



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**REMOÇÃO DE METAIS DE EFLUENTES
PETROQUÍMICOS POR ADSORÇÃO, BIOSORÇÃO E
SISTEMAS EMULSIONADOS**

FERNANDA BATISTA DE SOUZA

**FLORIANÓPOLIS
2012**

Fernanda Batista de Souza

**REMOÇÃO DE METAIS DE EFLUENTES
PETROQUÍMICOS POR ADSORÇÃO, BIOSORÇÃO E
SISTEMAS EMULSIONADOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Coorientadores: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e Dr. Vítor Jorge Pais Vilar

Florianópolis
2012

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

Souza, Fernanda Batista de

REMOÇÃO DE METAIS DE EFLUENTES PETROQUÍMICOS POR ADSORÇÃO, BIOSSORÇÃO E SISTEMAS EMULSIONADOS [tese] / Fernanda Batista de Souza; orientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza; coorientadores, Antônio Augusto Ulson de Souza e Vítor Jorge Pais Vilar. - Florianópolis, SC, 2012.

195 p.; 21cm

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Biossorção. 4. Sistemas emulsionados. 5. Cromo. I. Guelli Ulson de Souza, Selene Maria de Arruda. II. Ulson de Souza, Antônio Augusto. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Fernanda Batista de Souza

**REMOÇÃO DE METAIS DE EFLUENTES
PETROQUÍMICOS POR ADSORÇÃO, BIOSORÇÃO E
SISTEMAS EMULSIONADOS**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 07 de dezembro de 2012.

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Coordenador do Programa

Prof^a. Dr^a. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Orientadora

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
Coorientador

Dr. Vítor Jorge Pais Vilar
Coorientador

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares

Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle

Prof. Dr. José Antonio Ribeiro de Souza

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

Este trabalho é dedicado a minha querida mãe, Vera Lúcia, que com seu exemplo me ensinou que sempre é possível adquirir o conhecimento qualquer que seja a etapa e a circunstância em que se vive, e a meu querido pai, Osmar, que realizou todo esforço por minha carreira acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é resultante do esforço conjunto de muitas pessoas, a elas meus agradecimentos:

A Deus, por estar sempre ao meu lado e por me fazer seguir em frente nos momentos difíceis.

Aos meus orientadores Prof^ª. Dr^a Selene M. A. Guelli Ulson de Souza e Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza, pela oportunidade e por acreditarem no meu trabalho. Muito Obrigada!

Ao coorientador Dr. Vítor Jorge Pais Vilar.

À ANP/PRH 09, na pessoa do Prof. Dr. Clóvis R. Maliska, coordenador do PRH 09, e do Pesquisador Visitante, Axel Dihlmann, pelo apoio e financiamento do presente trabalho.

A CAPES pela concessão da bolsa de doutorado sanduíche no exterior.

À Empresa CARBOMAFRA, por fornecer o carvão ativado estudado.

Aos professores componentes da banca, pela disposição para a avaliação deste trabalho e pelas valiosas observações e sugestões.

Aos professores Dr. José Vladimir de Oliveira e Dr. José Alexandre Borges Valle, pelas valiosas contribuições e ensinamentos transmitidos.

À pesquisadora Dr^a Heloísa de Lima Brandão, a qual agradeço com muito carinho, pela amizade, conselhos, disposição e principalmente por ser um exemplo a ser seguido.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, na pessoa de seu coordenador, secretário, professores e demais funcionários.

À minha Família, principalmente aos meus pais, Osmar e Vera Lúcia, por todo amor e valores transmitidos. Aos meus irmãos, Luciana e Junior, pelo carinho e respeito.

Ao Vladimir Murillo, por seu carinho, apoio e principalmente por me ensinar a enxergar a vida de uma forma mais bonita.

Aos amigos Cleuzir da Luz, Crisleine Zottis dos Reis, Danielle Maass, Franciélle Girardi, Franciele Carlesso, Gabriela Sonai, Ingrid Dittert, Josilma Fontana, Leonardo Henrique de Oliveira, Munique Dias, Rafaela Venturelli, Ricardo Zottis e Simone Farias, pela companhia e alegria compartilhadas, chegadas e despedidas, e principalmente pelo apoio. À Ana Paula Faria, Andressa Vasques e Cristiane Hildebrand, por deixarem saudades e boas recordações em Florianópolis. À Karina Pilar, Mayara Janene e Maycon Carvalho, por serem presenças em minha vida e meu sustento nos momentos mais difíceis; a todos vocês, com muito carinho, Obrigada!

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende.”
(Leonardo da Vinci)

RESUMO

A presença de metais pesados em efluentes originados da indústria de petróleo é um fato de grande preocupação devido a sua absorção na cadeia alimentar. Cromo é um dos metais mais comuns encontrados em efluentes de indústrias petroquímicas e ainda, a indústria de refino de petróleo gera catalisadores de conversão contaminados com cromo. Inibidores são adicionados aos sistemas de resfriamento de água para aliviar problemas de corrosão e de crescimento de microrganismos, tais como o cromato. Esses efluentes contém cromo hexavalente em concentrações que variam de décimos a centenas de mg L^{-1} . Este trabalho visa à aplicação de carvão ativado, biomassa marinha (algas) e sistemas emulsionados para a remoção de cromo presente em efluentes petroquímicos. Foi utilizado o agente tensoativo dodecil sulfato de sódio (SDS) para a geração de emulsões e foi avaliada a eficiência da espécie de alga marinha *Sargassum cymosum* e carvão ativado como bioissorvente e adsorvente, respectivamente. No processo de bioissorção/redução de Cr(VI) pela biomassa *S. cymosum* observou-se que a concentração de Cr(VI) diminui com o tempo, até ser removido completamente, enquanto que a concentração de Cr(III), que inicialmente foi zero, aumentou e parte era adsorvida na biomassa, até alcançar um valor constante igual à concentração de cromo total em solução. Essa característica indica a ocorrência de uma reação redox no processo. O estudo cinético de adsorção de Cr(III) e Cr(VI) em carvão ativado a $\text{pH}=4$ mostrou que a cinética de Pseudo 2ª ordem se ajusta melhor aos dados experimentais ($R^2 = 0,968$ e $0,979$ respectivamente) e, Q_{max} é $0,13 \pm 0,02 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ para Cr(III) e $0,1711 \pm 0,0006 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ para Cr(VI). Sistemas emulsionados demonstraram capacidade de remoção de Cr(III) de $0,313 \text{ mmol Cr(III)/g SDS}$ com reutilização da fase de emulsão. Dessa forma conclui-se que os processos estudados foram eficientes na remoção de cromo de efluentes sintéticos sendo que em termos de capacidade, os processos de bioissorção em *Sargassum c.* demonstraram ser mais eficientes removendo maiores quantidades de cromo dos efluentes.

Palavras-chave: Cromo. Adsorção. Bioissorção. Sistemas emulsionados.

