lixiviação do material e posterior contaminação dos solos e lençóis freáticos.

Os efeitos tóxicos não dependem somente da concentração do cromo, mas também da forma em que ele ocorre no ambiente (MA Et al., 2002). O cromo vem sendo um dos metais pesados de maior prejuízo ao meio ambiente, e segundo Castilhos et al. (1999) o metal cromo pode apresentar sob duas formas: cromo trivalente (III) e cromo hexavalente (VI), sendo o primeiro considerado importante para os seres vivos, mas em certas condições pode ser oxidado para o estado hexavalente, sendo esse carcinogênico e tóxico.

No Brasil, a concentração máxima permitida para o lançamento de efluente em corpo receptor, de acordo com a Resolução do CONAMA, Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 para o cromo hexavalente é  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  e para o cromo trivalente é  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  (BRASIL, 2011).

Existem vários tratamentos para efluentes de indústrias, mas alguns acabam sendo inviáveis, por serem técnicas de baixa eficiência operacional, com um elevado custo operacional do processo, como o método da floculação, precipitação, troca iônica, entre outros (OLIVEIRA Et al., 2014) e além disso, esses métodos podem não alcançar os limites impostos pela legislação (MARTINS Et al., 2012). A adsorção é um exemplo de tratamento que vêm ocupando espaço na remoção de metais tóxicos.

O método de adsorção consiste na seletividade de certos sólidos concentrarem em sua superfície certas substâncias existentes em fluídos líquidos ou gasosos, ocorrendo à separação dessas substâncias (ANWAR Et al., 2009). Martins et al. (2012) comentaram que pode ser usado diferentes tipos de biomassa como bioissorvente de metais tóxicos.

Uma dessas técnicas é a biorremediação, que consiste no uso de microrganismos ou plantas para remediação de substâncias tóxicas para o meio ambiente, sendo uma alternativa viável para o tratamento de poluentes na natureza (GAYLARDE Et al., 2005). A biorremediação vem se tornando uma alternativa

promissora para remoção de metais pesados devido a existência de milhares de microrganismos com capacidade de bioacumular (CARNEIRO; GARIGLIO., 2010), tornando-se um processo eficaz e sustentável ao meio ambiente (GAYLARDE Et al., 2005).

Inserido no contexto da biorremediação, existe um tratamento que vem ganhando espaço, por ser uma técnica de baixo custo economicamente e ao mesmo tempo ecologicamente correto, trata-se da biossorção que é um processo de adsorção de íons metálicos por meio da biomassa de microrganismos, essa remoção consiste no contato sólido com líquido a ser tratado, utilizando a biomassa como adsorvente (VERDRUSCOLO Et al., 2017).

Dentre a ampla classe de biossorbentes, os microrganismos são de grande importância para a remoção de metais pesados, devido a sua eficiência em bioacumular tais metais, e, portanto acaba sendo uma alternativa para a recuperação de ambientes expostos aos metais tóxicos. Dentre os microrganismos que são utilizados como adsorbentes, destacam-se: fungos, bactérias, organismos aquáticos, entre outros. As microalgas vêm sendo estudadas para esses fins devido a sua abundância, baixo custo de manutenção e por apresentar uma boa eficiência de remoção.

As microalgas apresentam grande capacidade de metabolizar metais tóxicos, tornando um importante tópico de pesquisa para a sua remoção. As microalgas possuem uma alta taxa de crescimento devido a sua capacidade em armazenar a energia luminosa, e também por terem diversas formas de adaptação às condições ambientais e com isso há um aumento na produção da biomassa, acelerando o seu desempenho na remoção do cromo (SANTOS Et al., 2016).

Para Magro Et al. (2013) as algas podem ser utilizadas no tratamento de águas residuais, desintoxicação biológica e controle de metais pesados em águas naturais e/ou em águas que foram contaminadas pelas indústrias, devido a sua capacidade de adsorção e imobilização desses compostos. Essa capacidade de adsorção ocorre devido às interações elétricas opostas entre as microalgas e o cromo.

As microalgas do gênero *Scenedesmus sp.* serão utilizados neste trabalho por apresentarem um crescimento rápido, conseqüentemente uma grande quantidade de células, obtendo uma grande área de contato e, por sua vez, retendo uma

quantidade considerável de metais pesados em suas células. A microalga *Scenedesmus sp* tem um desenvolvimento rápido em condições ambientais adequadas, produzindo boa quantidade de biomassa, sendo que a remoção pode ser efetuada com a microalga viva ou com a biomassa seca

## CAPÍTULO 2

### OBJETIVOS

#### 2.1 Objetivo geral

- Avaliar o potencial de bio sorção da microalga *Scenedesmus sp* na remoção de cromo trivalente e hexavalente proveniente do curtume.

##### 2.1.1 Objetivos específicos

- Analisar o efeito do cromo III e VI no crescimento da microalga *Scenedesmus sp*;
- Analisar a bio sorção do cromo III e VI utilizando a microalga *Scenedesmus sp*;
- Reduzir a concentração do cromo III e VI em soluções aquosas pela bio sorção utilizando a microalga *Scenedesmus sp*;
- Comparar o potencial de retenção de cromo III e VI entre a biomassa da microalga viva e a biomassa seca;

## CAPÍTULO 3

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL E SUAS CONSEQUÊNCIAS

O crescimento industrial tem trazido consequências significativas para o meio ambiente, como exemplo, o aumento de resíduos industriais, como os metais pesados. Em decorrência disso, há uma alta taxa de contaminação nos solos e da água decorrente do descarte incorreto de efluentes industriais.

O crescimento populacional e o aumento das atividades industriais nas últimas décadas têm contribuído para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente em relação à poluição dos corpos hídricos. Os efluentes industriais são gerados pela mistura de contaminantes orgânicos e inorgânicos, além disso, o descarte de metais pesados, como, cromo, chumbo, mercúrio, cádmio e selênio. Estes são lançados nos solos e nas águas a partir de várias fontes poluidoras, como fundições, curtumes, indústrias têxteis, microeletrônicas, de fertilizantes e pesticidas, atividades de mineração e outras atividades industriais (Verdrusco Et al., 2017)

A poluição ambiental é definida como qualquer alteração química, física e biológica do meio ambiente em decorrência da atividade humana, sendo, então, um grande desafio para a ciência minimizar essa poluição (DERÍSIO, 2017). A legislação ambiental ainda é a maior motivação para a redução dos problemas ambientais causados pelas indústrias.

Atualmente, dentre os poluentes que vêm apresentando grandes preocupações ambientais, estão os metais pesados, que são produzidos e descartados por diferentes atividades industriais, o que leva à necessidade de remoção desse contaminante em grandes volumes de efluentes industriais.

Nos últimos anos, com o aumento da preocupação ao meio ambiente, houve um aumento em leis ambientais tentando minimizar o problema, sendo designados lugares restritos e apropriados para a sua deposição, estimulando o desenvolvimento de novas formas de tratamento. Entretanto o custo do tratamento

desses poluentes ainda é grande, o que pode tornar inviável economicamente restringir sua utilização.

### 3.2 CURTUMES

No Brasil o setor de couro conta com mais de 2800 empresas ligadas a esse ramo, diretamente e indiretamente, empregando mais de 50 mil trabalhadores. O setor possui 310 curtumes no país, movimentam em torno de 3,5 bilhões de dólares ao ano, exportando para 80 países, para potências como China, Itália e Estados Unidos. A principal produção e a indústria de couro concentram-se na região sul e sudeste do Brasil. O estado do Paraná é 4º maior exportador de couro e peles do Brasil, ficando atrás somente do Rio Grande do Sul, São Paulo e Goiás (CICB, 2018).

O couro propriamente dito nada mais é que a pele animal que passou por diversas etapas de processos, para ser utilizado para confecção de sapatos, peças de vestuários, revestimento de mobília e de estofamentos de bancos automotivos, entre outros (PACHECO, 2005). Estas etapas são utilizadas para transformar o couro bruto em um material mais nobre, e nessas etapas uma gama de produtos químicos são aplicados.

De acordo com a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB estas etapas são: a) Operações de ribeira: remolho, depilação e caleiro, descarte e divisão, descalcinação, purga, píquel; b) curtimento; c) operações de acabamento: acabamento molhado, secagem, pré-acabamento; acabamento (PACHECO, 2005).

O curtimento consiste no processo no qual ocorre a transformação da pele que já foi pré-tratada na ribeira no couro propriamente dito, os três principais tipos de curtimento, são: mineral, sintético e vegetal. O curtimento mineral é o mais utilizado no mundo, por apresentar um tempo curto de processo e fornecer uma qualidade boa ao couro. O sulfato base de cromo é utilizado sob a forma de cromo trivalente (GODECKE Et al., 2012).

O sulfato base de cromo é o mais utilizado e sua ação curtente está relacionado com sua basicidade, à medida que eleva seu pH, aumenta o poder do curtente. O processo de curtimento segue dois estágios, o primeiro consiste na

passagem de sais na pele nos locais onde serão fixados e o segundo estágio consiste na fixação química (FUCK Et al., 2011). Quanto mais homogêneo for à disposição do curtente nas estruturas das fibras melhor será a qualidade do couro obtido.

Esse processo designado como curtimento ao cromo é o mais empregado nas indústrias de couro, devido à suavidade e flexibilidade ao couro, nesse processo a pele passa pelo chamado “banho de cromo” tornando-a molhada com cor azulada, sendo assim, chamado de *wet blue*.

### 3.3 METAIS PESADOS

O termo metal pesado é aplicado àqueles elementos cujo o seu número atômico seja superior a 20. Tendo eles, Cádmiu, Cromo, Cobre, Mercúrio, Níquel, Chumbo e Zinco, estes por sua vez, em alta concentração são relacionados à poluição do meio ambiente. Os metais pesados representam um grupo de elementos químicos com algumas características bem definidas, como: alta densidade (em comparação à outros metais comuns), toxicidade e transporte através do ar, por gases, ou pela sua adsorção/absorção em partículas (Anwar Et al., 2009).

Os metais pesados ocorrem de forma natural na formação de rochas e jazidas minerais. Grande parte desses metais pesados são utilizados em processos industriais, na transformação da matéria prima, e também em diversas áreas tecnológicas e biológicas. São fisiologicamente essenciais para plantas e animais, e, deste modo, contribuem na saúde humana e na produtividade agrícola, porém, muitos destes metais são poluentes ao ecossistema. Alguns processos de tratamentos de efluentes que possuem metais pesados acabam não sendo tão eficientes, e estes, mesmo em concentrações reduzidas, se lançados em corpos receptores, podem provocar intoxicação nos seres vivos que povoam aquele ecossistema (AGUIAR Et al., 2002).

Os teores de metais pesados encontrados em efluentes industriais são motivos de preocupação pública por causarem vários danos às diversas populações e também causarem alguns efeitos indesejáveis nas estações de tratamento de efluentes, como a inibição da nitrificação e interferência na oxidação biológica (BECKER, 1994).

Em geral, os metais pesados se diferenciam de compostos orgânicos tóxicos por não serem degradáveis, podendo acumular nos compartimentos do ambiente, principalmente solos e sedimentos, onde manifestam sua toxicidade. A toxicidade destes elementos depende, em grande medida, da forma química do próprio elemento, isto é, de sua espécie ou, ainda, do seu estado de oxidação (ANWAR Et al., 2009).

### 3.3.1 Cromo

O cromo pode ser encontrado naturalmente em solos e em gases de vulcões. É um elemento de transição da classificação periódica dos elementos, localizado no grupo 6. Podendo existir em várias formas de oxidação, as formas mais comuns encontradas no meio ambiente, são cromo III chamado também de cromo trivalente e cromo VI chamado de cromo hexavalente.

O cromo VI é considerado mais tóxico ao meio ambiente e aos seres vivos, por sua solubilidade e mobilidade em ecossistemas aquáticos, normalmente sua origem é de processos industriais. O cromo III é considerado menos tóxico, menos móvel e pouco solúvel. Em certas concentrações é essencial ao meio ambiente, este encontra-se naturalmente no ambiente (SILVA Et al., 2014), sendo estes dois as formas mais presentes em efluentes industriais.

O cromo se destaca por sua ampla gama de utilização em processos industriais. É usado na produção de aço, metal, cimento, plástico galvanizado, curtumes, tintas, fertilizantes e fungicidas. Pode estar presente em águas e efluentes líquidos na forma hexavalente como cromato ou dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), sais ou como óxido de cromo ( $\text{CrO}_4$ ), além de ser altamente solúvel em água, todas as formas do metal podem ser tóxicas, dependendo da concentração que o metal apresentar (VERDRUSCOLO Et al., 2016).

No trabalho realizado por Nonno e Magalhães (2016), foi comparado o efeito tóxico do cromo VI e cromo III em alguns microrganismos, dentre eles, as microalgas do gênero *Chlorella sp* e *Pseudokirchneriella sp*. Neste estudo comprova que o cromo VI é mais tóxico que o cromo III e as microalgas são ótimos bioindicadores de contaminantes.

Segundo Verma et al. (2014) outra diferença entre as duas formas do cromo pode ser justificada pelo fato do cromo hexavalente penetrar com facilidade através da membrana celular e ser um contaminante agressivo, podendo até mesmo interagir com constituintes celulares do material genético.

A alta disponibilidade do cromo III no meio ambiente leva ao aparecimento do cromo VI devido a sua oxidação, em decorrência deste processo o cromo é um metal que vem chamando a atenção devido ao seu grau elevado de toxicidade exercido sobre os seres vivos, induzindo alteração no DNA, morte celular e mutagênico (CORONA Et al., 2010).

### 3.4 MÉTODOS PARA O TRATAMENTO DE ELFUENTES INDUSTRIAIS

Com o avanço da industrialização e o uso frequente dos recursos naturais desenvolveu-se um meio ambiente impactado pela atividade humana. Ao longo dos processos industriais utilizam-se várias substâncias tóxicas, dentre elas, os metais pesados, propiciando o desenvolvimento de alternativas para a remoção desses materiais.

Tratamentos convencionais para efluentes que contenham metais pesados envolvem processos físicos e químicos de floculação, precipitação, eletrólise, cristalização, adsorção, troca iônica, separação com membranas, entre outros. Convém ressaltar que esses métodos de tratamento são caros ou produzem novos contaminantes (OLIVEIRA Et al., 2014).

Dentre os métodos citados, a precipitação promove a mudança do estado líquido para o sólido, não eliminando completamente o metal, considerado um método não muito eficiente (FREIRE Et al., 2000).

O tratamento eletroquímico é uma boa opção para remoção de metais pesados, consiste na capacidade de oxidar ou reduzir íons metálicos, não sendo aplicado com frequência devido ao seu alto custo (DUTRA Et al., 2002).

A separação com membranas nada mais é do que a formação de uma barreira na qual ocorre a separação das espécies químicas presentes no efluente. Outro método que pode ser utilizado são as resinas de troca iônica, normalmente utilizada nas indústrias para a remoção de metais pesados, por outro lado, a

utilização desse material se torna inviável economicamente. (MOTTA Et al., 2013; AGUIAR Et al., 2002).

### 3.4.1 Adsorção

A adsorção é um método de purificação utilizada com frequência em pesquisas e em indústrias. Este método consiste em um processo de transferência de massa entre um sólido e um soluto, armazenando o soluto na fase sólida, tornando possível sua separação. (NASCIMENTO Et al., 2014).

A aplicação do processo de adsorção vem sendo bastante estudada na remoção de compostos inorgânicos de águas residuais, por considerar uma técnica eficiente, de simples operação e de baixo custo (JORGE Et al., 2015).

O processo de adsorção depende do adsorvato ou adsorbato que é o tipo de espécie que vai acumular na superfície sólida do material, que é o adsorvente ou adsorbente. Existem dois tipos de adsorção, a física, conhecida também por fisiossorção e a química conhecida como quimiossorção (NASCIMENTO Et al., 2014).