ABSTRACT

The presence of heavy metals in wastewater originating from the oil industry is a fact of great concern due to its absorption in to the food chain. Chromium is one of the most common metals found in wastewater from petrochemical industries and also the petroleum refining industry generates conversion catalysts contaminated with chromium. Inhibitors are added to cooling water systems to alleviate problems of corrosion and growth of microorganisms, such as chromates. These effluents contain hexavalent chromium in concentrations ranging tenths to hundreds of $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. This work aims at applying activated charcoal, marine biomass (algae) and emulsion systems for the removal of chromium present in petrochemical effluents. It was used agent surfactant sodium dodecyl sulphate (SDS) for generating emulsions and were evaluated, the species of seaweed and *Sargassum cymosum* biosorbent and activated carbon as adsorbent respectively. In the process of sorption / reduction of Cr (VI) by biomass *Sargassum c.* it was observed that the concentration of Cr (VI) decreases with time, until removed completely, while the concentration of Cr (III), that was initially zero, increased and part was adsorbed on biomass, until reaching a constant value equal to the concentration of total chromium in solution. This characteristic indicates the occurrence of a redox reaction in the process. The adsorption kinetics of Cr (III) and Cr (VI) on activated carbon at pH 4 showed that the pseudo second order kinetics fits better to the experimental data ($R^2 = 0,968$ and $0,979$ respectively) and q_m is $0,13 \pm 0,02 \text{ mmol}^{-1}\cdot\text{g}$ for Cr (III) and $0,1711 \pm 0,0006 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ for Cr (VI). Emulsified systems showed removal capacity of Cr (III) of $0,313 \text{ mmol Cr (III)/g SDS}$ with reuse of the emulsion phase. Thus it can be concluded that the processes studied were effective in removing chromium from synthetic effluents and in terms of capacity, processes for biosorption in *Sargassum c.* demonstrated to be more efficient by removing higher amounts of chromium from effluents.

Keywords: Chromium. Adsorption. Biosorption. Emulsified systems.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Isotermas de Adsorção.....	49
Figura 2 - Representação esquemática de alguns tipos de isotermas. ...	51
Figura 3 - Composição dos alginatos: a) cadeia de resíduos de ácidos manurônicos; b) cadeia de resíduos de ácidos gulurônicos.....	59
Figura 4 – Molécula de tensoativo	66
Figura 5 - Fenômeno de cremagem observado por microscopia óptica.	69
Figura 6 - Fenômeno de coalescência observado por microscopia óptica.	69
Figura 7 - Formação do agregado micelar.....	70
Figura 8 - (a) Micela reversa, (b) Micela direta.	72
Figura 9 - Tipos de micelas e microemulsões: [A] Micela Reversa, [B] Microemulsão Água em Óleo, [C] Micela Normal, [D] Microemulsão Óleo em Água	74
Figura 10 - Tipos de estruturas das micelas	74
Figura 11 - Sistemas de Winsor	75
Figura 12 - a) Alga <i>Sargassum cymosum</i> , b) <i>Hypnea musciformis</i> , c) <i>Ulva lactuca</i>	85
Figura 13 - Analisador de carbono orgânico total SHIMADZU IZASA	88
Figura 14 - Titulador automático com módulo de agitação (Metrohm)	90
Figura 15 - Separação de fase do sistema emulsionado em aparelho dispersor ultra turrax.	96
Figura 16 - Experimentos de extração de cromo em sistemas emulsionados em agitador mecânico e banho de ultrassom.	97
Figura 17 – Experimentos de extração de cromo em sistemas emulsionados em agitador magnético com aquecimento.	98
Figura 18 – Separação de fase do sistema emulsionado em agitador magnético com aquecimento.	98
Figura 19 - Diagrama das espécies de Cr (III) termodinamicamente estáveis de acordo com o pH do meio.	107
Figura 20 - Espectro da amostra de carvão ativado obtido por EDAX.	115
Figura 21 - Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ a 77K para o carvão ativado.	116
Figura 22 - Análises de micrografia do carvão ativado antes do processo de adsorção utilizando MEV, (a) ampliação de 30 vezes, (b) ampliação de 300 vezes e (c) ampliação de 1000 vezes.	118
Figura 23 - FTIR do biossorvente natural, após biossorção com Cr (VI): [Cr(VI)] = 200 mg·L ⁻¹ , pH inicial = 2,02, biomassa = 1 g·L ⁻¹ , por 41	

dias e após saturação com Cr(III): $[Cr(III)] = 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH inicial = 4,0, biomassa = $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, por 4,5 horas.....	121
Figura 24 - Curva do modelo e dados experimentais da titulação potenciométrica do bioissorvente e função da distribuição de afinidade para íons hidrogênio $F = ifi(\log Ki, Hint)Q_{max, i}$. — Modelo contínuo para <i>Sargassum c.</i> - - Distribuição de Sips para <i>Sargassum c.</i> ; Δ - Dados experimentais (FI = 0,1 M).	123
Figura 25 - Cinética de remoção de cromo por diferentes algas marinhas, pH = 2,0, B = $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[Cr(VI)]_i = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$: a) Cr(VI), b) Cr (total).....	125
Figura 26 - Cinética de bioissorção de cromo em alga <i>Sargassum c.</i> ($[Cr(\text{total})] = 0,514 \text{ mM}$; T = 25°C). Perfis simulados considerando ausência de controle de pH. a) $pH_i = 4,4$ e b) $pH_i = 2,2$	127
Figura 27 - Isoterma de equilíbrio de adsorção a dois valores de pH e curvas do modelo de equilíbrio (para pH 3 somente a curva do modelo é apresentada).	129
Figura 28 - Dados experimentais de equilíbrio de adsorção e respectivo valor previsto pelo modelo a diferentes valores de pH ($[Cr(III)]_{inicial} = 3,85 \text{ mM}$)	130
Figura 29 - Perfis de concentração preditos em função do pH para concentrações de cromo diferentes.	131
Figura 30 - Especificação de sítios ligantes em função do pH da solução. Concentração da biomassa $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. a) $[Cr(III)]_{inicial} = 0,1 \text{ mM}$, b) $[Cr(III)]_{inicial} = 1 \text{ mM}$ e c) $[Cr(III)]_{inicial} = 3,6 \text{ mM}$	132
Figura 31 - Cinética de bioissorção de cromo hexavalente em <i>Sargassum c.</i> . $[Cr(VI)]_i = 0,58 \text{ mM}$, B = $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $pH_i = 2,0$. \square $[Cr(VI)]$ experimental ; \blacksquare $[Cr(VI)]$ calculados a partir do modelo; \circ $[Cr(\text{total})]$ experimental; \bullet $[Cr(\text{total})]$ calculados a partir do modelo; Δ $[Cr(III)]$ experimental; \blacktriangle $[Cr(III)]$ calculados a partir do modelo; \diamond pH experimental; \blacklozenge pH calculado pelo modelo.....	134
Figura 32 - Efeito do pH da solução na remoção de Cr(VI) pela biomassa <i>Sargassum c.</i> ($0,58 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentração de Cr(VI), $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentração de biomassa). \square Dados experimentais pH=1,0; \blacksquare Dados calculados a partir do modelo pH=1,0; Δ Dados experimentais pH=2,0; \blacktriangle Dados calculados a partir do modelo pH=2,0; \circ Dados experimentais pH=2,5; \bullet Dados calculados a partir do modelo pH=2,5; \diamond Dados experimentais pH=3,0; \blacklozenge Dados calculados pelo modelo pH=3,0; ∇ Dados experimentais pH=4,0; \blacktriangledown Dados calculados pelo modelo pH=4,0.....	138

Figura 33 - pH ótimo para a eficiência de remoção de Cr total. Condições: concentração de Cr(VI) inicial = $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, concentração de biomassa = $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	139
Figura 34 - Efeito da concentração inicial de Cr(VI) na remoção de Cr(VI) pela biomassa <i>Sargassum c.</i> (pH inicial = 2,0, concentração de biomassa = $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)	140
Figura 35 – Efeito da concentração de biomassa na remoção de Cr(VI) pela biomassa <i>Sargassum c.</i> (pH inicial = 2,0, concentração inicial de Cr(VI) = $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).	141
Figura 36 – Variação da granulometria na remoção de Cr(III) em carvão ativado ($[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	142
Figura 37 - Variação da massa de carvão ativado na remoção de Cr(III) ($[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, granulometria 1 a 0,841 mm, V = 50 mL) 142	142
Figura 38 - Variação do pH na remoção de Cr(III) em carvão ativado ($[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, granulometria 1 a 0,841 mm, m = 0,75 g) 143	143
Figura 39 – Ajustes cinéticos de adsorção de Cr(III) (granulometria 1 a 0,841 mm, $m_{\text{carvão}} = 0,75 \text{ g}$, pH=4, $[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 0,58 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). ...	145
Figura 40 - Ajustes cinéticos de desaparecimento de Cr(VI) (granulometria 1 a 0,841 mm, $m_{\text{carvão}} = 0,75 \text{ g}$, pH=4, $[\text{Cr(VI)}]_{\text{inicial}} = 0,58 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$).	145
Figura 41 - Isoterma de adsorção de Cr(III) em carvão ativado (granulometria 1 a 0,841 mm, $m_{\text{carvão}} = 0,75 \text{ g}$, pH=4)	147
Figura 42 - Isoterma de adsorção de Cr(VI) em carvão ativado (granulometria 1 a 0,841 mm, $m_{\text{carvão}} = 0,75 \text{ g}$, pH = 4) a) Isoterma de Langmuir e b) Isoterma de Freundlich.	148
Figura 43 - Variação da condutância em função da concentração de SDS adicionado em água à 25 °C.....	150
Figura 44 - Influência da salinidade na extração de Cr(III) ($[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).	151
Figura 45 - Influência da variação da razão C/S na extração de Cr(III) ($[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).....	152
Figura 46 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados do modelo linear para a extração de Cr(III) sem correção de pH.....	159
Figura 47 - Superfície de resposta da razão C/T versus KCl para o sistema de extração de Cr(III) sem correção do pH.	161
Figura 48 - Superfície de resposta da razão C/T versus Temperatura para o sistema de extração de Cr(III) sem correção do pH.	161
Figura 49 - Superfície de resposta da razão C/T versus Agitação para o sistema de extração de Cr(III) sem correção do pH.	162
Figura 50 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados do modelo linear para a extração de Cr(III) com correção de pH para 4.	165

Figura 51 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados do modelo linear para o planejamento experimental 2 ² de extração de Cr(III) com correção de pH para 4.	167
Figura 52 - Valores preditos pelo modelo polinomial de 1 ^a ordem <i>versus</i> valores observados experimentalmente para resposta da extração de Cr(III) através do sistema emulsionado para o planejamento experimental 2 ² com correção de pH para 4.	168
Figura 53 - Superfície de resposta da razão C/T <i>versus</i> KCl para o sistema de extração de Cr(III) para o planejamento experimental 2 ² com correção de pH para 4.	169
Figura 54 – Reextração de Cr(III) em sistemas emulsionado com correção de pH para 4.	170
Figura 55 – Esquema para alguns casos que obedeceram aos limites de descarte de efluentes nos corpos d’água em relação às concentrações de cromo.	173

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Presença de metais pesados em algumas fontes industriais.	41
Tabela 2 - Composição típica da água produzida do campo de petróleo no Setor Norueguês do Mar do Norte	41
Tabela 3 - Concentrações de cromo (III) e (VI) em águas residuárias..	43
Tabela 4 - Lançamento de efluentes	45
Tabela 5 - Lançamento de efluentes	46
Tabela 6 - Fator de separação e tipo de isoterma.	50
Tabela 7 - Aparência da emulsão como função do tamanho da partícula da fase dispersa.	69
Tabela 8 - Reagentes e marcas utilizados no trabalho.....	83
Tabela 9 - Descrição do adsorvente utilizado.....	84
Tabela 10 - Principais elementos metálicos presentes na biomassa <i>Sargassum cymosum</i>	89
Tabela 11 - Matriz do planejamento fatorial 2^4 para a extração de Cr(III) em sistemas emulsionados.	100
Tabela 12 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 para a extração de Cr(III) e Cr(VI) em sistemas emulsionados (agitação = 800 rpm e temperatura = 40 °C).	101
Tabela 13 - Curva de Calibração de Cr(VI)	104
Tabela 14 - Quantificação da análise química do carvão ativado utilizando <i>MEV</i>	115
Tabela 15 - Caracterização química do carvão ativado.....	116
Tabela 16 - Características texturais do carvão ativado.	117
Tabela 17 - Propriedades físicas da biomassa <i>Sargassum cymosum</i>	119
Tabela 18 - Carbono total (TC), carbono inorgânico (IC), e carbono orgânico total (TOC) das amostras sólidas das algas <i>Sargassum c.</i> natural e <i>Sargassum c.</i> oxidada a pH = 2 e [Cr(VI)]=30 mg·L ⁻¹	122
Tabela 19 - Parâmetros do modelo de distribuição contínua para alga <i>Sargassum cymosum</i>	124
Tabela 20 - Parâmetros estimados para o modelo de transferência de massa (T = 25°C).	128
Tabela 21 - Constantes de ligação para Cr(III).	130
Tabela 22 - Constantes do modelo cinético de remoção de Cr(VI) (C _{OC} = 3,0 mmol·L ⁻¹).	135
Tabela 23 - Parâmetros cinéticos obtidos através da aplicação dos modelos propostos para Cr(III). C ₀ = 0,58 mmol·L ⁻¹	146
Tabela 24 - Parâmetros cinéticos obtidos através da aplicação dos modelos propostos para Cr(VI). C ₀ = 0,58 mmol·L ⁻¹	146