Alguns fatores influenciam na adsorção, como a área superficial do adsorvente, a temperatura, o pH do meio e o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente.

O equilíbrio de adsorção é atingido quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, os íons tendem a fluir da solução aquosa para a superfície adsorvente até que a concentração da solução na fase líquida permaneça constante (NASCIMENTO Et al., 2014).

As isotermas de adsorção são modelos matemáticos que são desenvolvidos para determinar o tipo de equilíbrio que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente. Dentre os vários modelos destaca-se o modelo de Langmuir e o de Freundlich.

O modelo matemático de Langmuir é apresentado na equação (1). Neste modelo a adsorção ocorre em uma monocamada, os sítios de adsorção possuem energias idênticas e não existe interações entre as partículas adsorvidas (NASCIMENTO et al, 2014).

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad \text{Eq (1)}$$

sendo que  $q_{eq}$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$  é a quantidade máxima de íons metálicos por unidade de massa do biosorvente quando todos os sítios ativos são ocupados ( $\text{m}_{eq} \text{ L}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  está relacionada à concentração na fase líquida no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ), e  $b$  é a constante de equilíbrio de adsorção referente a afinidade dos sítios de ligação ( $\text{L m}_{eq}^{-1}$ ).

O outro modelo que pode ser utilizado é o modelo matemático de Freundlich, representado pela seguinte equação (2), este admite a possibilidade de formação de mais de uma camada de adsorbato.

$$\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq} \quad \text{Eq. (2)}$$

sendo que  $q_{eq}$  é a quantidade adsorvida na partícula no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  é referente a concentração na fase líquida no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $k_f$  e  $n$  são constantes que representam respectivamente a capacidade e intensidade de adsorção (JORGE Et al., 2015).

#### 3.4.1.1 Cinética de Adsorção

As equações de taxas cinéticas são funções matemáticas que descrevem a variação da concentração do adsorbato na fase sólida (adsorvente) em relação ao tempo. Fisicamente, essas equações representam a etapa limitante do processo de transferência de massa da fase fluída para a sólida (RUTHVEN, 1984). Dentre os modelos mais utilizados se encontra o de pseudo-primeira ordem e o pseudo segunda ordem.

Uma análise simples da cinética de adsorção, realizada pela equação de Lagergren, de pseudo-primeira-ordem, baseada na capacidade adsorção dos sólidos, é dada pela equação 3:

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

Eq.(3)

onde:  $k_1$ : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira-ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  $q_e$  e  $q_t$ : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg g}^{-1}$ ). Após a integração da equação 3 e aplicando-se condições de contorno:  $q_t = 0, t = 0$ ; quando  $q_t = q_t, t = t$  obtém-se a equação 4:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Eq (4)

o valor de  $k_1$  pode ser determinado através do gráfico de  $\ln (q_e - q_t)$  versus  $t$ .

O modelo de pseudo-segunda-ordem pode ser expresso de acordo com a equação 5:

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

Eq.(5)

onde,  $k_2$ : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda-ordem ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ). Integrando a equação 5, obtém-se a equação 6:

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

Eq.(6)

Linearizando a equação 6, tem-se a equação 7:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Eq.(7)

Os valores de  $q_e$  e  $k_2$  podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico  $(t/q_t)$  versus  $t$ . Se o modelo cinético de pseudo-

segunda-ordem for aplicável, a plotagem de  $(t/qt)$  versus  $t$  deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (NASCIMENTO Et al., 2014).

### 3.4.2 Biossorção

A biossorção pode ser definida como a acumulação e concentração de poluentes, a partir de soluções que utilizam a biomassa como biossorvente, recuperando aquela área contaminada (DONMEZ Et al., 1999). A biomassa pode ser utilizada viva ou morta, quando viva, esse processo de biossorção pode ser facilitada pelo metabolismo das células, quando morta o processo ocorre na superfície da célula (VILLANUEVA Et al., 2016).

A biossorção é resultado da formação de complexos entre íons metálicos e grupos funcionais presentes nas biomassas de organismos vivos, ou seja, em suas membranas plasmáticas, quando estes possuem afinidade química pelo metal (RODRIGUES Et al., 2006).

Os microrganismos possuem um grande potencial de adaptação e crescimento quando colocados em condições adversas, transformando-se de acordo com o ambiente. Além de serem seres que se adaptam muito bem, eles possuem uma grande aplicabilidade biotecnológica. Os microrganismos são qualificados para exercer o papel de biossorbentes (VERDRUSCOLO Et al., 2016). O uso de biossorbentes na remoção de íons cromo VI tem sido uma técnica promissora quando comparada às técnicas convencionais.

A biossorção é uma alternativa empregada na remoção de metais pesados provenientes do processo industrial, cada vez mais tem mostrado resultados positivos e uma boa eficiência econômica em relação aos tratamentos convencionais (SILVA Et. al., 2014).

O processo de remoção e recuperação de metais através do uso de materiais biossorbentes é fundamentalmente um processo de contato sólido-líquido, com ciclos de captura de espécies metálicas e ciclos de dessorção destas espécies (SPINELLI Et al., 2005).

Os estudos realizados por Ajayan et al. (2015) revelam a eficiência do uso da microalga *Scenedesmus sp.* na remoção de metais pesados no meio aquoso, reduzindo a carga poluidora significativamente, obtendo os seguintes resultados em

seus estudos, Cr 81,2 a 96%, Cu-73,2 a 98%, Pb-75 a 98% e Zn-65 a 98%. Isso mostra o potencial que as microalgas possuem no que diz respeito ao tratamento de efluentes.

Sibi (2016) realizou uma pesquisa em que utilizou a biomassa seca da microalga *Chlorella vulgaris* para a remoção do cromo VI, sendo assim, observou que a capacidade de bioissorção do Cr VI depende de algumas variáveis como pH, tempo de contato, concentração inicial do metal, entre outros, quando controladas essas variáveis, a uma resposta positiva de uma bioissorção do metal.

Já é de conhecimento que várias algas marinhas e de água doce são capazes de absorver vários metais pesados dentro de suas células, sendo uma atividade promissora (BECKER, 1994). A bioissorção envolve dois passos, que é a difusão de metais através de um filme líquido para a superfície da célula e espaços internos do esqueleto, e ligação a locais específicos com a capacidade de adsorção nivelada à medida que esses locais são ocupados (STEVENSON Et al., 1996).

### 3.5 MICROALGAS

As microalgas são organismos unicelulares e multicelulares, fotossintetizantes, apresentam clorofila e estão presentes em diversos ambientes aquáticos, tais como, rios, lagos e oceanos. As microalgas (algas microscópicas) geralmente são planctônicas. As microalgas são fundamentais para estruturação dos ecossistemas marinhos e de água doce, pois são os principais produtores primários da cadeia alimentar (LOURENÇO, 2006).

Esses organismos aquáticos fazem parte do reino protista, além de apresentarem clorofila, apresentam outros dois pigmentos, caroteno e xantofilas, e estão organizados em organelas denominados plastos. Apesar de serem considerados organismos simples, possuem alguns mecanismos que estão presentes somente em vegetais superiores (VIDOTTI Et al., 2004).

As microalgas são seres aeróbios. O pigmento clorofila faz com que sejam considerados organismos fotossintéticos, ou seja, são aqueles que utilizam da energia luminosa para produção de biomassa (polissacarídeos, proteínas, lipídios e hidrocarbonetos) (CHIA Et al., 2012). A biomassa das microalgas tem sido utilizada com sucesso como bioissorvente (DONMEZ Et al., 1999).

É bem verdade que várias espécies foram identificadas durante os últimos 200 anos, porém, poucas espécies são usadas na investigação de sua capacidade de remoção de íons metálicos (DONMEZ Et al., 1999).

Para a classificação das algas, alguns fatores são levados em consideração, como a pigmentação, a organização das membranas fotossintéticas e outras características morfológicas (CARLSSON Et al., 2007).

As microalgas da Divisão Chlorophyta são microalgas eucariontes encontradas na maioria dos ambientes. As algas desta divisão são responsáveis por uma parte do oxigênio existente no planeta. Neste grupo são observadas células verdes, unicelulares ou coloniais. As células do gênero *Scenedesmus spp.* são coloniais como é mostrado na figura 01(VIDOTTI Et al., 2004):

**Figura 01.** Fotografia da microalga *Scenedesmus sp.*:



**Fonte:** [www.protist.i.hosei.ac.jp](http://www.protist.i.hosei.ac.jp)

A eficiência na utilização de microalgas para remoção de metais pesados será determinada principalmente pelos seguintes parâmetros: taxa de crescimento das algas, fator de concentração de metal das algas, concentração de metais pesados no meio e recuperação de metais em relação a custos de capital e operacionais (BECKER, 1994).

### 3.5.1 A microalga do gênero *Scenedesmus sp*

A microalga *Scenedesmus sp.* é tipicamente uma colônia coenobial plana de 4 á 8 células arranjadas linearmente, mas algumas vezes ocorrem formas de uma ou duas células. As células têm forma cilíndrica e têm extremidades arredondadas

ou pontiagudas. As células terminais, em particular, são frequentemente ornamentadas com espinhas e tufo de pelos quitinosos ou cerdas que se acredita conferirem flutuabilidade ou deter os herbívoros (GRAHAM Et al., 2000).

As paredes das células contêm alginatos, que são provavelmente responsáveis pela ocorrência de restos nos sedimentos dos lagos. A reprodução assexuada é pela formação de autocolônias, mas com a diferença de que os zoósporos flagelados não estão envolvidos (VIDOTTI Et al., 2004).

*Scenedesmus* é um habitante comum do plâncton de águas doces e, às vezes, de águas salobras, ocasionalmente formando densas populações, apesar disso, são organismos que vivem em harmonia com outros seres vivos desse ecossistema (GRAHAM Et al., 2000).

### 3.5.2 Cultivo de microalgas

O cultivo de microalgas é eficiente na utilização da energia luminosa, possibilitando em uma alta produtividade de biomassa. As microalgas se multiplicam rapidamente quando as condições do cultivo as favorecem.

As instalações para o cultivo de microalgas necessitam de um espaço físico adequado, e também materiais que serão utilizados na manutenção dos cultivos, como vidrarias, equipamentos, reagentes, etc (LOURENÇO, 2006).

Para um desenvolvimento adequado das microalgas algumas condições são essenciais, como a temperatura, a luminosidade, a disponibilidade de nutrientes, o pH e a aeração, todos esses, são fatores que influenciam no desenvolvimento das microalgas.

O cultivo de microalgas tem sido uma grande alternativa para tratamentos de águas residuais (AJAYAN Et al., 2015). Nesse contexto alguns gêneros são bastante estudados para esses fins, como, por exemplo, o gênero *Scenedesmus sp.* Por sua vez, este é utilizado na remoção de íons de cromo (VERMA et al, 2014; SIBI, 2016), pode ser aplicado sozinho ou associado a outros microrganismos. Normalmente são utilizados vivos, mas também pode aproveitar os resíduos da biomassa da microalga depois da obtenção de lipídios (VERDRUSCOLO, 2016).

Outro fator importante em relação ao cultivo de microalgas é o uso em testes de toxicidade, dentre os agentes contaminantes mais testados estão o petróleo, metais pesados, detergentes e efluentes industriais (LOURENÇO, 2006).

Em estudos de Kisilkaya et al. (2012), demonstraram que as microalgas tem uma boa eficiência de remoção de metais pesados em soluções aquosas, podendo ser utilizados como material adsorvente.

### 3.5.3 Obtenção da biomassa da microalga

O crescimento exagerado de microalgas em rios, lagos e outros ambientes aquáticos, podem ser um indicativo de poluição desse ambiente, apesar da presença de muitos íons e toxinas. As microalgas são as mais adequadas para desempenhar um duplo papel de tratamento de águas residuais, pois esse ambiente possui uma quantidade diversificada de constituintes essenciais para o seu crescimento, levando a uma maior produção de biomassa (RAWAT Et al., 2011).

O principal efeito de compostos inorgânicos em águas residuais é a eutrofização, que pode ser resolvido pelo uso de microalgas, pois ao longo do processo de remoção desses compostos pela microalga haverá acumulação de biomassa algal (RAWAT Et al., 2011).

A obtenção da biomassa das microalgas é um processo que envolve algumas operações, tais como sedimentação, centrifugação, floculação, filtração. Esses processos podem ser utilizados sozinhos, ou combinados com outros processos para melhor aproveitamento da biomassa.

A escolha do método vai depender das características das microalgas e do objetivo proposto para a utilização da biomassa removida. Um fator a considerar é a umidade da biomassa, pois necessita realizar a secagem, podendo tornar o custo do processo elevado (BRENNAN; OWENDE. 2010; RAWAT et al. 2011).

Não existe um método que vale para todos os tipos de microalgas, ou seja, aquele método que seja eficiente e econômico para a extração de biomassa das microalgas, pois elas possuem tamanhos e formas diferenciadas. (RIOS Et al., 2012).

Depois de extraída a biomassa da microalga, pode ser utilizada no tratamento de efluentes, na produção de alimentos de humanos e animais, nas indústrias de

cosméticos, pode ser aplicadas como corantes, no uso farmacêutico e para o uso de biocombustíveis (bioetanol, lubrificantes, etc) (DERNER Et al., 2006).

#### 3.5.4 Efeitos dos metais sobre as microalgas

A presença elevada de metais pesados afetam as algas em vários níveis, bioquímico, celular, populacional e comunitário da organização biológica. Adsorção e absorção de substâncias químicas inorgânicas pela célula envolvem fases independentes e dependentes do metabolismo celular que fornece uma resposta de estresse pela alga e que têm aplicação prática para monitorar ecossistemas e remediação de efluentes (BECKER, 1994).

A primeira é uma fase que não depende do metabolismo rápido da célula, a adsorção ocorre nas paredes celulares e superfícies externas. A segunda é uma fase dependente do metabolismo mais lento, com o transporte através da membrana celular. A fase conhecida por metabolismo dependente pode demorar horas ou até dias para ser completa, pois alguns fatores influenciam, como a baixa temperatura, pouca luminosidade, inibição de metabólitos, e desacopladores, e podem ser influenciados pela saúde das células e pelas características do meio de crescimento (STEVENSON Et al., 1996).

Os efeitos dos metais pesados na célula influenciam a taxa de crescimento, o desenvolvimento e as populações de algas. As algas diferem na tolerância ao estresse devido à atividade de substâncias químicas inorgânicas nos sítios de ligação intracelular e de superfície celular. Fatores químicos, físicos e biológicos influenciam a toxicidade de metais pesados nas algas (STEVENSON Et al., 1996).

As microalgas concentram íons metálicos em grandes quantidades, pois estes podem ser concentrados por células vivas, células mortas e produtos bioquímicos, como metabólitos excretados, polissacarídeos e constituintes das superfícies celulares (STEVENSON Et al., 1996).

Altas concentrações de metais em microalgas têm um efeito fundamental nos sistemas enzimáticos que controlam funções bioquímicas e fisiológicas, como a fotossíntese, a respiração e a síntese de moléculas biológicas (STEVENSON Et al.,

1996). Isso pode acarretar no disfuncionamento destes processos, que são bem importantes para a manutenção das microalgas.

As taxas fotossintéticas são freqüentemente medidas para avaliar o estresse químico de curta duração em algas, e muitos estressores químicos foram encontrados prejudicando a captação de  $\text{CO}_2$  ou  $\text{O}_2$ . A fotossíntese prejudicada pode ser devida ao dano químico direto às vias fotossintéticas, ou pode ser uma resposta geral ao estresse, interrompe as distribuições iônicas e prejudica a atividade enzimática. As altas taxas de metais acarretam em uma série de danos ao longo da vida de algumas microalgas, principalmente na fase de reprodução (BECKER, 1994).

## CAPÍTULO 4

### MATERIAIS E MÉTODOS

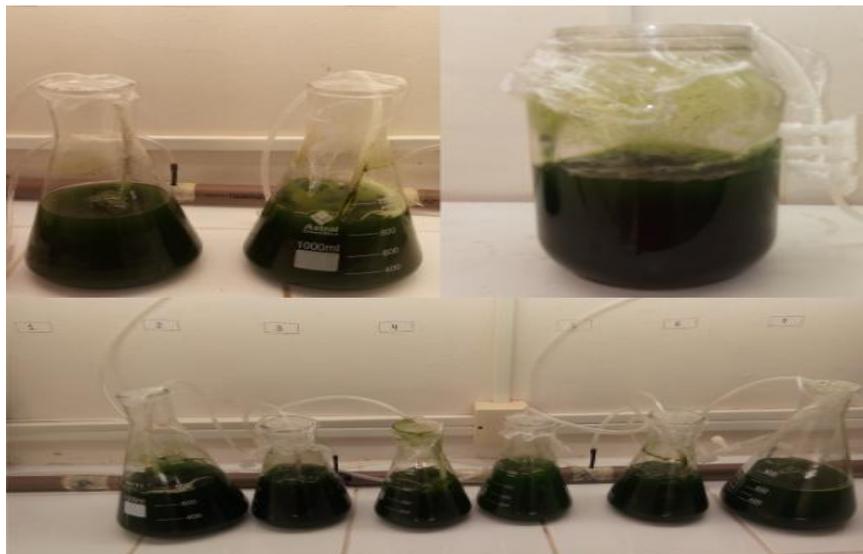
#### 4.1 CULTIVO DAS MICROALGAS

A microalga utilizada neste trabalho é do gênero *Scenedesmus sp.* Foi adquirida e cultivada no Laboratório de Limnologia Ecotoxicologia e Biomonitoramento (LEB), localizado no Instituto de pesquisa em Aquicultura Ambiental (INPAA) na cidade de Toledo-Pr.

As microalgas foram cultivadas em frascos de vidro transparente de diversos volumes, com mangueiras de silicone para passagem do ar contendo meio de cultura, que foi preparado com  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  de uréia e  $0,6 \text{ g L}^{-1}$  de superfosfato, este é um fertilizante fosfatado que apresenta teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (fósforo) variando de 45% a 46%, além de aproximadamente 10% de Ca (Cálcio), apresenta-se na forma granulada com coloração variando de cinza a marrom, então, diluiu-se em água destilada e autoclavado a  $127^\circ\text{C}$  por 20 minutos.

As culturas foram incubadas a temperatura ambiente, com iluminação artificial e aeração constantes, como é demonstrada na Figura 02:

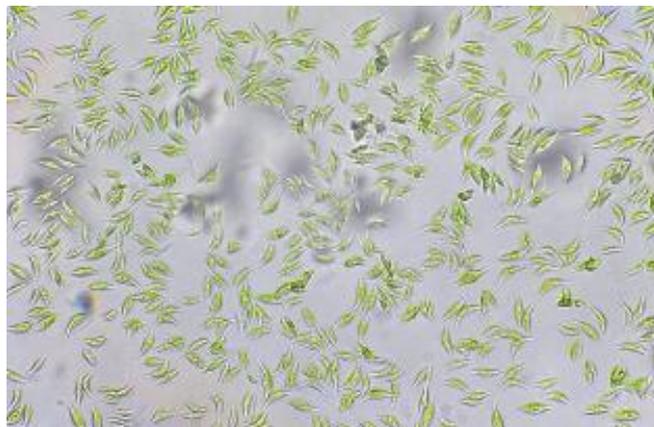
**Figura 02.** Cultivo das microalgas *Scenedesmus sp.*



**Fonte:** o autor.

A identificação da microalga *Scenedesmus sp* foi realizado pelo microscópio óptico. Na figura 03 é apresentada a microalga que foi cultivada para a realização de todos os testes deste trabalho.

**Figura 03.** Microalga *Scenedesmus sp* observado com aumento de 400 vezes.



**Fonte:** o Autor

#### 4.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PADRÃO DE CROMO III e VI

A solução de cromo trivalente foi preparada com o reagente sulfato base de cromo, fornecida pela indústria de curtume na cidade de Toledo- Pr. Na qual preparou-se uma solução padrão Cromo III de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . As soluções de concentrações intermediárias desejadas para a realização da curva de calibração e os testes de bioissorção foram preparadas a partir da solução padrão. As soluções foram preparadas com água destilada.

Para a preparação da solução do cromo hexavalente foi utilizado o reagente dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) da marca Synth com pureza de 99%, com o qual preparou-se uma solução padrão de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , e a partir desta solução foram feitas diluições para obtenção das concentrações desejadas para a realização da curva de calibração e os testes de bioissorção no decorrer dos estudos.

##### 4.2.1 Quantificação do Cromo Trivalente e Hexavalente

O método utilizado para a quantificação de Cr III se baseia na formação de um complexo estável do cromo (III) com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). A

faixa ideal do pH para formação do complexo Cromo-EDTA fica entre 2,5 a 5,0 (COSTA Et al., 1998).

Das amostras preparadas no item 4.2 foram realizadas diluições entre 100 mg L<sup>-1</sup> a 800 mg L<sup>-1</sup> e adicionados cerca de 100 mg de EDTA para complexação do Cr III. Foi utilizado HCl 2 mol L<sup>-1</sup> para fazer o ajuste do pH em 4,5. Em seguida a solução foi aquecida a 90°C em banho-maria por 5 minutos, após o arrefecimento à temperatura ambiente, uma alíquota foi transferida para a cubeta e as medidas da absorbância foram realizadas ao longo da faixa espectral de 200 a 800 nm.

O cromo VI foi quantificado por meio da espectrometria UV-visível 1800 da marca Shimadzu, em meio ácido mediante a reação com a solução de 1,5 difenilcarbazida diluída em acetona (m/v), formando um complexo de cor púrpura, com absorbância máxima na faixa de 541 a 543 nm conforme Brasil, 1996.

Das amostras preparadas no item 4.2 foram feitas diluições de 1,0 mg L<sup>-1</sup> a 50,0 mg L<sup>-1</sup>, em seguida ajustou-se o pH com uma solução de HCl 2,0 mol L<sup>-1</sup>, estabelecendo uma faixa do pH da solução entre 1,8 a 2,2. E então, retirou-se uma alíquota de 5 mL da solução e foi adicionado 0,4 mL da solução (1,5 difenilcarbazida + acetona), deixando em repouso por 10 minutos para a formação do complexo com o Cr VI para a realização das medidas de absorbância no equipamento.

Determinado os comprimentos de onda, foi construída a curva de calibração para cada uma das formas de cromo nestas mesmas concentrações.

#### 4.3 EFEITO DO CROMO III e VI NO CRESCIMENTO DA MICROALGA *Scenedesmus sp.*

Nos ensaios realizados para o efeito do cromo III e VI sobre o crescimento da microalga *Scenedesmus sp*, foram utilizados quatro concentrações diferentes para cada solução de cromo. As concentrações utilizadas para o cromo III foi de 1,0 mg L<sup>-1</sup>, 10,0 mg L<sup>-1</sup>, 100,0 mg L<sup>-1</sup> e 500,0 mg L<sup>-1</sup> para o cromo VI foi de 0,1 mg L<sup>-1</sup>, 1,0 mg L<sup>-1</sup>, 5,0 mg L<sup>-1</sup> e 10,0 mg L<sup>-1</sup>, sendo assim, 4 tratamentos, mais o controle (sem a presença do cromo). O volume total trabalhado foi de 50 mL. Temperatura ambiente e luminosidade artificial constante. O pH foi aferido pelo phmetro microprocessado AT-315 e variou entre 6,30 e 6,50 para o cromo VI e 5,10 a 5,50 para o ensaio com cromo III.

Neste experimento foi avaliado o efeito do cromo III e VI no crescimento da microalga no tempo 0, 2, 4, 6, 8 e 10 dias e a porcentagem de inibição de crescimento que foi calculada pela equação 8 (ABNT NBR 12648:2011). A contagem das células da microalga foi realizada por meio de câmara de Neubauer no microscópio óptico da marca Opton, modelo TNB com aumento de 400 vezes.

$$IC = \frac{C_c - C_t}{C_c} \times 100 \quad \text{Eq. (8)}$$

Onde  $C_c$  = média de células por ml no controle e  $C_t$  = média de células por ml no tratamento.

#### 4.4 BIOSSORÇÃO DO CROMO III PELA MICROALGA VIVA *Scenedesmus sp.*

Para a realização desse estudo, as microalgas descritas no item 4.1 foram repicadas, ou seja, inoculou-se uma quantia de 3,0 mL do cultivo existente para um cultivo novo e assim, cultivadas até uma densidade celular de  $5,9 \times 10^6$  células mL<sup>-1</sup>. Após chegar a fase de crescimento celular, as microalgas foram tratadas com a solução de metal cromo III, que por sua vez, foi preparada de acordo com o que está descrito no item 4.2 até a concentração desejada para o estudo.

A partir da solução padrão cromo III de 1000 mg L<sup>-1</sup>, foram realizadas diluições com 200 mL de cultivo de microalgas e completado com água destilada até a concentrações de 100 mg L<sup>-1</sup>, 150 mg L<sup>-1</sup> e 200 mg L<sup>-1</sup>, o volume foi constante para todos os ensaios.

Após testes preliminares, o estudo foi desenvolvido com um volume inicial de 500 mL e transferido para o sistema fotobiorreator com temperatura ambiente, sendo que, alíquotas de 10 mL foram retiradas em intervalos de tempo de 2, 6, 24, 48 e 72 horas e então, transferidas para tubos de centrifugação. Essas amostras foram centrifugadas a 2000 rpm por 5 minutos e em seguida retirou-se o sobrenadante para análise em espectrometria UV/vis, os testes foram realizados em duplicatas.

#### 4.5 BIODSORÇÃO DO CROMO III PELA BIOMASSA SECA DA MICROALGA *Scenedesmus sp.*

O estudo iniciou-se com a extração da biomassa da microalga *Scenedesmus sp.*, a biomassa foi extraída após chegar a fase de crescimento estacionário da microalga, ou seja, ausência de crescimento da microalga.

As amostras do cultivo foram transferidas para tubos de centrifugação. A extração ocorreu pelo método de centrifugação por meio da centrífuga Excelsa II, modelo 206 BL com velocidade de 2000 RPM durante 5 minutos, o processo foi repetido por várias vezes até ter a quantidade de biomassa suficiente para os testes. A biomassa extraída foi secada em estufa à 60 °C durante 24 horas. Após esse processo, a biomassa (biossorvente) foi triturada no liquidificador e peneirada para que as partículas ficassem homogêneas para a realização dos ensaios, então, separou-se a quantidade de 0,2 g em frascos Erlenmeyers de 250 mL para o teste de biossorção.

A solução padrão de cromo III de 1000 mg L<sup>-1</sup> foi diluída para as concentrações de 100 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup>, 300 mg L<sup>-1</sup>, 400 mg L<sup>-1</sup> e 500 mg L<sup>-1</sup>. Em seguida transferiu-se 50 mL de cada concentração de cromo III para os frascos Erlenmeyer de 250 mL que continham o biossorvente. O pH foi ajustado em 5,0 de acordo com Khoubestani et al. (2014), onde comprovam por meio de seus estudos uma eficiente adsorção na faixa de pH 4 a 6. As amostras foram colocadas em agitação na mesa agitadora TE-140 durante o período de 48 horas.

Alíquotas de 8 mL foram retiradas nos tempos 0h, 24h e 48h e centrifugadas com velocidade de 2000 RPM por 5 minutos, nos sobrenadantes foram adicionados EDTA em excesso (cerca de 100 mg) e colocado em banho-maria a 90 °C por 5 minutos para complexação do cromo III. A complexação do cromo se dá pelo aparecimento de uma cor violeta na solução. Após o arrefecimento das amostras realizou-se a leitura da absorbância no miniature spectrometer VIS/NIR Flame.

#### 4.6 BIODSORÇÃO DO CROMO VI PELA MICROALGA VIVA *Scenedesmus sp.*

As microalgas do gênero *Scenedesmus sp.* que estão descritas no item 4.1 foram cultivadas até a densidade celular de 7,1 x 10<sup>6</sup> células mL<sup>-1</sup>. Em seguida

essas microalgas foram tratadas com a solução do metal cromo VI, que por sua vez, foi preparada de acordo com o que está descrito no item 4.2 até a concentração desejada para o estudo.

A partir da solução padrão de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de cromo VI foram realizadas as diluições com cerca de 200 mL de cultivo da microalga de densidade celular de  $7,1 \times 10^6$  células  $\text{ml}^{-1}$  e completado com água destilada atingindo as concentrações de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , o foi volume constante para todos os ensaios.

Esse tratamento foi desenvolvido com um volume inicial de 500 mL e transferido para o sistema fotobiorreator com temperatura ambiente, sendo que, alíquotas de 10 mL foram retiradas em intervalos de tempo de 2 h, 6 h, 24 h, 48 h, 72 h e 144 h e transferidas para tubos de centrifugação. Essas amostras foram centrifugadas a 2000 rpm por 5 minutos e em seguida retirou-se o sobrenadante para análise em espectrometria UV/vis, os testes foram realizados em triplicatas.

#### 4.7 BIOSORÇÃO DO CROMO VI PELA BIOMASSA SECA DA MICROALGA *Scenedesmus sp*

O bioissorvente utilizado para a realização deste estudo foi extraído de acordo com o que está descrito no item 4.5.

A solução padrão de cromo VI de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  utilizada nos tratamentos foi diluída em concentrações de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $25 \text{ mg L}^{-1}$  e  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Em seguida transferiu-se 50 mL de cada concentração de cromo VI para os frascos Erlenmeyer de 250 mL que continham 0,2g de bioissorvente. O pH foi ajustado em 2,0 de acordo com Pradhan et al (2018) onde eles demonstram uma eficiente adsorção na faixa de pH 1 a 3. Em seguida as amostras foram colocadas em agitação na mesa agitadora por um período de 72 horas.

Alíquotas de 8 mL foram retiradas nos tempos 0 h , 24 h, 48 h e 72 h e centrifugadas com velocidade de 2000 rpm por 5 minutos, então foram adicionados 0,4 mL de difenilcarbazida e deixado em repouso por 5 minutos para complexação do cromo VI, em seguida realizou-se a leitura da absorbância no VIS/NIR.