Tabela 25 - Parâmetros das Isotermas de Adsorção de Cr(III) em carvão ativado.....	149
Tabela 26 - Parâmetros das Isotermas de Adsorção de Cr(VI) em carvão ativado.....	149
Tabela 27 – Extração de Cr(III) utilizando ultrassom e agitador mecânico ($[Cr(III)]_{inicial} = 52,38 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).	153
Tabela 28 - Extração de Cr(III) utilizando agitador magnético com temperatura ($[Cr(III)]_{inicial} = 31,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).....	156
Tabela 29 - Resultados do planejamento experimental fatorial 2^4 para extração de Cr(III) utilizando sistema emulsionado sem correção de pH.	157
Tabela 30 - Estimativas dos efeitos principais e suas interações para extração de Cr(III) sem correção de pH.....	158
Tabela 31 - ANOVA para a extração de Cr(III) pelo sistema emulsionado sem correção de pH (pH=7,3).....	160
Tabela 32 - Resultados do planejamento experimental fatorial 2^4 para extração de Cr(III) utilizando sistema emulsionado com correção de pH para 4.....	163
Tabela 33 - Estimativas dos efeitos principais e suas interações para extração de Cr(III) com correção de pH para 4.....	164
Tabela 34 - Resultados do planejamento experimental fatorial 2^2 para extração de Cr(III) utilizando sistema emulsionado com correção de pH para 4.....	166
Tabela 35 - Estimativas dos efeitos principais e suas interações para o planejamento 2^2 de extração de Cr(III) com correção de pH para 4.	166
Tabela 36 - ANOVA para a extração de Cr(III) pelo sistema emulsionado para o planejamento experimental 2^2 com correção de pH para 4.....	167
Tabela 37 - Resultados do planejamento experimental fatorial 2^2 para extração de Cr(VI) utilizando sistema emulsionado com correção de pH para 4.....	170
Tabela 38 – Capacidade dos processos aplicados para remoção de cromo de efluentes sintéticos.	172

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância	
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis	
AC	Ácidos Carboxílicos	
B	Biomassa	(g·L ⁻¹)
BET	Brunauer, Emmet e Teller	
BIO-FIX	Turfa de musgo imobilizado com polissulfonas	
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e xileno	
CMC	Concentração micelar crítica	(mmol·L ⁻¹)
C/T	Razão Cotensoativo/Tensoativo	
CTMAB	Brometo de cetiltrimetilamônio	
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente	
DQO	Demanda Química de Oxigênio	(mgO ₂ ·L ⁻¹)
EDAX	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X	
EAA	Espectrometria de absorção atômica	
EPA	Agência de Proteção Ambiental	
EUA	Estados Unidos da América	
F	Fenóis	
<i>F_{obj}</i>	Função Objetivo	
FATMA	Fundação do Meio Ambiente	
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto	
FTIR	Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier	
GAT	Grupos Ácidos Totais	
GBT	Grupos Básicos Totais	
GLP	Gás liquefeito de petróleo	
H₀	Hipótese nula	
H₁	Hipótese alternativa	
IC	Carbono inorgânico	
La	Lactonas	
L_i	Grupo funcional <i>i</i>	
LDF	Força motriz linear	
LSODA	Livermore Solver for Ordinary Differential Equations Automatic Method	
LSRE	Laboratório de Processos de Separação e	

	Reacção	
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	
NCP	Neurospora Crossa Gene	
NPD	Naftaleno, fenantreno e dibenzotiofeno	
O/W	Óleo em água	
PAH	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos	
pH	Potencial Hidrogeniônico	
<i>p</i>	Probabilidade	
R²	Coefficiente de correlação	
R_L	Parâmetro de Equilíbrio Adimensional	
Rpm	Rotação por minuto	(min ⁻¹)
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio	
[SDS]_f	Concentração de dodecil sulfato de sódio final	(mmol·L ⁻¹)
TC	Carbono total	
TOC	Carbono orgânico total	
v/v	Volume/volume	
W/O	Água em óleo	
W	Massa de Adsorvente	(g)

LISTA DE SÍMBOLOS

\AA	Angström	
a_p	Área volumétrica da partícula	$(\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3})$
B	Concentração de Biomassa	$(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
C_e	Concentração de Equilíbrio do Solute na Fase Fluida	$(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
C_H	Concentração do próton na solução	$(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$
C_{ref}	Qualquer Concentração de Equilíbrio da Fase Líquida	$(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$
$D_{h,i}$	Difusividade homogênea no interior da partícula para cada espécie i	$(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
% E	Eficiência de remoção do metal na extração	(%)
h	Velocidade de Adsorção Inicial	$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$
k	Constante de Equilíbrio de Adsorção/Biossorção	$(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$
K_f	Constante de Equilíbrio de Adsorção de Freundlich	$(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$
K_L	Constante de Equilíbrio de Adsorção de Langmuir	$(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$
k_1	Constante da Velocidade Pseudo 1ª Ordem	(h^{-1})
k_2	Constante da Velocidade Pseudo 2ª Ordem	$(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$
K_H	Constante de protonação de equilíbrio aparente para os grupos carboxílicos	$(\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1})$
K'_H	Valor médio da distribuição de afinidades para o próton	$(\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1})$
$K_{i,H}^{int}$	Constante de equilíbrio intrínseco para os íons hidrogênio para cada sítio ligante i)	$(\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1})$
K_m	Constante de equilíbrio aparente do íon metálico para os grupos carboxílicos	$(\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1})$
k_p	Coefficiente de transferência de massa na partícula	$(\text{cm}^3 \text{ fluido} \cdot \text{cm}^2 \text{ partícula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
K_S	Constante de equilíbrio termodinâmico de hidrólise do cromo	
m_i	Massa inicial de alga	(g)
$m_{H,i}$	Medida da heterogeneidade global da ligação dos prótons aos sítios ativos (i=1	

	carboxílico; i=2 hidroxílico)	
m_s	Massa após a secagem da alga	(g)
n	Constante de Freundlich;	
q_e	Quantidade de metal Adsorvida no Equilíbrio	(mg·g ⁻¹)
Q_H	concentração máxima dos grupos carboxílicos	(mmol·g ⁻¹ ou mg·g ⁻¹)
$\langle q_i \rangle$ \square	Concentração média de íon metálico na fase sólida	(mg·g ⁻¹)
$Q_{max,j}$	carga ou concentração total da classe de sítios ativos j (j=1 grupo carboxílico; j=2 grupo hidroxílico)	(mmol·g ⁻¹ ou mg·g ⁻¹)
q_m	Capacidade Máxima de Adsorção	(mg·g ⁻¹)
q_t	Quantidades adsorvidas de metal no tempo t	(mg·g ⁻¹)
r_{hyb}	Raio do íon hidratado	(Å)
Q_H	carga da partícula na desprotonação	(mmol·g ⁻¹)
r_j	velocidade da reação	
S_R^2	Variância residual do modelo	(mmol·g ⁻¹) ²
t	Tempo	(min, h)
V	Volume da Solução	(L)
VHg	Volume específico de mercúrio	(cm ³ ·g ⁻¹)
z	Distância do plano de simetria	cm

LETRA GREGA

α	Nível de significância	
$\tau_{d,i}$	Tempo de difusão na partícula	(s)
$\theta_{T,H}$	Fração total dos sítios ocupados pelas espécies H	
ΔG	Energia Livre de Gibbs	(J)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	33
1.1 OBJETIVOS	34
1.1.1 Objetivo Geral	34
1.1.2 Objetivos Específicos	34
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	37
2.1 A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA	37
2.1.1 Consumo de água em uma refinaria de petróleo	39
2.1.2 Efluentes líquidos na indústria petroquímica	39
2.2 METAIS PESADOS	40
2.2.1 Cromo	43
2.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	44
2.4 TRATAMENTOS PARA A REMOÇÃO DE METAIS PESADOS	46
2.4.1 Adsorção	47
2.4.1.1 Isotermas de Adsorção	48
2.4.1.2 Cinética de Adsorção	52
2.4.1.3 Adsorventes	54
2.4.2 Biossorção	56
2.4.2.1 Algas marinhas	57
2.4.2.2 Mecanismos de biossorção	59
2.4.2.3 Fatores que afetam a biossorção	61
2.4.3 Aplicações da Adsorção/Biossorção na remoção de metais pesados	64
2.4.4 Extração líquido-líquido por sistemas emulsionados	65
2.4.4.1 Tensoativos ou surfactantes	65
2.4.4.2 Emulsões	67
2.4.4.3 Microemulsões	73
2.4.5 Aplicações da extração líquido-líquido em sistemas emulsionados	76
2.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	77
3 MATERIAIS E MÉTODOS	83
3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES	83
3.2 ADSORVENTE E BIOSSORVENTE	84
3.3 EQUIPAMENTOS	85
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE E BIOSSORVENTE	86
3.4.1 Carvão Ativado	86
3.4.2 <i>Sargassum cymosum</i>	87
3.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	90

3.5.1 Determinação das condições experimentais de adsorção	90
3.5.2 Estudo cinético em batelada	91
3.5.3 Isotermas de Equilíbrio	91
3.6 ENSAIOS DE BIORSORÇÃO	92
3.6.1 Testes preliminares para escolha do biossorvente	92
3.6.2 Estudo cinético de biossorção/redução de Cr(VI) em batelada	92
3.6.3 Estudo cinético de biossorção de Cr(III) em batelada	93
3.6.4 Isoterma de equilíbrio	94
3.7 ENSAIOS DE EXTRAÇÃO	94
3.7.1 Determinação da concentração micelar crítica	94
3.7.2 Processo de extração	101
3.7.2.1 Critérios de escolha dos componentes da emulsão	95
3.7.3 Processo de reutilização da fase emulsão	102
3.8 METODOLOGIA DE ANÁLISE	102
3.8.1 Análise de Cr(VI)	102
3.8.2 Análise de Cr(total)	103
4 MODELAGEM MATEMÁTICA	105
4.1 QUANTIFICAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS	105
4.2 EQUILÍBRIO DE Cr (III) PARA O BIORSORVENTE	106
4.3 CINÉTICA DE REMOÇÃO DE CR (III) PARA O BIORSORVENTE	109
4.4 CINÉTICA DE REMOÇÃO DE Cr(VI) PARA O BIORSORVENTE	111
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	115
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	115
5.1.1 Análises Físicas e Químicas	115
5.1.2 Caracterização Textural	116
5.1.3 Caracterização Morfológica	117
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIORSORVENTE	118
5.2.1 Teor de umidade e sólidos voláteis	118
5.2.2 Análise de porosimetria de mercúrio e picnometria de hélio	118
5.2.3 Espectrofotometria de infravermelho (FTIR)	119
5.2.4 Carbono Orgânico Total	121
5.2.5 Titulação Potenciométrica	122
5.3. TESTES PRELIMINARES DE BIORSORÇÃO	125
5.4 CINÉTICAS DE BIORSORÇÃO DE Cr (III) EM BATELADA	126
5.5 EQUÍLÍBRIO DE BIORSORÇÃO DE Cr(III)	128
5.6 CINÉTICA DE BIORSORÇÃO/REDUÇÃO DE Cr(VI)	133

5.6.1 Efeito do pH na remoção de Cr(VI)	137
5.6.2 Efeito da concentração inicial na remoção de Cr(VI)	139
5.6.3 Efeito da concentração da biomassa na remoção de Cr(VI)	140
5.7 TESTE PRELIMINARES DE ADSORÇÃO DE Cr(III) EM CARVÃO ATIVADO	141
5.7.1 Granulometria	141
5.7.2 Concentração de Adsorvente	142
5.7.3 pH	143
5.8 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO	143
5.9 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO	146
5.10 EXTRAÇÃO DE CROMO POR SISTEMAS EMULSIONADOS	149
5.10.1 Determinação da CMC	149
5.10.2 Testes preliminares de extração de Cr(III)	150
5.10.2.1 Etapa a	150
5.10.2.2 Etapa b	152
5.10.2.3 Etapa c	156
5.10.3 Planejamento experimental para extração de cromo	157
5.10.4 Reutilização da emulsão	170
5.11 COMPARAÇÃO DAS METODOLOGIAS APLICADAS	171
6 CONCLUSÕES	175
REFERÊNCIAS	179

1 INTRODUÇÃO

Como consequência do aperfeiçoamento tecnológico e da proliferação da indústria, o volume de efluentes gerados é cada vez maior. O controle das condições em que estes efluentes são descartados em corpos de águas superficiais ou subterrâneas compreende ação vital para a redução de impactos ambientais e a preservação de recursos naturais.

Alguns metais pesados são substâncias altamente tóxicas e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes. Dessa forma, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados na rede pública, para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico. Tem sido reconhecido e confirmado, através de estudos toxicológicos, que alguns íons metálicos são uma ameaça grave para a saúde humana, para os animais e plantas. Há íons metálicos tóxicos que tendem a substituir outros elementos nas moléculas biológicas, tornando-as, desta forma, disfuncionais; outros desnaturam as proteínas ou inibem a catálise enzimática. Uma vez absorvidos, estes íons podem permanecer nos tecidos durante muito tempo e acumulam-se na cadeia alimentar, o que aumenta ainda mais o perigo para o homem. Por outro lado, a presença simultânea de diferentes íons metálicos tóxicos pode produzir um efeito superior à soma individual de cada um deles (efeito sinérgico).

Cobre e cromo são dois dos metais mais comuns encontrados em efluentes de indústrias petroquímicas e também estão presentes em efluentes finais de outras instalações industriais. A indústria de refino de petróleo ainda gera catalisadores de conversão contaminados com níquel, vanádio e cromo (BARAKAT, 2011). Os efluentes obtidos nessas indústrias contêm cromo hexavalente em concentrações que variam de décimos a centenas de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Inibidores são adicionados aos sistemas de resfriamento de água para aliviar problemas de corrosão e de crescimento de microrganismos. Muitos metais pesados, particularmente cromato, são inibidores de corrosão padrão e têm uma longa história de uso comercial de sucesso devido à sua excelente eficiência em diferentes condições (MIRBAGHERI e HOSSEINI, 2005).

Os processos convencionais para remoção de metais pesados a partir de águas residuais incluem muitos processos, tais como precipitação química, flotação, adsorção, troca iônica e deposição eletroquímica. Dentre os vários processos existentes, o de adsorção apresenta grande eficiência na remoção de metais pesados presentes em

baixas concentrações. Desta forma, tem-se estimulado o desenvolvimento de pesquisas voltadas para se empregar bioSORVENTES para remover e recuperar metais pesados baseados nas propriedades que certos materiais naturais de origem biológica têm de fixar metais. Entre os bioSORVENTES mais promissores destacam-se as algas que são capazes de acumular 25 % em excesso, relativamente ao seu peso seco, de cátions metálicos tóxicos como Cr^{3+} e outros (VOLESKY, 2003).