Os valores de porcentagem de remoção do cromo (R,%) foram calculados pela seguinte equação (9):

Eq. (9)

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_f) \cdot 100}{C_0}$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial,  $C_f$  é a concentração final (INDHUMATHI et al, 2014)

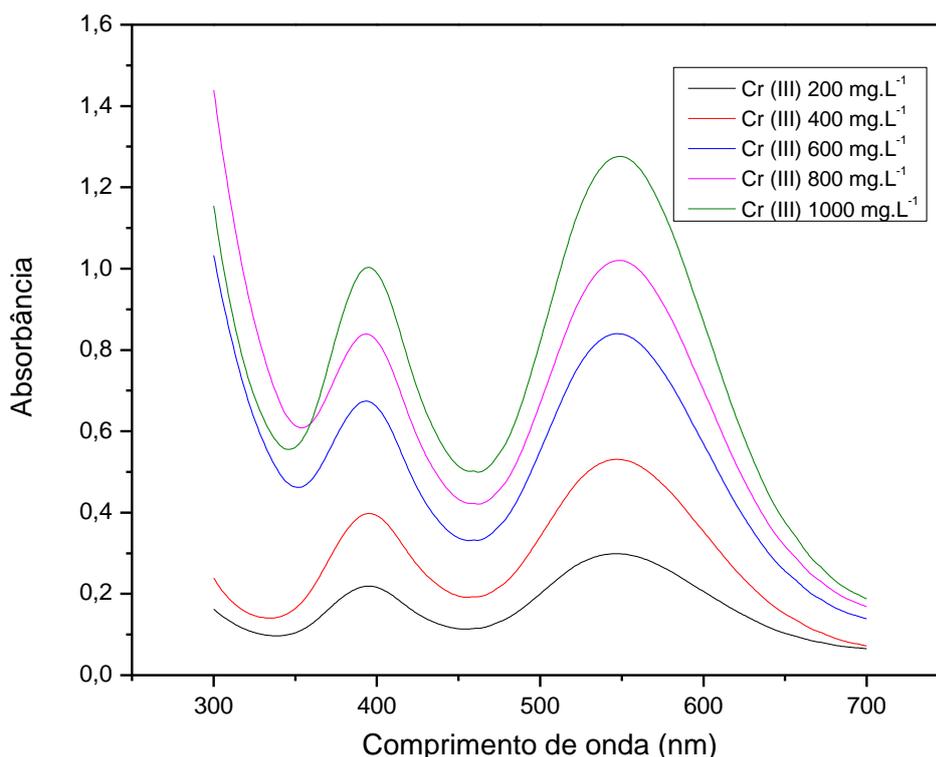
## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 5.1 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DO CROMO III E CROMO VI

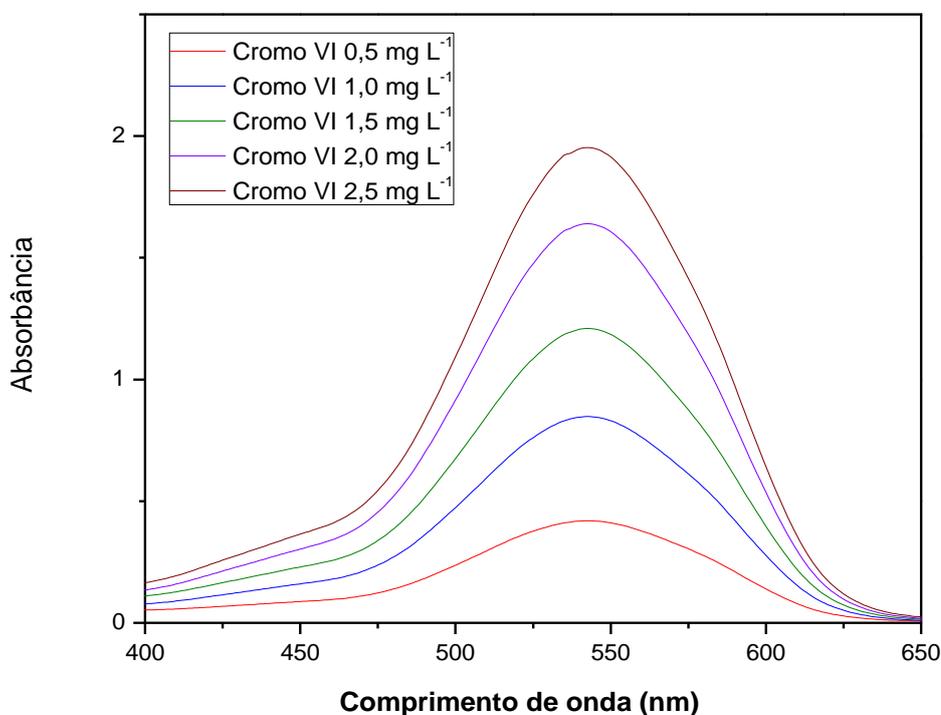
A partir da análise de espectro de absorção ao longo da faixa de (200 – 800 nm) pode-se determinar os comprimentos de onda de máxima absorção para o cromo III e VI. A Figura 04 e 05 apresentam os espectros UV-Vis do cromo III e VI, respectivamente.

**Figura 04.** Gráfico com os espectros de absorção para o complexo entre EDTA e o Cromo III em diferentes concentrações.



Na figura 04 observamos os espectros de absorção para 5 concentrações distintas do Cromo III, podendo ser observado que com o aumento da concentração o máximo de absorção se encontra entre 547nm a 549 nm. Sendo essa faixa ideal para análise com essa a metodologia de complexação do cromo (III) e EDTA.

**Figura 05.** Gráfico com os espectros de absorção para o complexo entre 1,5 difenilcarbazida e o Cromo VI em diferentes concentrações.

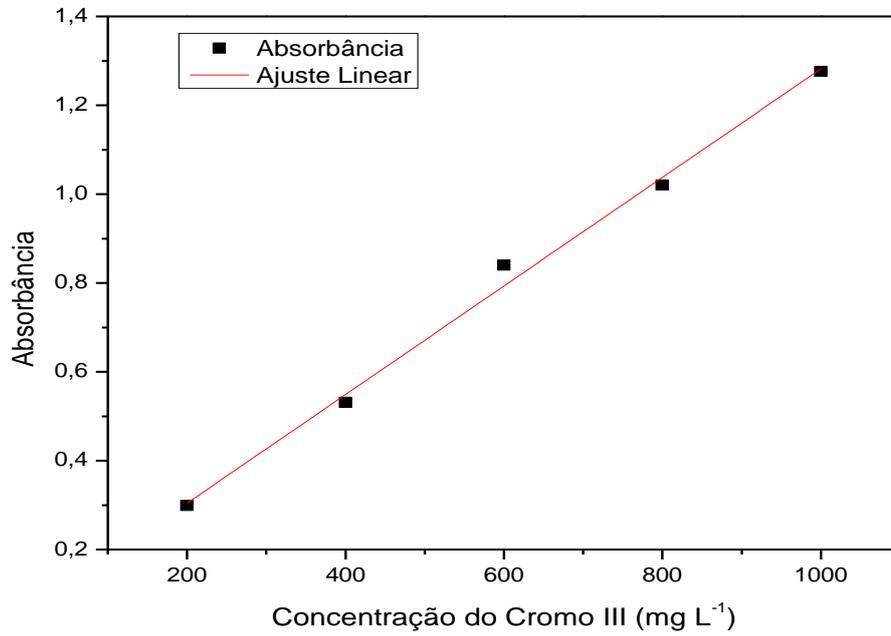


Para a quantificação do cromo VI também foram estudadas cinco concentrações distintas, sendo observado que mesmo com a variação da concentração, o máximo de absorção esteve entre 542 nm a 543 nm dentro da banda estudada, sendo a faixa ótima de absorção para a quantificação do cromo (VI) com a metodologia de 1,5 difenilcarbazida.

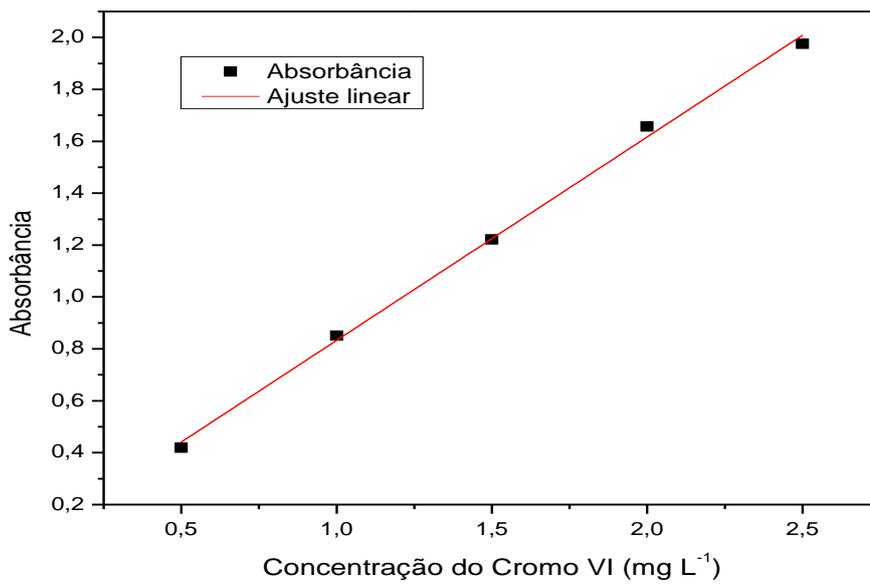
## 5.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O CROMO III e VI

Uma vez determinado os comprimentos de onda de máxima absorção para diferentes concentrações de cromo III e VI, realizou-se a curva de calibração. A Figura 06 e 07 apresentam as curvas de calibração para o cromo III e VI, respectivamente.

**Figura 06.** Curva de calibração para o Cromo III, complexada com EDTA



**Figura 07.** Curva de calibração para o Cromo VI, complexada com 1,5 difenilcabazida.

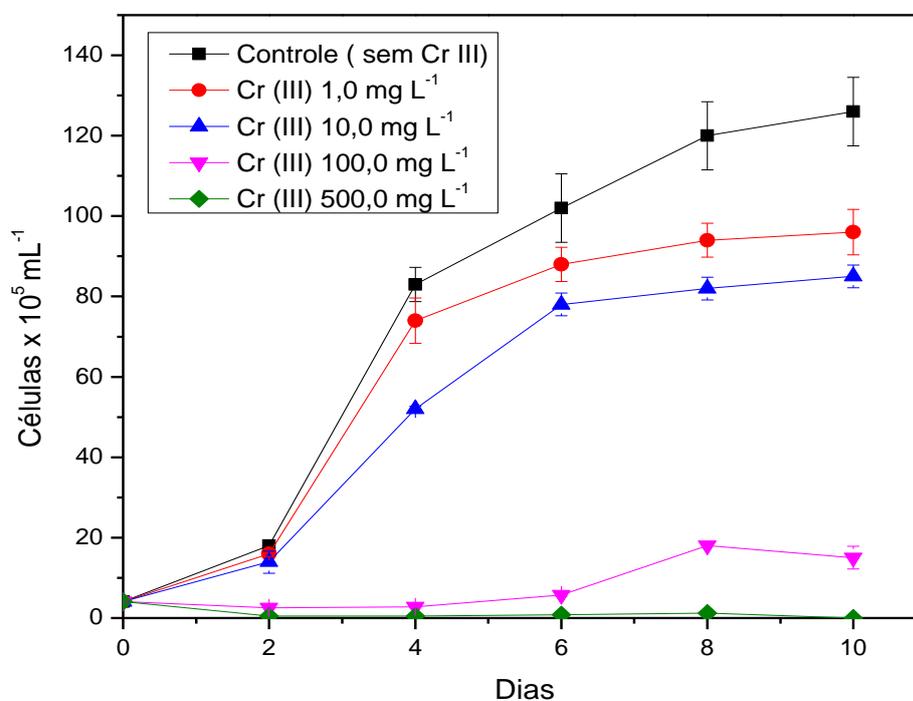


A absorção superior a 1 pode levar a erros na determinação da concentração mas como observado na Figura 06 não se afasta da lei de Beer, mas na Figura 07 o ponto com absorção 2 o afastamento é maior, assim, o ajuste da reta foi realizado com cinco pontos. As duas curvas apresentaram uma boa linearidade da absorbância em relação à concentração, e a margem do erro foi pequena considerando os ajustes dos modelos lineares, obtendo coeficientes de determinação ( $r^2$ ) de 0,99367 para o cromo III e de 0,99692 para o cromo VI. O coeficiente angular para o cromo VI foi de  $0,784 \pm 0,022$  e para o cromo III 0,001.

### 5.3 EFEITO DO CROMO III NO CRESCIMENTO DA MICROALGA *Scenedesmus sp.*

O crescimento de *Scenedesmus sp.* em diferentes concentrações de soluções de teste é apresentada na Figura 08.

**Figura 08.** Curva de crescimento da microalga *Scenedesmus sp.* na presença e ausência de Cromo III.



A densidade celular da microalga partiu de uma densidade celular de  $4,1 \times 10^5$  células  $\text{mL}^{-1}$  para todos os ensaios. O maior crescimento celular que observou-se foi de  $126 \times 10^5$  células  $\text{mL}^{-1}$  no controle e de  $96 \times 10^5$  células  $\text{mL}^{-1}$  com concentração de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  do cromo III no 10º dia, enquanto que o menor crescimento foi observado no tratamento com concentração de  $500,0 \text{ mg L}^{-1}$  com  $0,5 \times 10^5$  células  $\text{mL}^{-1}$ . O rápido crescimento de microalgas foi observado nas amostras com  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  no 4º dia. No entanto, após o 6º dia de crescimento a curva começou a estabilizar. Os testes foram realizados em duplicatas.

Foi aplicado o teste t de student para os valores de densidade celular do controle em relação aos tratamentos com o cromo III obtidos ao final do décimo dia de experimento. Comparando o *p* – valor (5,3%) obtido entre o controle e o tratamento com  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de cromo III, pode-se dizer que não são diferentes estatisticamente para um intervalo de confiança de 95%. Para as demais concentrações são consideradas diferentes estatisticamente por apresentarem p-valor de 2,3%, 0,3% e 0,2%, respectivamente para as concentrações de  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $100,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $500,0 \text{ mg L}^{-1}$  do cromo III em relação ao controle.

Em relação à inibição do crescimento algal, nota-se que quanto maior a concentração do Cr III, maior a porcentagem de inibição, isso pode ser explicado pela curva de crescimento da microalga apresentado na figura 08. A inibição do crescimento das amostras com concentração de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  foi de 23,81% e 32,54%, respectivamente, ao final de 10 dias de tratamento, e para as concentrações de  $100,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $500,0 \text{ mg L}^{-1}$  a inibição de crescimento ficou entre 88,1% e 100%, respectivamente. Utilizando os 4 menores valores de Cromo III e ajustando estes para uma reta (aplicando o ln do número de células) a concentração teórica para inibição total do crescimento algal seria próximo de  $275,0 \text{ mg.L}^{-1}$ .

O resultado apresentado principalmente pelo tratamento com  $500,0 \text{ mg L}^{-1}$  de cromo III pode ser comparado ao estudo de Vignati et al. (2010), onde as microalgas foram submetidas as diferentes concentrações de Cr III e Cr VI, na qual a forma trivalente mostrou-se mais tóxica do que a forma hexavalente.

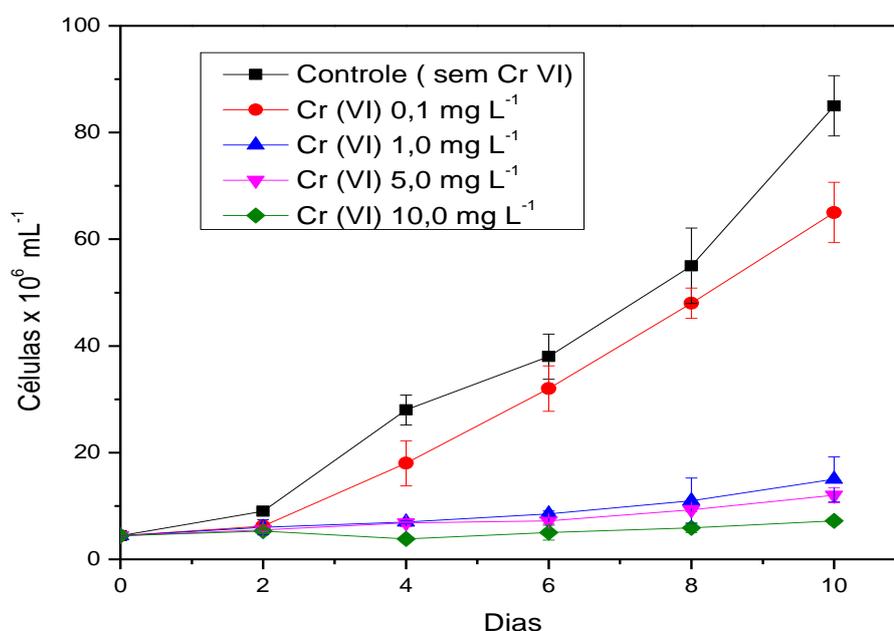
De acordo com Costa et al. (2008), o efeito dos metais nas microalgas pode ser observado através de alterações no crescimento populacional, ocorrendo a inibição da fotossíntese por causa de danos estruturais nos pigmentos que captam a luminosidade.