Como nos últimos anos os métodos de “extração verde” têm ganhado grande impulso, é importante dizer que nem sempre é possível eliminar completamente a utilização de solventes orgânicos na extração líquido-líquido. No entanto, os volumes foram consideravelmente reduzidos de modo que tem sido aplicada para a extração líquido-líquido de metais de efluentes industriais.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho é investigar e comparar a remoção de cromo de efluentes sintéticos da indústria petroquímica por diferentes processos de tratamento: processo de adsorção, bioSORÇÃO e extração líquido-líquido em sistemas emulsionados.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- coleta e seleção de bioSORVENTES de baixo custo, tais como as algas marinhas encontradas na costa brasileira para a remoção de cromo: *Sargassum cymosum*, *Hypnea musciformis* e *Ulva lactuca*;
- caracterização física e química do bioSORVENTE *Sargassum cymosum*;
- estudo do equilíbrio e cinética de oxidação/bioSORÇÃO do Cr(VI) e adsorção de Cr(III) pelo bioSORVENTE selecionado;
- avaliação da influência dos diferentes fatores ambientais (pH, massa de adsorvente ou biomassa, concentração inicial) no equilíbrio e cinética de oxidação/bioSORÇÃO do Cr(VI) e bioSORÇÃO de Cr(III) em soluções;

- estudo e determinação de grupamentos ligantes na superfície celular das algas, responsáveis pela ligação com cátions metálicos e redução de espécies metálicas aniônicas, através da técnica de FTIR e titulação potenciométrica;
- estudo do equilíbrio e cinética de adsorção de Cr(VI) e Cr(III) pelo adsorvente carvão ativado;
- estudo de extrações líquido-líquido e da transferência de massa através de uma interface visando a remoção de Cr (III) de efluentes sintéticos petroquímicos;
- estudo da influência das variáveis temperatura, agitação, razão cosurfactante/surfactante, concentração de sal e pH para a seleção das melhores condições do processo;
- comparação dos processos de biossorção, adsorção e extração líquido-líquido em sistemas emulsionados com relação à remoção de cromo de efluentes sintéticos, visando a proposição de um tratamento final que obedeça aos limites propostos pela legislação ambiental vigente.

Para melhor compreensão o trabalho foi dividido em capítulos:

No Capítulo 1 (atual) tem-se uma introdução geral ao trabalho realizado, bem como o objetivo geral e objetivos específicos que esta investigação pretende alcançar.

No Capítulo 2 encontram-se a revisão bibliográfica com os aspectos teóricos que serviram de base à elaboração deste trabalho. Primeiramente é apresentada a indústria petroquímica e o consumo de água em uma refinaria o que resulta no efluente líquido. Em seguida é apresentada a problemática dos metais pesados no ambiente dando enfoque ao cromo, bem como parâmetros e limites aceitáveis de concentração de descarte, desse metal, de efluentes líquidos sobre corpos d'água no Brasil. Na seqüência, é introduzido um pequeno embasamento teórico sobre adsorção, biossorção, emulsões e microemulsões e processo de extração líquido-líquido. Finalmente, estão relacionados os principais tipos de tratamentos de efluentes contaminados com metais pesados, com uma breve discussão e algumas aplicações baseadas na literatura a respeito dos mesmos.

No Capítulo 3 está a metodologia experimental utilizada neste estudo. É apresentado o adsorvente e os biossorventes utilizados, a metodologia aplicada para caracteriza-los, os procedimentos: para obtenção das cinéticas e isotermas de adsorção e biossorção, para

obtenção das emulsões e processo de extração (planejamento experimental) e finalmente, para quantificação do Cr(total) e Cr(VI).

No Capítulo 4 é apresentada a modelagem matemática utilizada para a quantificação dos grupos funcionais, para cálculo do equilíbrio de biossorção de Cr(III), da cinética biossorção de Cr(III) e da cinética de biossorção/redução de Cr(VI).

O Capítulo 5 apresenta todos os resultados obtidos e a discussão a respeito dos mesmos.

Finalmente, no Capítulo 6 encontram-se as conclusões finais e algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste Capítulo estão apresentados os aspectos teóricos que serviram de embasamento ao trabalho desenvolvido. Para melhor compreensão, estes aspectos estão divididos em cinco sub-capítulos: a indústria petroquímica, metais pesados, legislação ambiental, tratamentos para remoção de metais pesados e planejamento experimental.

2.1 A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

Segundo Speight (1999), o petróleo é formado a partir da decomposição de plantas e animais marinhos, sendo resultado da transformação destes por meio das mudanças de calor e pressão sob a superfície da terra. O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e de pequenas quantidades de compostos orgânicos, contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio, assim como baixas concentrações de compostos orgânicos metálicos, principalmente níquel e vanádio (PEDROZO *et al.*, 2002).

A descoberta do petróleo no Brasil aconteceu em Lobato, na Bahia, no subúrbio de Salvador, em 1939, passando pela criação da PETROBRAS em 1953.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) divulgou em seu Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural referente a abril de 2012, que a produção brasileira de petróleo e gás natural foi de aproximadamente 2,022 milhões de bbl (unidade de volume equivalente a 158,98 litros) por dia, e a de gás natural de 65 milhões de metros cúbicos por dia. Houve uma redução de aproximadamente 1,5 % na produção de petróleo se comparada com o mesmo mês em 2011 e de 3,2 % na produção de petróleo se comparada ao mês anterior. No gás, houve aumento de aproximadamente 4,4 % na produção de gás natural se comparada ao mesmo mês em 2011 e redução de 1,4 % em relação a março de 2011. Aproximadamente, 94,3 % da produção de petróleo e gás natural foram extraídos de campos explorados pela Petrobras. Foram produzidos em campos marítimos 91,2 % do petróleo e 75,8 % do gás natural brasileiros.

(ANP, 2012).

A Petrobras avançou mais uma posição e passou do quarto para o terceiro lugar no ranking PFC Energy 50, divulgado em 24/01/2011, que lista as maiores empresas de energia do mundo em valor de

mercado. No mês de dezembro de 2010, a Petrobras ficou com US\$ 228,9 bilhões à frente de Shell e Chevron, quarta e quinta colocadas (PETROBRAS, 2011).

No mundo, as regiões mais ricas em petróleo são o Oriente Médio, a Arábia Saudita, o Irã, o Iraque e o Kuwait que dominam o cenário petrolífero mundial com as maiores reservas e maiores produções de petróleo (MILANI *et al.*, 2000).

Nas refinarias, o petróleo é submetido a diversos processos pelos quais se obtém grande diversidade de derivados, tais como: o gás liquefeito de petróleo (GLP), a gasolina, as naftas, o óleo diesel, os gasóleos, os querosenes de aviação e de iluminação, o óleo combustível, o asfalto, os lubrificantes, os solventes, as parafinas, o coque de petróleo e os resíduos. As parcelas dos derivados produzidos em determinada refinaria variam de acordo com o tipo de petróleo processado. Assim, petróleos mais leves dão maior quantidade de gasolina, GLP e naftas, que são produtos leves. Já os petróleos pesados resultam em maiores volumes de óleos combustíveis e asfaltos. No meio da cadeia estão os derivados médios, como o óleo diesel e o querosene (SPEIGHT, 1999).