#### 5.4 EFEITO DO CROMO VI NO CRESCIMENTO DA MICROALGA *Scenedesmus* sp.

Os testes foram realizados em triplicatas, e na figura 09 estão expostos os resultados de cada tratamento e em cada intervalo de tempo. Todas as amostras partiram no tempo 0 hora com a mesma densidade celular, que foi de  $4,4 \times 10^6$  células  $\text{mL}^{-1}$ .

Observou-se no controle um aumento exponencial da densidade celular no decorrer dos 10 dias de tratamento, chegando ao décimo dia com  $85 \times 10^6$  células  $\text{mL}^{-1}$ , o tratamento com  $0,1 \text{ mg/L}^{-1}$  de cromo VI obteve  $65 \times 10^6$  células  $\text{mL}^{-1}$ , bem próximo a curva de crescimento do controle. Para o tratamento com a concentração de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  ao fim do décimo dia a densidade celular foi de  $15 \times 10^6$  células  $\text{mL}^{-1}$ , sendo menor ainda nas concentrações de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , com a densidade celular, respectivamente, de  $12 \times 10^6$  células  $\text{mL}^{-1}$  e  $7,2 \times 10^6$  células  $\text{mL}^{-1}$ .

**Figura 09.** Curva de crescimento da microalga *Scenedesmus* sp na presença e ausência de Cromo VI.



Foi aplicado o teste T de student para os valores de densidade celular do controle em relação as concentrações de cromo VI obtidos ao final do décimo dia de tratamento. Comparando o *p* – *valor* (7,1%) obtido entre o controle e o tratamento com 0,1 mg L<sup>-1</sup> de cromo VI, pode-se dizer que não são diferentes estatisticamente considerando um intervalo de confiança de 95%. Para as demais concentrações são consideradas diferentes estatisticamente por apresentarem p-valor de 0,5%, 0,3% e 0,3%, respectivamente para as concentrações de 1,0 mg L<sup>-1</sup>, 5,0 mg L<sup>-1</sup> e 10,0 mg L<sup>-1</sup> do cromo VI em relação ao controle.

Em relação à inibição de crescimento, no tratamento com 0,1 mg L<sup>-1</sup> do metal resultou em 23,53% de inibição, 0,1 mg L<sup>-1</sup> é a concentração máxima permitida pelo CONAMA para descartes em corpos receptores do cromo VI, para as demais concentrações passou dos 80% de inibição, chegando a 91,53% para o teste com 10 mg L<sup>-1</sup> de cromo VI. A determinação da concentração para inibição total do crescimento, segundo o tratamento semelhante ao Cromo III, foi em torno de 18 mg L<sup>-1</sup>. Indicando que o Cromo VI é cerca de 15,3 vezes mais tóxico ao crescimento da microalga. Pode-se dizer que a microalga pode ser utilizada na remoção de concentrações mais baixas do cromo, como as concentrações próximas as máximas permitidas pelo CONAMA.

Com esses dados percebe-se o efeito inibitório que determinadas concentrações do metal cromo VI pode causar na microalga *Scenedesmus sp.*, inibindo o crescimento celular. Segundo Panda et al. (2005) dependendo da concentração do metal, as formas de cromo são tóxicas às microalgas, resultando na inibição da reprodução, degradação dos pigmentos e alteração no balanço de nutrientes.

## 5.5 ESTUDO DE ADSORÇÃO DO CROMO III PELA MICROALGA *Scenedesmus sp.*

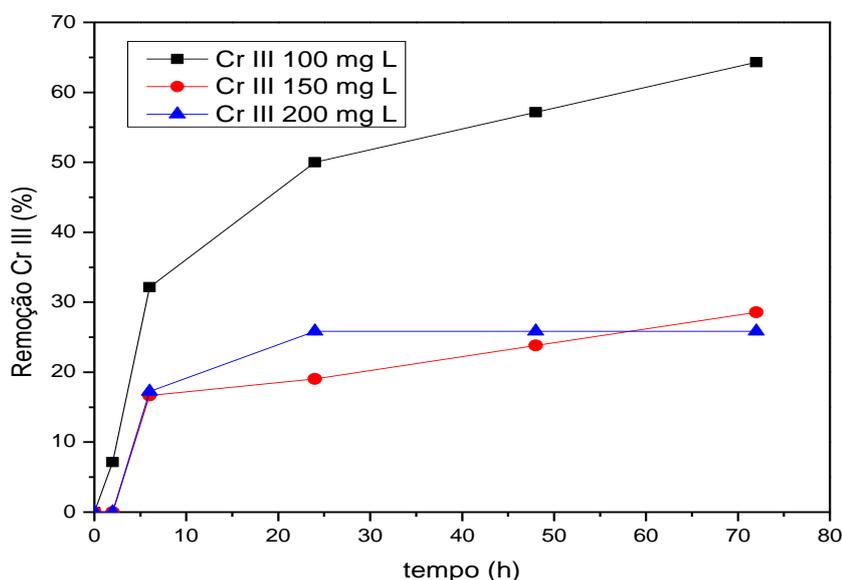
Os experimentos foram conduzidos em bateladas, e então foram analisadas a cinética de adsorção do cromo III, a capacidade de remoção do cromo III pela biomassa seca e as isotermas de adsorção pela microalga *Scenedesmus sp.*

### 5.5.1 Cinética de adsorção do Cromo III pela microalga viva *Scenedesmus sp.*

Foi realizado um estudo cinético para determinar o tempo para a remoção do cromo III pela microalga viva *Scenedesmus sp*, as concentrações utilizadas foram de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $150 \text{ mg L}^{-1}$  e  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . A microalga apresentou uma densidade celular de  $5,9 \times 10^6 \text{ células mL}^{-1}$ . O estudo foi desenvolvido por um período de 72 horas, os dados estão expostos na figura 10.

No processo de remoção do cromo III pelo método de biossorção da microalga viva existem vários fatores que podem influenciar na adsorção do metal, tais como: tempo de contato entre a biomassa e o cromo, a concentração do cromo e a quantidade de biomassa (densidade celular).

**Figura 10.** Capacidade de remoção (%) do cromo III pela microalga viva *Scenedesmus sp* em relação ao tempo (h).



De acordo com a quantidade de concentração do cromo III utilizada no processo de biossorção, a porcentagem de remoção máxima do cromo III variou de 25,85% para o tratamento de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de cromo III, 28,57% para  $150 \text{ mg L}^{-1}$  e 64,29% para  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , remoção máxima aconteceu em 24 horas de tratamento

para a concentração de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , após esse tempo ocorreu uma estabilização na concentração do cromo. Este valor é considerado satisfatório quando comparado com outros biossorventes como o bagaço de cana, que teve uma estabilização na concentração do cromo a partir de 24h (SANTOS et al., 2012).

Para as concentrações de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e  $150 \text{ mg L}^{-1}$ , a capacidade máxima de remoção ocorreu com 72 horas de tratamento, são valores consideráveis por se tratar de um estudo realizado com a microalga viva, pois existe um metabolismo celular em torno deste processo.

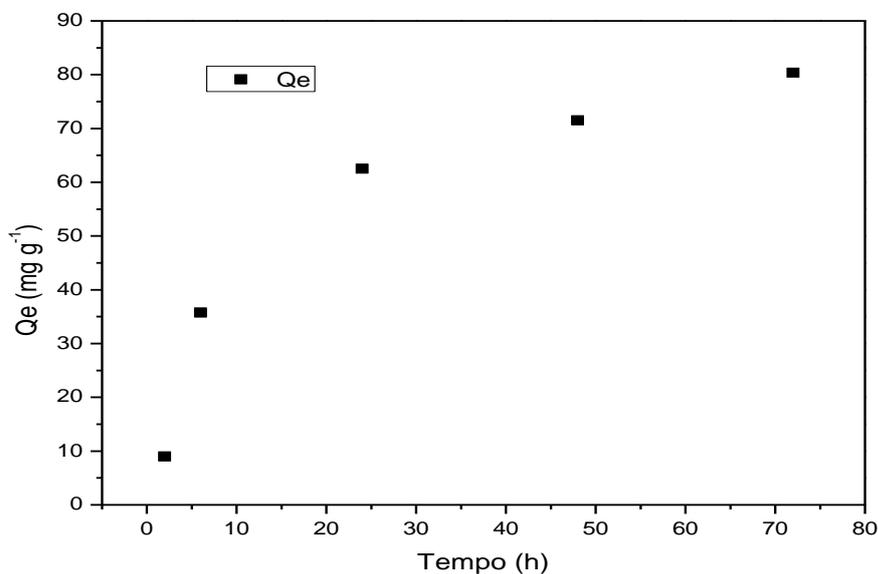
Os resultados mostram que as concentrações de Cr III podem influenciar na capacidade de remoção do metal cromo pela microalga viva, quanto maior for a concentração do cromo III, menor a porcentagem de remoção do metal. De acordo com os índices máximos de remoção atingidos para cada concentração, pode-se dizer que a capacidade de remoção do Cr III com a concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  é visualmente diferente das concentrações de  $150 \text{ mg L}^{-1}$  e  $200 \text{ mg L}^{-1}$  apresentando a remoção do metal praticamente três vezes maior do que as outras duas concentrações.

Esses resultados podem ser visualizados por meio do anexo A onde estão expostos os espectros de absorvância da concentração inicial e após o tempo de 72 horas para o tratamento com  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de cromo III.

A capacidade de acumulação do metal cromo pela microalga viva pode ser influenciada por diversos fatores, como o grau de toxicidade, o metabolismo celular da microalga, as características morfológicas e crescimento celular, alterando o comportamento de adsorção em cada concentração. (STEVENSON Et al., 1996).

Com esses dados pode-se relacionar qual o tempo necessário para que o cromo III entre em equilíbrio a partir da bioadsorção da microalga viva *Scenedesmus sp.* Essa relação está evidenciada na figura 11.

**Figura 11.** Gráfico da quantidade de cromo III adsorvido por massa de adsorvente ( $Q_e$ ) em relação ao tempo (h).



Na figura 11 pode-se dizer que a partir de 72 horas de biossorção o metal cromo III começa a entrar em equilíbrio, sendo um tempo ótimo para o estudo. A partir dos resultados obtidos nos testes cinéticos de adsorção do cromo III, estão expostos na tabela 01 os parâmetros de ajuste não linear obtidos para a cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

**Tabela 01.** Parâmetros obtidos para a cinética de adsorção e isothermas de adsorção do Cromo III pela biomassa da microalga *Scenedesmus sp* para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens.

Cinética	$Q_e$ experimental ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$Q_e$ calculado ( $\text{mg g}^{-1}$ )	K	$R^2$
Pseudo 1º ordem	80,37	69,10	$0,0457 \text{ h}^{-1}$	0,9581
Pseudo 2º ordem		90,09	$8,83 \times 10^{-6} \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$	0,9965

Os valores encontrados na tabela 01 são melhores representados pela cinética de pseudo-segunda-ordem, devido ao fato de obter um valor do coeficiente

linear ( $r^2$ ) de 0,9965, e para a cinética de pseudo-primeira-ordem o valor de  $r^2$  de 0,9581. No período do estudo não ocorreu a estabilização, no entanto o  $Q_e$  tenderá próximo ao  $90,09 \text{ mg g}^{-1}$ . O mecanismo indicou que a velocidade de adsorção dos metais pelo adsorvente foi dependente da concentração dos íons no adsorvente e a concentração destes adsorvidos no equilíbrio (SPINELLI Et al., 2005).

### 5.5.2 Estudo de biossorção do cromo III pela biomassa seca da microalga *Scenedesmus sp*

Nesse estudo o biossorvente utilizado é a biomassa seca da microalga *Scenedesmus sp*. Avaliou-se a interferência de cinco concentrações do Cr III na capacidade de remoção pela microalga em estudo.

Na figura 12 está ilustrado a capacidade de remoção do cromo III pela biomassa seca da microalga *Scenedesmus sp*.

O estudo desenvolveu-se por um período de 48 horas, onde se observou uma adsorção acentuada. Os resultados obtidos com 24 horas de estudo foram de 99 % de remoção para a concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , esse resultado é bastante similar ao encontrado nos estudos de Khoubestan et al. (2014), que para a mesma concentração do cromo III obtiveram uma eficiência de remoção de 100% no período de 24 horas.

Para as concentrações de  $400 \text{ mg L}^{-1}$  e  $500 \text{ mg L}^{-1}$  do cromo III, a eficiência de remoção variou entre 58,57% a 68,97% como pode ser observado na figura 12. No trabalho realizado por Rocker et al. (2014), os índices de remoção do cromo III utilizando a macrófita aquática *Salvinia molesta* foi acima dos 50% em concentrações que variaram de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  a  $500 \text{ mg L}^{-1}$ .

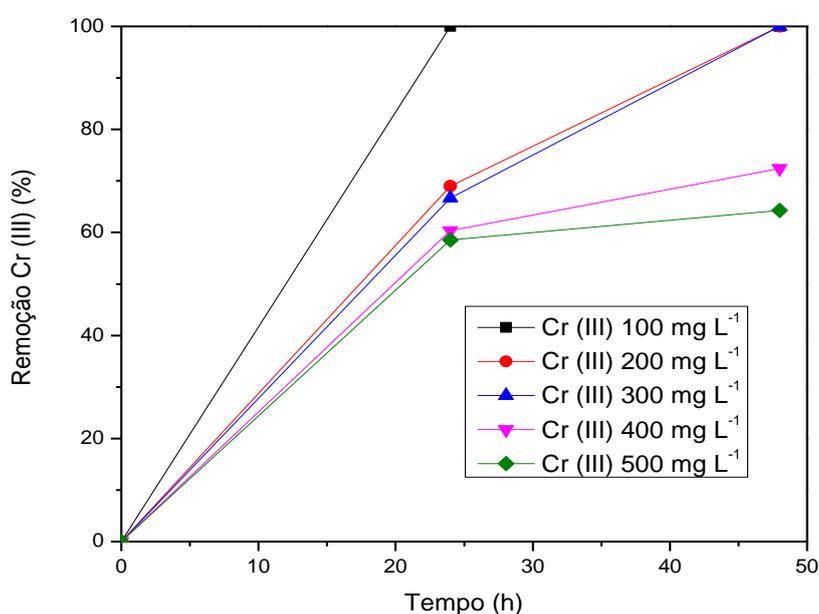
Com 48 horas de biossorção, ambas as concentrações de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  e  $300 \text{ mg L}^{-1}$  atingiram uma remoção de 99%. Para as concentrações de  $400 \text{ mg L}^{-1}$  e  $500 \text{ mg L}^{-1}$  ocorreu um percentual de remoção de 72,41% e 64,29%, respectivamente.

Pode-se dizer que neste estudo o tempo de contato do metal com a microalga teve influência na capacidade de remoção, quanto maior tempo ficar exposto o cromo no biossorvente, maior a remoção do mesmo, e que as concentrações do

cromo III podem interferir na adsorção da biomassa seca, ou seja quanto menor for a concentração do cromo, maior a capacidade de remoção.

Um estudo realizado por Souza et al. (2012), onde utilizam resíduos de laranja para adsorver o metal cromo III, observaram que com a casca da laranja obteve-se uma remoção de 14 % para a concentração de  $700 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Figura 12.** Remoção do cromo III (%) pela biomassa seca da microalga *Scenedesmus sp* em relação ao tempo (h)



Com base nos resultados apresentados são ajustados alguns modelos de isotermas de adsorção a seguir.