O principal objetivo dos processos de refino é a obtenção da maior quantidade possível de derivados de alto valor comercial, ao menor custo operacional possível, com a máxima qualidade, minimizando-se ao máximo a geração de efluentes líquidos, gasosos e resíduos sólidos.

As operações de uma refinaria podem ser divididas em quatro grupos de processos, conforme definição a seguir:

- Processos de Separação: são sempre de natureza física e química, e têm por objetivo desdobrar o petróleo em suas frações básicas, ou processar uma fração previamente produzida, no sentido de retirar dela um grupo específico de compostos;
- Processos de Conversão: visam transformar uma fração em outra através de processos químicos;
- Processos de Tratamento: têm por finalidade principal eliminar as impurezas que, estando presentes nas frações, possam comprometer suas qualidades finais, garantindo, assim, estabilidade química ao produto acabado;
- Processos de Suporte: aqueles que se destinam a fornecer insumos à operação dos outros anteriormente citados, ou a tratar rejeitos desses mesmos processos.

2.1.1 Consumo de água em uma refinaria de petróleo

Segundo Barbosa (2005), durante o processo de refino, são consumidas grandes quantidades de água, isto porque praticamente todas as operações, desde a destilação primária até os tratamentos finais, requerem grandes volumes de água de processo e de resfriamento. Em contrapartida, são geradas grandes quantidades de efluentes líquidos, sendo alguns de difícil tratamento.

Os principais usos da água em uma refinaria em valores típicos são (PETROBRAS, 2004):

1. Reposição de Caldeira – 30 %
2. Reposição de Torre de Resfriamento – 30 %
3. Água de Processo e Serviço – 28 %
4. Água Potável – 5 %
5. Outros usos – 7 %

2.1.2 Efluentes líquidos na indústria petroquímica

O Sistema Petrobras descartou, em 2009, 197,2 milhões de m³ de efluentes líquidos, incluindo o esgoto sanitário de suas unidades administrativas e a água produzida no processo de extração de petróleo. A carga de óleos e graxas nos efluentes foi de 1634 toneladas, o volume de demanda química de oxigênio (DQO) lançado foi de 5191 t e o de amônia, 960 t (PETROBRAS, 2009).

O volume de vazamentos de petróleo e derivados registrado em 2009 foi de 254 m³, 38 % inferior ao limite máximo admissível (LMA) estabelecido no Plano de Negócios 2009-2013 (661 m³) (PETROBRAS, 2009).

Os principais contaminantes encontrados nos efluentes líquidos das indústrias petroquímicas podem ser classificados como: sólidos dissolvidos, sólidos suspensos e compostos orgânicos. Os metais pesados, gases dissolvidos, contaminantes biológicos e radioativos aparecem em menor concentração nesses efluentes.

Os efluentes são tratados em estações de tratamento de efluentes situadas nas próprias refinarias, sendo, então, descarregados em estações de tratamento públicas ou em corpos receptores, desde que atendam à legislação ambiental de acordo com o meio receptor de descarga.

2.2 METAIS PESADOS

O termo *metal pesado*, embora seja bastante conhecido, não possui uma definição própria, podendo ter diferentes significados de acordo com a área que se aplica, como: ecologia, oceanografia, química, tratamento de águas e efluentes. Como muitos destes metais são comprovadamente tóxicos, tornou-se usual identificar qualquer metal tóxico, independentemente de sua densidade relativa, como metal pesado. Enfim, o consenso a respeito dos metais pesados é que se trata de elementos associados à poluição e à alta toxicidade (HOMEM, 2001).

Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não degradáveis biologicamente e nem quimicamente, de maneira que podem acumular-se nos componentes do ambiente (solo ou de sedimentos) onde manifestam sua toxicidade (BAIRD, 2002).

Mesmo em concentrações reduzidas, os cátions de metais pesados uma vez lançados num corpo receptor, como por exemplo, em rios, mares e lagoas, ao atingirem as águas de um estuário sofrem o efeito denominado de Amplificação Biológica. Este efeito ocorre em virtude desses compostos não integrarem o ciclo metabólico dos organismos vivos, sendo neles armazenados e, em consequência, a sua concentração é extraordinariamente ampliada nos tecidos dos seres vivos que integram a cadeia alimentar do ecossistema (AGUIAR e NOVAES, 2002).

Os metais pesados ocorrem no ambiente aquático sob diversas formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos; formando ou ficando retidos às partículas coloidais minerais ou orgânicas; ficando retidos no sedimento ou incorporados à biota (AGUIAR E NOVAES, 2002).

As maiores fontes antropogênicas de metais pesados no ambiente incluem extração de metais, processos de fabricação de peças metálicas, tintas e pigmentos, indústria de petróleo cujos efluentes, águas de processo e utilidades têm problemas com contaminação por metais pesados como mostra a Tabela 1 (ZAMBON, 2003).

Tabela 1 - Presença de metais pesados em algumas fontes industriais.

	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Processamento ou produção de petróleo	X	X	X		X	X	X	X
Petroquímica e produtos orgânicos	X	X		X	X		X	X
Fertilizantes	X	X	X	X	X	X		X
Siderurgia	X	X	X	X	X	X	X	X
Metais não-ferrosos	X	X	X	X	X			X

Fonte: BRANDWEIN e BROOKMAN (1982 apud SANTANA, 2008).

As concentrações de metais nas águas produzidas de plataformas marítimas nos Estados Unidos variam em várias ordens de grandeza, dependendo da idade e das bacias geológicas a partir das quais são produzidos petróleo e gás (COLLINS, 1975; NEFF, 2002). A matriz química complexa, concentrada em sais, de grande parte das águas produzidas dificulta a quantificação rigorosa dos metais quando presentes em níveis de traços (GABARDO, 2007). A Tabela 2 apresenta as concentrações dos diferentes componentes da água produzida e suas concentrações na água do mar.

A seguir estão apresentados resumidamente alguns metais pesados, sua origem, fontes de contaminação e impactos no meio ambiente.