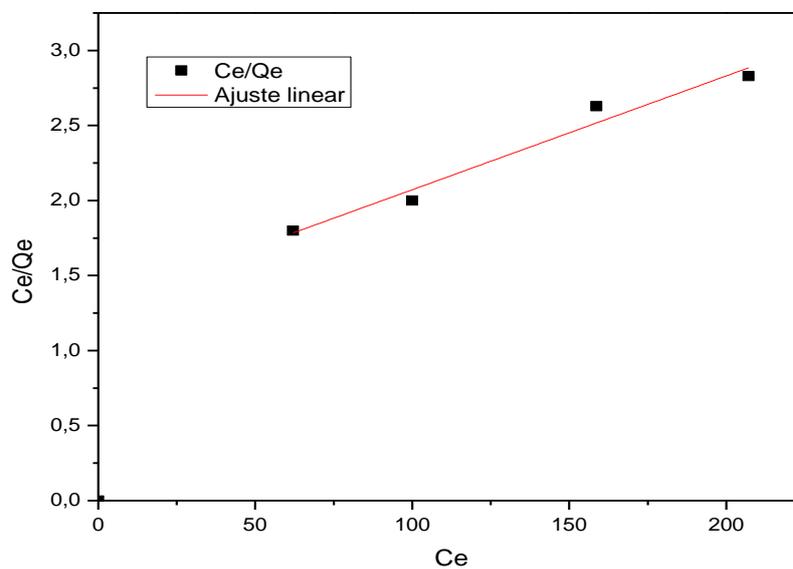
### 5.5.3 Modelos de Isotermas de adsorção do Cromo III

A isoterma de adsorção correlaciona-se com o consumo do metal, neste caso o cromo III pela massa (g) do bioissorvente. É definido por diferentes parâmetros, tais como concentração inicial do adsorvato na solução, quantia de bioissorvente, as capacidades de adsorção e a competição entre os solutos (PRADHAN et al., 2018).

A isoterma de adsorção de Langmuir descreve uma bioissorção em monocamada de diferentes metais pelo bioissorvente (PRADHAN et al., 2018). A

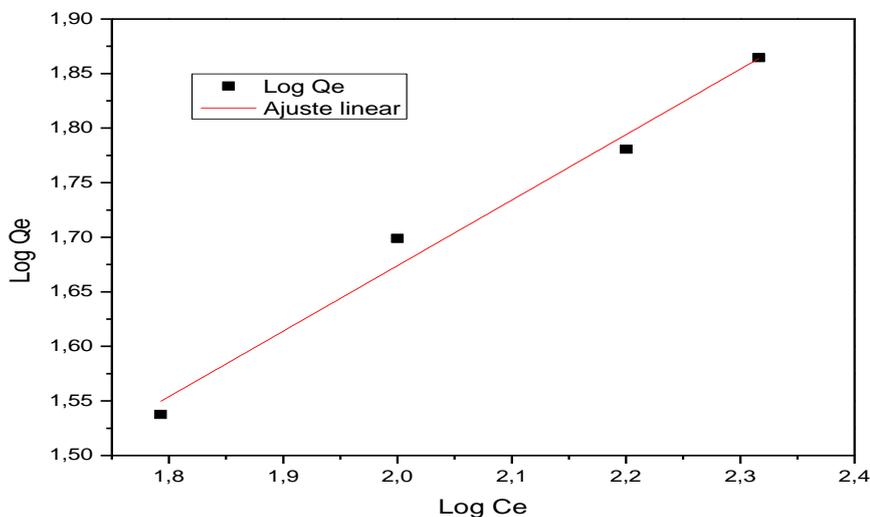
partir dos resultados obtidos experimentalmente foi calculada a quantidade do metal adsorvido por grama de biossorvente. Na figura 13 é apresentado um gráfico de  $C_e/Q_e$  em relação a  $C_e$ , segundo o gráfico os valores obtidos possuem um ajuste linear menor do que o modelo de Freundlich, indicando que o modelo de Langmuir não é o mais adequado aos valores obtidos.

**Figura 13.** Modelo de Isotermas de Langmuir obtido pela equação de  $C_e \times C_e/Q_e$  para adsorção do cromo III.



Em relação ao ajuste linear para o modelo de Langmuir o ( $r^2$ ) obtido foi de 0,9565. A isoterma de adsorção de Freundlich descreve a distribuição de metais no sistema de bicamadas de sólidos e líquidos no ponto de saturação (PRADHAN et al., 2018). Na figura 14 estão expostos o equilíbrio de adsorção e o ajuste linear do modelo de Freundlich.

**Figura 14.** Modelo de Isotermas de Freundlich obtido pela equação  $\text{Log } C_e \times \text{Log } Q_e$  para adsorção do cromo VI.



Como pode-se verificar na tabela 02 o valor de coeficiente de determinação linear ( $r^2$ ) obtido pelo modelo linear de Freundlich para a remoção do cromo III pela microalga *Scenedesmus* sp. foi de 0,9754.

A aplicação dos modelos de adsorção demonstram que o modelo de Freundlich obteve um melhor ajuste do que o modelo de Langmuir. O modelo empírico de Freundlich se justapõe a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (NASCIMENTO et al., 2014).

**Tabela 02.** Parâmetros das Isotermas de adsorção para a remoção do Cr III pela microalga *Scenedesmus* sp.

Isotermas de Adsorção	$Q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$
Langmuir	131,58	0,9565
	$K_F$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$
Freundlich	2,97	0,9754

#### 5.5.4 Estudo comparativo de bioadsorção do cromo III entre biomassa viva e a biomassa seca da microalga *Scenedesmus sp.*

O estudo foi realizado para comparar o processo de adsorção do cromo III entre a biomassa viva e a biomassa seca da microalga *Scenedesmus sp.*

A concentração do cromo III e o tempo de contato foram os mesmos para os dois tratamentos, conforme é apresentado na tabela 03. A densidade celular da microalga viva para o estudo foi de  $5,9 \times 10^6$  células mL<sup>-1</sup>, o que equivale a 400,0 mg de biomassa seca. A quantidade de biomassa seca utilizada para o teste foi de 200,0 mg.

Percebe-se que a massa do bioadsorvente para ambos os tratamentos não são as mesmas, a biomassa seca é metade da biomassa viva, teoricamente a porcentagem de remoção teria que ser a metade. Pode-se observar na tabela 03 que a porcentagem de remoção do cromo III pela biomassa seca foi praticamente três vezes maior em relação à microalga viva.

**Tabela 03.** Comparação da porcentagem de remoção do cromo III entre a biomassa viva e a biomassa seca da microalga *Scenedesmus sp.*

BIOSSORVENTE	Abs <sub>0</sub>	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Abs <sub>24h</sub>	C <sub>24h</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção Cr III (%)
BIOMASSA VIVA	0,29	200	0,21	151,724	25,86
BIOMASSA SECA	0,29	200	0,09	62,069	68,97

A partir dessa análise e de calcular a quantidade de cromo III adsorvido por massa de adsorvente (Q<sub>e</sub>) pela equação 9, obteve-se para a biomassa viva um Q<sub>e</sub> de 68,97 mg g<sup>-1</sup> e para a biomassa seca encontrou-se um Q<sub>e</sub> de 34,48 mg g<sup>-1</sup>.

$$Q_e = (C_i - C_e) V/W \quad \text{Eq. (10)}$$

onde C<sub>i</sub> = concentração inicial do cromo III (mg L<sup>-1</sup>), C<sub>e</sub> = concentração em equilíbrio do cromo III (mg L<sup>-1</sup>), V = volume da solução utilizada (L) e W = massa do bioadsorvente (g).

Após aplicar o teste T de student para comparar a quantidade adsorvida por grama de massa de bioadsorvente entre a biomassa viva e a biomassa seca e obter o

$p$  – valor de 5,7%, considerando o intervalo de confiança de 95% pode-se dizer que não são estatisticamente diferentes.

Esses dados demonstram que não há diferença estatística entre a biomassa viva em relação à biomassa seca. Apesar de estudos mostrarem a eficiência de adsorção pela biomassa seca, a biomassa viva mostra-se também um bom bioissorvente, pode ser devido ao fato de que quando ocorre a bioissorção pela microalga viva, além de ocorrer a adsorção nas paredes das células, acontece também absorção pelo transporte do metal pela membrana celular.

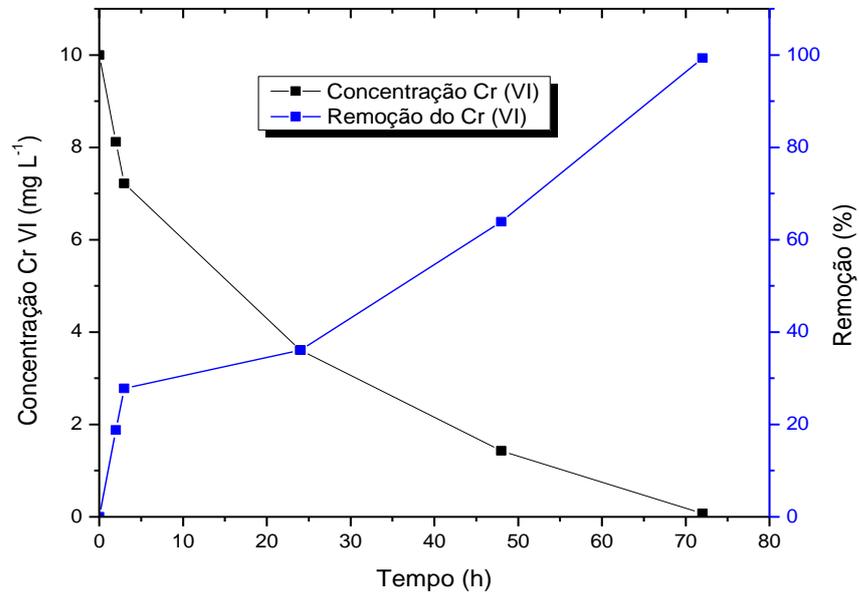
## 5.6 ESTUDO DE ADSORÇÃO DO CROMO VI PELA MICROALGA *Scenedesmus sp.*

Foram realizados estudos de adsorção do cromo VI em virtude de algumas variáveis, como concentração inicial do metal, bioissorvente (vivo e morto) e em relação a cinética de adsorção.

### 5.6.1 Cinética de adsorção do Cromo VI

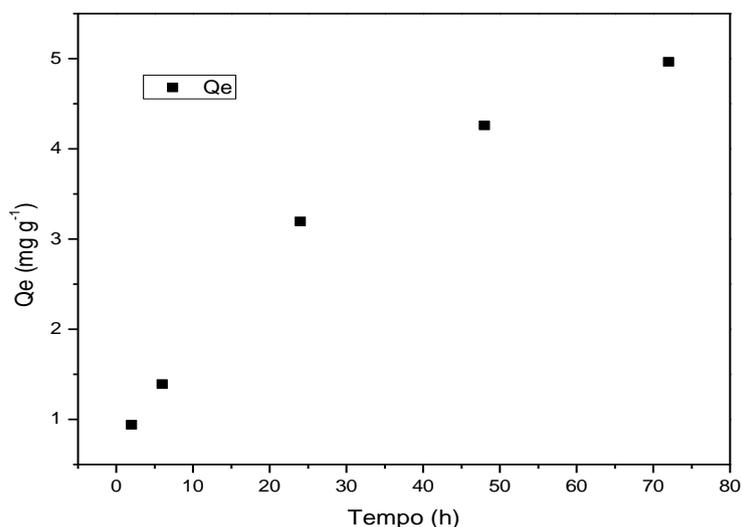
Os resultados obtidos estão apresentados na figura 15. O estudo cinético do processo de remoção de cromo VI pela biomassa seca de *Scenedesmus sp* foi realizado com o propósito de verificar o tempo para saturação do bioissorvente até o sistema atingir o equilíbrio ou a remoção total do metal. Observou-se que após 72 horas de estudo houve praticamente 100% de remoção do Cr VI, obtendo um  $Q_e$  de 4,965 mg g<sup>-1</sup>.

**Figura 15.** Cinética de adsorção do cromo VI ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) pela biomassa da microalga *Scenedesmus sp.*



Com esses dados pode-se relacionar qual o tempo necessário para que a concentração do cromo VI entre em equilíbrio a partir da biossorção da biomassa seca da microalga *Scenedesmus sp.* Essa relação está ilustrada na figura 16.

**Figura 16.** Gráfico da quantidade de cromo VI adsorvido por massa de adsorvente ( $Q_e$ ) em relação ao tempo (h).



A partir dos resultados obtidos nos testes cinéticos de adsorção do cromo VI, estão expostos na tabela 04 os parâmetros de ajuste não linear obtidos para a cinética de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda ordem.

**Tabela 04.** Parâmetros não lineares obtidos para cinética de adsorção do Cromo VI pela biomassa da microalga *Scenedesmus sp* para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens.

Cinética	$Q_e$ experimental ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$Q_e$ calculado ( $\text{mg g}^{-1}$ )	K	$R^2$
Pseudo-primeira- ordem	4,965	4,606	$0,0393 \text{ h}^{-1}$	0,9963
Pseudo- segunda- ordem		5,928	$3,55 \times 10^{-7} \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$	0,9798

A quantidade de cromo VI adsorvida por grama de biossorvente no equilíbrio calculada pelo ajuste às duas cinéticas foi próximo ao valor obtido experimentalmente, 4,606 e 5,928  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, respectivamente, versus 4,965  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  obtido experimentalmente.

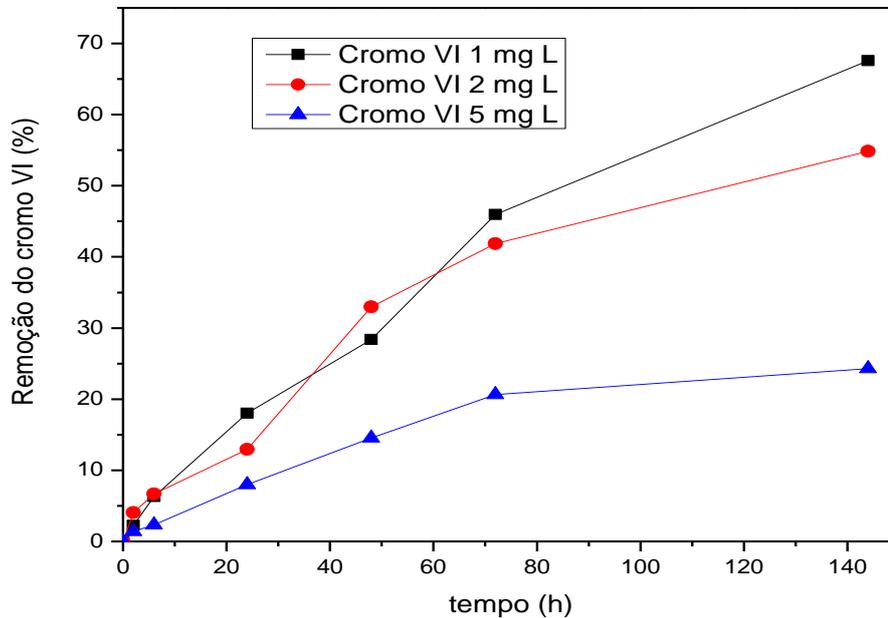
A cinética que mais se aproximou dos dados obtidos experimentalmente foi a de pseudo-primeira-ordem com o coeficiente linear  $r^2 = 0,9963$ , enquanto que o ajuste para a cinética de pseudo-segunda-ordem foi de  $r^2 = 0,9798$ , indicando que ambos os ajustes são adequados, entretanto, o de primeira ordem tem um melhor ajuste, pois ocorre quando um reagente está em excesso. Em estudos cinéticos de reações de ordem superiores a zero utiliza-se frequentemente condições nas quais as reações exibem um comportamento cinético “aparentemente”, chamado de pseudo ordem."

#### 5.6.2 Remoção do cromo VI pela microalga viva *Scenedesmus sp.*

Foi realizado um estudo para determinar a capacidade de remoção do cromo VI pela microalga viva. As microalgas do gênero *Scenedesmus sp* foram cultivadas até uma densidade celular de  $7,1 \times 10^6$  células  $\text{mL}^{-1}$ . Foi estabelecido a concentração de cromo VI de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  para o tratamento 1 (T1),  $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$  para o tratamento 2 (T2) e  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  para o tratamento 3 (T3).

Na figura 17 são elucidados os resultados da capacidade de remoção do metal cromo VI pela microalga *Scenedesmus sp.viva*:

**Figura 17.** Capacidade de remoção (%) do cromo VI em relação ao tempo (h) pela microalga viva *Scenedesmus sp.*



Em relação à capacidade de remoção no tempo 2 horas, verificou-se no T1 que houve uma remoção do cromo VI de 2,25 %, o T2 a remoção foi de 1,41% e o T3 de 4,07%. Com 24 horas de estudo no T1 a remoção foi de 18,02 %, no T2 a remoção foi de 12,96 % e no T3 obteve uma remoção de 7,98 %. Ao final do estudo no tempo 144 horas a eficiência de remoção do cromo (VI) para o T1 foi de 67,57%, para o T2 a eficiência de remoção foi de 54,85% e T3 foi de 24,29%.

Nota-se que quanto maior a concentração, menor é a remoção quando o estudo é realizado com microalgas vivas, pois Panda et al. (2005) diz que a bioacumulação do cromo pode influenciar em muitos processos fisiológicos e bioquímicos, e em muitas espécies de microalgas os pigmentos fotossintéticos são afetados pelo metal.

Por mais que as concentrações do cromo III no estudo realizado no item 5.2 sejam diferentes ao do cromo VI, percebe-se que nos dois estudos pode existir uma influência das concentrações do metal na eficiência de remoção pela microalga viva *Scenedesmus sp.*

As concentrações máximas de remoção do cromo VI que variaram entre os tratamentos foi de 0,68 mg L<sup>-1</sup> para o T1, de 1,27 mg L<sup>-1</sup> para o T2 e 1,13 mg L<sup>-1</sup> para o T3. Foram utilizadas tais concentrações devido à inibição do crescimento celular em concentrações maiores como relatadas no item 5.5, que poderiam prejudicar no processo de biofixação da microalga viva.

Um estudo realizado por Jais et al. (2015) apresentou uma ótima remoção de metal pesado utilizando a microalga *Scenedesmus sp*, no seu estudo o metal utilizado foi o Zinco (Zn), a eficiência de remoção do zinco chegou a 84,14% em 8 dias de tratamento, indicando uma boa afinidade da microalga com os metais pesados.

### 5.6.3 Estudo de biofixação do cromo VI pela biomassa seca da microalga *Scenedesmus sp*

Na figura 18 são mostrados os índices de remoção do cromo VI pela biomassa seca da microalga *Scenedesmus sp*, nesse caso o estudo avaliou dois fatores, o tempo de contato do cromo com o biofixante e a influência das concentrações do cromo VI na biofixação.

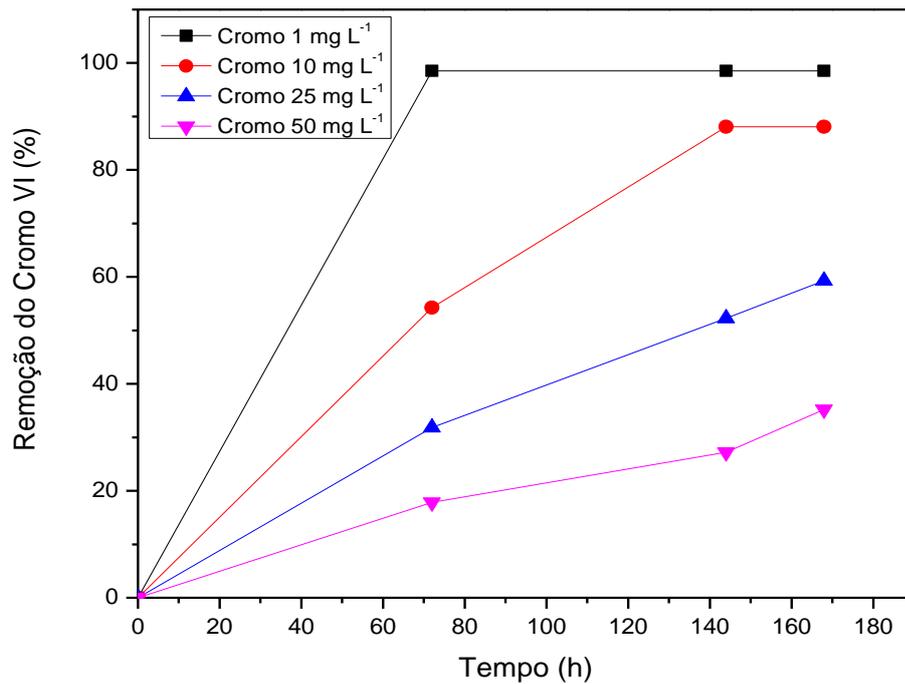
Em relação à capacidade de remoção do cromo VI utilizando a biomassa seca da microalga *Scenedesmus sp* como biofixante, percebe-se que a variação de remoção máxima do metal esteve entre 98,55% para C<sub>0</sub> de 1,0 mg L<sup>-1</sup> obtendo um Q<sub>e</sub> de 0,495 mg g<sup>-1</sup>, isto significa que restou na solução uma quantidade de 0,0145 mg L<sup>-1</sup>, sendo este um valor menor a aquele permitido pelo CONAMA que é de 0,1 mg L<sup>-1</sup>. E 35,21% para a C<sub>0</sub> de 50 mg L<sup>-1</sup>, atingindo um Q<sub>e</sub> de 8,80 mg g<sup>-1</sup>.

A máxima remoção do cromo VI com concentração de 10 mg L<sup>-1</sup> foi de 88,06%, um valor próximo ao encontrado no estudo realizado por Pradhan et al. (2018) onde utilizou a microalga *Scenedesmus sp* para a mesma concentração obtendo 93,1% de remoção.

Na figura 18 pode-se observar que a concentração inicial do metal é um fator altamente relevante no processo de biofixação, à medida que a concentração do cromo aumenta, a eficiência de remoção do metal diminui. Essa característica também foi evidenciada no trabalho de Pradhan et al. (2018), como foi mencionado

no texto acima o valor da eficiência de remoção do cromo VI ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). Para a concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  o valor foi de 25%.

**Figura 18.** Remoção do cromo VI (%) pela biomassa seca da microalga *Scenedesmus sp.* em relação ao tempo (h).



No anexo B estão apresentados os espectros de absorvância do padrão de cromo VI ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) e após 144 horas de tratamento com a biomassa da microalga *Scenedesmus sp.*

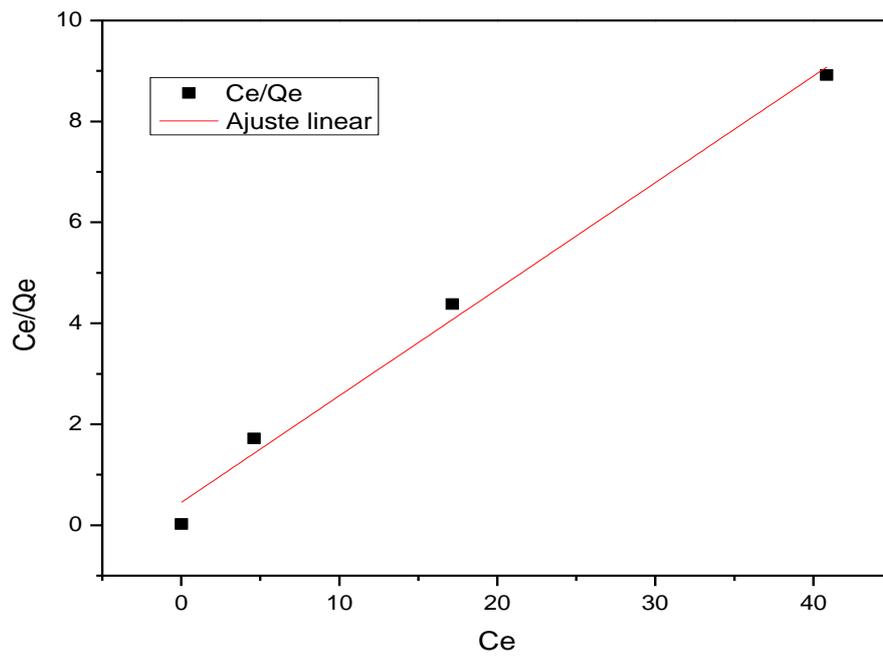
Com base nos resultados apresentados são ajustados alguns modelos de isotermas de adsorção a seguir.

#### 5.6.4 Modelos de Isotermas de adsorção do cromo VI

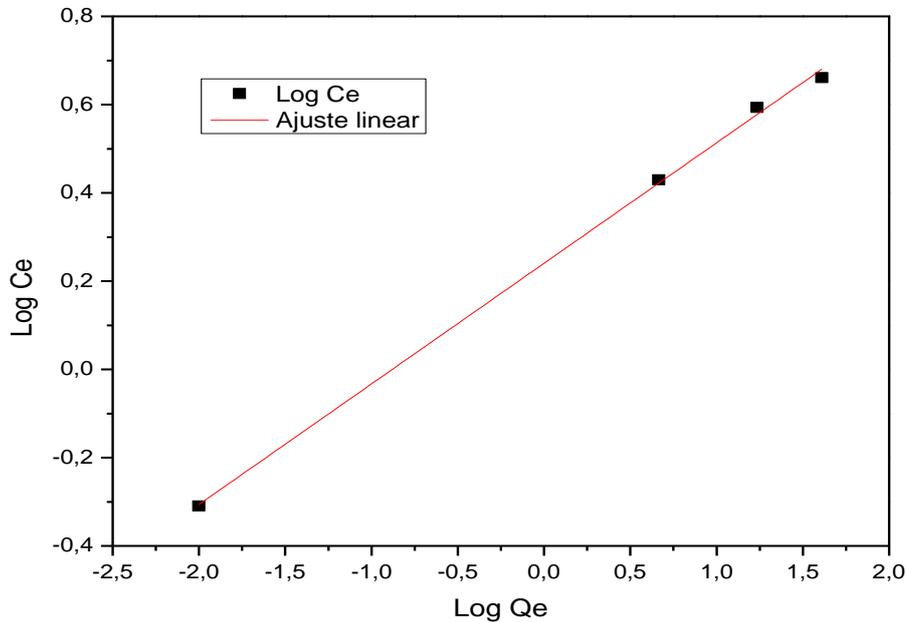
As isotermas de adsorção podem apresentar de diferentes maneiras, sendo que cada uma fornece informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. As figuras 19 e 20 demonstram dois modelos de isotermas, modelo de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

Os dados de equilíbrio de adsorção foram representados no gráfico da Figura 19, produzindo uma linha reta obtida por um processo de ajuste linear.

**Figura 19.** Modelo de Isotermas de Langmuir obtido pela equação de  $C_e \times C_e/Q_e$  para adsorção do cromo VI.



**Figura 20.** Modelo de Isotermas de Freundlich obtido pela equação  $\text{Log } C_e \times \text{Log } Q_e$  para adsorção do cromo VI



A aplicação dos modelos de adsorção demonstram que a equação de Freundlich obteve um melhor ajuste do que a equação de Langmuir. Isso pode ser observado na aplicação das formas linearizadas dos modelos de isotermas, pois o valor de coeficiente de determinação linear ( $r^2$ ) obtido no modelo de Freundlich foi de 0,99823 e para o modelo de Langmuir foi de 0,98709, como é demonstrado na tabela 05 Da mesma forma que ocorreu com o ajuste dos 2 modelos de isotermas em relação a biossorção do cromo III.

**Tabela 05.** Parâmetros das Isotermas de adsorção para a remoção do Cr VI pela microalga *Scenedesmus sp.*

Isotermas de Adsorção	$Q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$
Langmuir	4,735	0,98709
	K ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$
Freundlich	1,739	0,99823

### 5.6.5 Estudo comparativo de bioadsorção do cromo VI entre a biomassa viva e a biomassa seca da microalga *Scenedesmus sp*

No estudo que foi realizado para comparar o processo de adsorção do cromo VI entre a biomassa viva e a biomassa seca da microalga *Scenedesmus sp*. A concentração do cromo VI e o tempo de contato foram os mesmos para os dois tratamentos, conforme é apresentado na tabela 06. A densidade celular da microalga viva foi  $7,1 \times 10^6$  células mL<sup>-1</sup>, o que equivale a 500,0 mg de biomassa seca. A quantidade de biomassa seca utilizada para o teste foi de 200,0 mg.

**Tabela 06.** Comparação de remoção do cromo VI entre a biomassa viva e a biomassa seca da microalga *Scenedesmus sp*.

BIOSSORVENTES	Abs <sub>0</sub>	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Abs <sub>24h</sub>	C <sub>24h</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção Cr VI(%)
BIOMASSA VIVA	0,74	1,0	0,61	0,824	17,6
BIOMASSA SECA	0,74	1,0	0,08	0,108	89,2

Em relação à porcentagem de remoção do cromo VI, pode-se dizer que a biomassa seca leva uma grande vantagem na remoção do metal cromo VI em comparação com a biomassa viva, obtendo 89,2 % de remoção no período de 24 horas de tratamento.

Fazendo a análise da quantidade de cromo adsorvido por massa do adsorvente, temos os seguintes resultados, para a biomassa viva obteve Q<sub>e</sub> de 0,180 mg g<sup>-1</sup> e para a biomassa seca o Q<sub>e</sub> obtido foi de 0,223 mg g<sup>-1</sup>. Aplicando o teste T de Student entre a biomassa viva e a biomassa seca obteve um *p*-valor de 0,06%, constatando que os bioadsorventes são estatisticamente diferentes considerando o nível de confiança de 95%. A partir dessa análise estatística comprova-se que a biomassa seca é mais eficiente na remoção do cromo VI em soluções aquosas.

## CONCLUSÃO

Os testes realizados para o efeito do cromo trivalente e hexavalente no crescimento da microalga *Scenedesmus sp* apresentaram valores bem específicos para as concentrações trabalhadas, variando a inibição do crescimento de 23,81% a 100% para o cromo III e de 23,53% a 91,53 para o cromo VI ao final de 10 dias. Nos resultados apresentados percebe-se que determinadas concentrações de cromo III e VI podem influenciar no crescimento da microalga *Scenedesmus sp*, sendo assim essa espécie pode ser utilizada como bioindicador de contaminação pelo metal cromo.

De acordo com a metodologia empregada foi possível determinar a capacidade de remoção de concentrações de Cr (III) e (VI) nas amostras analisadas, tanto para a metodologia de complexação do Cr (III) com EDTA, como também a aplicada para a complexação do Cr (VI) com 1,5 difenilcarbazida.

A variação da porcentagem de remoção do cromo III foi entre 28,85% a 64,29% em relação a biomassa viva e de 58,57% a 99% para biomassa seca. Para o cromo VI foi de 24,29% a 67,57% em relação a biomassa viva e de 35,21% a 98,55% para biomassa seca. Os resultados obtidos neste trabalho são bem consideráveis pelo fato de ocorrer praticamente a total redução do cromo III e VI para determinadas concentrações em soluções aquosas, chegando em números bem próximos aos estipulados pelo CONAMA, sendo um bom método de tratamento para efluentes com a presença de cromo III e VI.

O modelo de isoterma de Freundlich representou apropriadamente os dados de equilíbrio de adsorção do cromo III e do cromo VI pela microalga *Scenedesmus sp* obtidos a partir dos dados experimentais.

A biomassa viva e a biomassa seca mostraram-se eficientes na remoção do metal cromo III, aplicando o teste T de student não são considerados diferentes estatisticamente, apresentando um valor de  $Q_e$  68,97 mg g<sup>-1</sup> para biomassa viva e de 34,48 mg g<sup>-1</sup> para biomassa seca. Para a remoção do metal cromo VI a biomassa seca apresentou-se melhor eficiência na quantidade de cromo adsorvida por grama de biossorvente em relação a biomassa viva comparando os valores de  $Q_e$  estatisticamente pelo teste T de student.

Os resultados apresentados pelo trabalho mostrou a eficiência da microalga *Scenedesmus sp* na biossorção do cromo trivalente e hexavalente, tanto com a biomassa seca, mas principalmente com a microalga viva com concentrações próximas aquelas permitidas pelo CONAMA, tendo então aplicabilidade na remoção do cromo em concentrações na faixa de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  a  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo de grande valia no tratamento de ambientes aquáticos poluídos com o metal cromo.

## REFERÊNCIAS

AGUIAR, M, R, M, P DE; NOVAES, A, C; GUARINO, A, W, C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p 1145 – 1154. 2002

AJAYAN, K, V; SELVARAJU, M; UNNIKANNAN, P; SRUTH, P. Phycoremediation of Tannery Wastewater Using Microalgae *Scenedesmus* Species. **International Journal of Phycoremediation**, v. 17, p 907-916. 2015

ANWAR, J; SHAFIQUE, U; SALMAN, M; ZAMAN, W; ANWAR, S; ANZANO, J, M. Removal of chromium (III) by using coal as adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v 171, p. 797 – 801. 2009

BECKER, E, W. **Microalgae**: Biotechnology and microbiology. New york, Cambridge University press, 1994.

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13738**. Água – Determinação do cromo hexavalente – Método colorimétrico da difenilcarbazida. Rio de Janeiro, 1996.

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12648**: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade crônica - Método de ensaio com algas (Chlorophyceae). Rio de Janeiro, 2011. Pág. 28.

BRASIL.CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução N° 430, De 13 de Maio de 2011**. p. 89, 2011.

BRENNAN, L; OWENDE, P. Biofuels from microalgae: A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co – products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, n. 2, p. 557 – 577. 2010.

CARNEIRO, D, DE, A; GARIGLIO, L, P. A biorremediação como ferramenta para descontaminação de ambientes terrestres. **Revista Tecer**, v. 3, n. 4, p. 82-95. 2010.

CARLSSON, A, S; BEILEN, J,B,V; MOLLER, R; CLAYTON, D. **Micro and macro-algae utility for industrial applications**. University of York, EPOBIO, 2007.

CASTILHOS, D, D, VIDOR, C; TEDESCO, M, J. Redução do cromo em solo suprido com lodo de curtume e cromo hexavalente. **Rev. Brasileira de Agrociência**, v.5 nº 3, p. 228–232. 1999.

CICB – Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil. Disponível em: <<http://www.cicb.org.br/cicb/dados-do-setor>>. Acesso em: jun/2018.

CHIA, M; LOMBARDI, A. T; MELÃO, G; PARRISH, C. C. Lipid composition of *Chlorella vulgaris* (Trebouxiophyceae) as a function of different cadmium and phosphate concentrations. **Aquatic Toxicol**, v. 128-9, p. 171-82. 2013.

CORONA, J, F, G; SALDANA, A, E, E; ALONSO, A, C; AGUILAR, F, J, A; LÓPEZ, G, E, R; FERNANDEZ, F, J; TOMASINI, A; WROBEL, K; WROBEL, K. Mecanismos de interacción com cromo y aplicaciones biotecnológicas em hongos. **Revista Latinoamericana de biotecnologia Ambiental y Algal**, v. 1, n. 1, p. 47 – 63 2010.

COSTA, A, C, S; ASSIS, J, C, R; TORRES, A, L, C; FERREIRA, S, L, C; KORN, M das, G, A; TEIXEIRA, L, S, G. Uso de irradiação de microondas na determinação espectrofotométrica de cromo com EDTA. **Química Nova**, v. 22, n. 2. 1998.

COSTA, C, R; OLIVI, P; BOTTA, C, M; ESPINDOLA, E, L. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820 – 1830. 2008.

DERÍSIO, J, C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. 2. Ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2017.

DERNER, R, B; OHSE, S; VILLELA, M; CARVALHO, S, M de; FETT, R. Microalgas, produtos e aplicações. **Ciência Rural**, v. 36, n. 6, p. 1959 – 1967. 2006.

DONMEZ, G, Ç; AKSU, Z; OZTURK, A; KUTSAL, T. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae . **Process Biochemistry** , v. 34, p 885 – 892. 1999

DUTRA, A, J, B; SOBRAL, L, G, S; LEMOS, F de, A; SANTOS, F, H, S dos. O processo eletroquímico como alternativa para tratamento de efluentes cianídricos. **Revista Escola de Minas**, v. 55, n. 4, p. 267 – 272. 2002.

FREIRE, R, S; PELEGRINI, R; KUBOTA, L, T; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504 – 511. 2000.

FUCK, W, F; GUTERRES, M; MARCÍLIO, N, R; BORDINGNON, S. The influence of chromium supplied by tanning and wet finishing processes on the formation of Cr(VI) in leather. **Brazilian journal of chemical engineering**, v. 28, n. 02, p. 221- 228. 2011.

GAYLARDE, C, C; BELLINASO, M DE, L; MANFIO, G, P. **Biorremediação: Aspectos biológicos e técnicas de biorremediação de xenobióticos.** Revista de Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, Goiania, n. 34, jan/jun. 2005. Disponível em: <http://www.cocminas.com.br/arquivos/file/Biorremediacao.pdf>. Acesso em 22 de maio 2017.

GODECKE, M, V; RODRIGUES, M, A, S; NAIME, R, H. Resíduos de curtumes: estudo das tendências de pesquisa. **Revista eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental.** v. 7, n. 7, p. 1357 – 1378, 2012.

GRAHAM, L, E; WILCOX, L, E. **Algae.** Upper Saddle, Prentice Hall, p. 640, 2000.

INDHUMATHI, P; SHABUDEEN P,S; SHOBA; SARASWATHY, C, P. The removal of chromium from aqueous solution by using green micro algae. **Journal of chemical and pharmaceutical research**, v. 6, n. 6, p. 799-808. 2014.

JAIS, N, M; MONAMED, R, M, S, R; APANDI, W, A, W, M; PERALTA, H, M. Removal of Nutrients and Selected Heavy Metals in Wet Market Wastewater by Using Microalgae *Scenedesmus sp.* **Applied Mechanics and Materials**. v. 773 – 774, p. 1210 – 1214. 2015.

JORGE, I. R; TAVARES, F. P; SANTOS, K. G. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. **Congresso brasileiro de sistemas particulados**, São Carlos, 2015.

KHOUBESTANI, R, S; MIRGHAFARI, N; FARADHIAN, O. Removal of Three and Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions Using a Microalgae Biomass-Derived Biosorbent. **American Institute of Chemical Engineers**. v. 34, n. 4, p. 949-956. 2014.

KIZILKAYA, B; TURKER, G; AKGUL, R; DOGAN, F. Comparative study of biosorption of heavy metals using living green algae *Scenedesmus quadricauda* and *Neochloris pseudoalveolaris*: Equilibrium and kinetics. **Journal of Dispersion Science and technology**, v. 33, n 3, p. 410 – 419. 2012.

LOURENÇO, S, O. **Cultivo de microalgas marinhas: Princípios e aplicações**. São Carlos: RiMa, 2006.

MA, M; ZHU, W; WANG, Z; WITKAMP, G, J. Accumulation, assimilation and growth inhibition of copper on freshwater alga (*Scenedesmus subspicatus* 86.81 SAG) in the presence of EDTA and fulvic acid. **Aquatic Toxicology**, v 63, p. 221-228, 2003.

MAGRO, C, D; DEON, M, C; THOMÉ, A; PICCIN, J, S; COLLA, L, M. Biossorção passiva de cromo (VI) através da microalga *Spirulina platensis*. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1139-1145, 2013.

MARTINS, R, J, E; VILLAR, V, J, P; BOAVENTURA, R, A, R. Remoção de metais tóxicos por briófitas aquáticas. In. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Set. 2012, Búzios. **Anais**, p. 10.

MOTTA, A, R, P da; BORGES, C, P; KIPERSTOK, A; ESQUERRE, K, P; ARAUJO, P, M; BRANCO, L da, P, N; Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 15 – 26. 2013.

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

NONNO, C, A de; MAGALHÃES, D, P. Comparação de toxicidade de espécies metálicas do cromo (III e VI), através de testes ecotoxicológicos com organismos aquáticos. **Revista BioUSU**, v 2, p 13 – 26. 2016

OLIVEIRA, V, L; JESUS, E; CONCEIÇÃO, D. Remoção de Cr (VI) de soluções aquosas utilizando bentonita cálcica e pó de quiabo (*Abelmoschus esculentos*) por processo de coagulação-floculação. In. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Out. 2014, Florianópolis. **Anais**, p. 7.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes**. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo, p. 71, 2005. Disponível em : <http://www.cetesb.sp.gov.br> Acesso em 02 de junho 2017.

PANDA, S, K; CHOUDHURY, S. Chromium stress in plants. **Braz. J. Plant Physiol.** v. 17, n. 1, p. 95-102. 2005.

PRADHAN, D; SUKLA, L, B; MISHRA, B, B; DEVI, N. Biosorption for removal of hexavalent chromium using microalgae *Scenedesmus sp.* **Journal of Cleaner Production**. v. 209, p. 617-629. 2018.

RAWAT, I; KUMAR, R; MUTANDA, T; BUX, F. Dual role of microalgae: Phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production. **Applied Energy**, v. 88, n. 10, p. 3411 – 3424. 2011.

RÍOS, S, D; SALVADO, J; FARRIOL, X; TORRAS, C. Antifouling microfiltration strategies to harvest microalgae for biofuel. **Bioresource technology**, v. 119, n. 0, p. 406 – 418, 2012.

ROCKER, C; HONORATTO, A, C; GONÇALVES Jr; A, C; MEES, J, B, R; CAETANO, J; DRAGUNSKI, D, C. Utilização da macrófita aquática *Salvinia molesta* na biossorção de íons cromo de solução aquosa sintética e efluente de curtume. **12º Congresso Nacional de meio ambiente**. Maio/2015. Poços de Caldas.

RODRIGUES, R. F.; TREVEZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A., BOTARO, V. R. Heavy metals sorption on treated wood sawdust. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 1, p. 21–26, 2006.

RUTHVEN, D. S. J. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: J. Wiley and Sons, 1984. p. 432.

SANTOS, V. C. G.; SALVADO, A. de P. A.; PERARO, D. N. C.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Highly improved chromium (III) uptake capacity in modified sugarcane bagasse using different chemical treatments. **Química Nova**, v.35, p.1606-1611, 2012.

SANTOS, C. R DOS; DORNELES, A. I. F; PEREIRA, N. S; NAKAGAKI, J. M; CARVALHO, E. M DE. Biorremediação da água residual de piscicultura utilizando microalgas dulcícolas. In: 10º Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. Out. 2016, Porto Alegre. **Anais**. p.10.

SIBI, G. Biosorption of chromium from electroplating and galvanizing industrial effluents under extreme conditions using *Chlorella vulgaris*. **Energy & Environment**, v 1, p. 172 – 177. 2016.

SILVA, J, L, B, C da; PEQUENO, O, T, B, L; ROCHA, L, K, S; ARAÚJO, E, C, O; MARCIEL, T, A, R; BARROS, A, J, M. Biossorção de metais pesados: uma revisão. **Revista Saúde e Ciência**. v. 3, p. 137 – 149. 2014

SOUZA, J, V, T, M de; MASSOCATTO, C, L; DINIZ, K, M; TARLEY, C, R, T; CAETANO, J; DRAGUNSKI, D, C. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**. V. 33, n. 1, p. 03-16. 2012.

SPINELLI, V, A; LARANJEIRA, M, C, M; FÁVERE, V, T. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 218 – 223. 2005.

STEVENSON, R, J; BOTHWELL, M, L; LOWE, R, L. **Algal ecology**: Freshwater benthic ecosystems. San Diego, Academic Press, 1996.

VERDRUSCOLO, F; FERREIRA, G. L DA. R; FILHO, N. R. A. Biosorption of hexavalent chromium by microorganisms. **International Biodeteration & Biodegradation**, p. 1-9, 2016.

VERMA, D, K; HASAN, S, H; RANJAN, D; BANIK, R, M. Removal of Nutrients and Selected Heavy Metals in Wet Market Wastewater by Using Microalgae *Scenedesmus* sp.. **International Journal of Environmental Science and Technology**. v. 11, p. 1927 – 1938. 2014

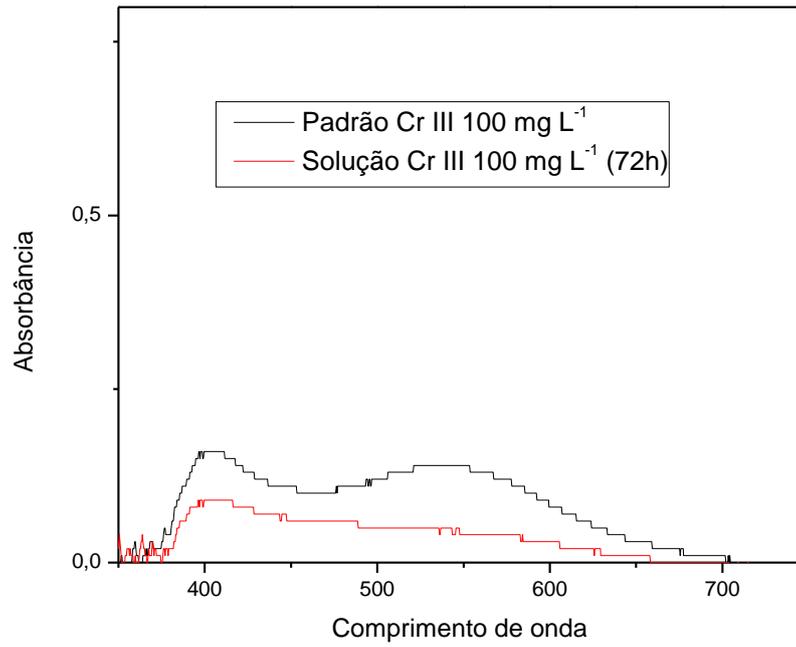
VIDOTTI, E, C; ROLLEMBERG, M do, C,E. Algas: Da economia nos ambientes aquáticos à biorremediação e à química analítica. **Química Nova**, v. 27, n. , p. 139 – 145. 2004.

VILLANUEVA, R, O, C. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. **Revista Latinoamericana de microbiología**, v 42, p. 131-143, 2000.

VIGNATI, D, A, L; DOMINIK,J; BEYE, M, L; PETTINE, M; FERRARI, B, J, D. Chromium (VI) is more toxic than chromium (III) to freshwater algae: A paradigm to revise?. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 73, n. 5, p. 743 – 749, 2010.

## ANEXOS

Anexo A: Espectros de absorvância da concentração inicial e após o tempo de 72 horas para o tratamento com  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de cromo III.



Anexo B: Espectros da absorbância do padrão cromo VI ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) e após 6 dias de tratamento.