Tabela 2 - Composição típica da água produzida do campo de petróleo no Setor Norueguês do Mar do Norte

	Água do Mar(AM)			Água Produzida(AP)			Taxa AP/AM
	Variação	Média	Unid.	Variação	Média	Unid.	
Óleo disperso	-	-	-	15-60	44	mg/L	-
BTEX	-	-	-	1-67	6	mg/L	-
NPD	9-185	88	ng/L	0,06-2,3	1,2	mg/L	13636
PAH	1-45	22	ng/L	130-575	468	µg/L	21173
Ácido orgânico (<C6)	-	-		55-761	368	mg/L	-

	Água do Mar(AM)			Água Produzida(AP)			Taxa AP/AM
	Variação	Média	Unid.	Variação	Média	Unid.	
Fenol (C0-C4)	-	-		0,1-43	8	mg/L	-
Bário (Ba)	22-80	29	µg/L	0,2-228	87	mg/L	3000
Cádmio (Cd)	4-23	10	ng/L	0,5-5	2	µg/L	211
Cobre (Cu)	20-500	240	ng/L	22-82	10	µg/L	42
Mercurí o (Hg)	1-3	2	ng/L	<0,1-26	1,9	µg/L	950
Chumb o (Pb)	20-81	31	ng/L	0,4-8,3	0,7	µg/L	23
Zinco (Zn)	0,3-1,4	0,6	µg/L	0,5-13	7	mg/L	12727
Ferro (Fe)	1,8	1,8	µg/L	0,1-15	4,3	mg/L	2389
Rádio (226Ra)				1,66	1,66	Bq/L	
Rádio (225Ra)				3,9	3,9	Bq/L	
Mangan ês (Mn)		ND		0,1- 0,5	0,45	mg/L	ND
Berílio (Be)				0,02	0,02	mg/L	
Níquel (Ni)				0,02-0,3	0,14	mg/L	
Cobalto (Co)				0,3-1	0,35	mg/L	
Vanádio (V)				0,02-0,5	0,24	mg/L	

ND - Concentrações de água do mar não disponível

Fonte: FROST; JOHENSEN; UTVIK (1998, apud EKINS; VANNER; FIREBRACE, 2005).

2.2.1 Cromo

O cromo é o vigésimo primeiro elemento não gasoso mais abundante na crosta terrestre. A sua concentração varia entre 80 e 200 mg kg⁻¹. Embora o cromo se apresente em vários estados de oxidação, de Cr²⁺ a Cr⁶⁺, a forma mais comum é a trivalente. Este metal raramente se encontra nas águas doces e, mesmo na água do mar, aparecendo geralmente em concentrações inferiores a 1 µg·L⁻¹.

O cromo presente em resíduos industriais aparece principalmente, na forma hexavalente (Cr⁶⁺), como cromato (CrO₄²⁻) e dicromato (Cr₂O₇²⁻). Os compostos de cromo estão presentes em alguns preservantes e em químicos retardantes utilizados no tratamento de incêndios. Os compostos de cromo são adicionados à água de arrefecimento como inibidores de corrosão. Estes compostos são utilizados na manufatura de tintas e corantes, como também em processos de anodização de alumínio e galvanização de metais (PATTERSON, 1985). O Cr³⁺ é utilizado como mordente em tinturaria, na indústria de curtumes, na fabricação de vidros, em cerâmica e fotografia.

Na Tabela 3 apresentam-se valores de concentração de cromo na forma hexavalente e trivalente em águas residuais originadas em diversos processos industriais (PATTERSON, 1985).

Tabela 3 - Concentrações de cromo (III) e (VI) em águas residuárias.

Processo industrial	Concentração de Cr(VI) (mg·L ⁻¹)
Produção de dicromato de sódio	560 - 1490
Produção de óxido de cromo	101
Produção de pigmentos multiproduto	2 - 2000
Resíduo da preparação de tinta	150
Fabricação de alumínio	136
Banhos de revestimento	100000 - 270000
Água de lavagem de banhos de revestimento	73; 450; 2310
Operações de tratamento de metais específicos	
Água de lavagem de polimento	1 - 6
Banho de polimento	10000 - 50000

Processo industrial	Concentração de Cr(III) (mg·L ⁻¹)
Banho de gravura	200 - 58000
Banho de anodização	15000 - 52000
Água de lavagem de anodização	0,2 - 100
Produção de dicromato de sódio	240
Produção de dióxido de titânio	50
Anodização do alumínio	1 - 400
Resíduos de tinturarias	300
Fábrica de curtumes	42 - 52
Revestimento metálico	10,2
Efluente de moagem de aço	5 - 10
Água de lavagem de aço inoxidável	3,5
Lavagem de circuitos impressos	32

2.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

No mundo atual prioriza-se a preservação ambiental. Portanto, é de grande importância reduzir a quantidade, ou melhorar a qualidade dos efluentes descartados nos corpos receptores. As leis ambientais têm contribuído e avançado muito para minimizar a quantidade de contaminantes produzidos nos processos industriais.

No Brasil e em vários países, a legislação ambiental regula o descarte de efluentes sobre corpos d'água limitando a carga poluidora lançada de acordo com o tipo de uso estabelecido para a água do corpo receptor (classe da água).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente através de uma nova Resolução N° 397/2008 que altera os valores dos padrões de lançamento para algumas substâncias, ambos do Art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA n° 357, de 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Na Tabela 4 estão apresentados os valores máximos permissíveis de alguns metais para o lançamento de efluentes em condições padrões de lançamentos.

Tabela 4 - Lançamento de efluentes

Padrões	
Parâmetros inorgânicos	Valor máximo
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	1,0 mg/L CN
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr ⁶⁺
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr ³⁺
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn

Fonte: CONAMA (2008).

Os requerimentos legais a serem cumpridos para a emissão de efluentes se encontram prescritos pela Resolução CONAMA 357/2005, art. 34: os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam às condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis. De acordo com a resolução (CONAMA 357/2005), a quantidade máxima de cromo hexavalente e trivalente nos efluentes de qualquer fonte poluidora não devem ultrapassar o valor de 0,1 mg·L⁻¹ e 1,0 mg·L⁻¹, respectivamente, para que possam ser descartados nos corpos d'água.

A legislação ambiental em vigor no estado de Santa Catarina impõe que, em águas naturais para os corpos d'água classe 1, não serão tolerados lançamentos de efluentes, mesmo tratados. Os Padrões de

Emissão de Efluentes Líquidos são estabelecidos nos limites descritos na Tabela 5 (Decreto nº 14.250 de 1981, FATMA).

Tabela 5 - Lançamento de efluentes.

Padrões	
Parâmetros inorgânicos	Valor máximo
Arsênio total	0,1 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,1 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianetos	0,2 mg/L CN
Cobre total	0,5 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr ⁶⁺
Cromo total	5,0 mg/L Cr
Estanho	4,0 mg/L Sn
Ferro (II) solúvel	15,0 mg/L Fe
Fluoreto	10,0 mg/L F
Manganês (II) solúvel	1,0 mg/L Mn
Mercúrio total	0,005 mg/L Hg
Níquel total	1,0 mg/L Ni
Nitrogênio total	10,0 mg/L N
Prata total	0,02 mg/L Ag
Selênio total	0,02 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	1,0 mg/L Zn

Fonte: FATMA (1981)

2.4 TRATAMENTOS PARA A REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

De acordo com Volesky (1990), para a remoção de metais pesados de efluentes industriais pode-se utilizar os seguintes processos: neutralização, precipitação química, oxirredução, técnicas eletroquímicas, troca iônica (utilizando solventes orgânicos ou resinas sintéticas), carvão ativado e sofisticadas tecnologias com emprego de membranas. Entretanto, estes processos apresentam altos custos e parcial eficiência quando a concentração de metais dissolvidos encontra-se na faixa de 1 a 100 mg·L⁻¹.

Novas tecnologias estão sendo pesquisadas, dentre elas a biotecnologia, com o intuito de amenizar a agressão ambiental, combinando baixos custos e eficiência na remoção de metais pesados (COSTA *et al.*, 1995). Neste trabalho serão estudados três diferentes processos de tratamento visando a remoção de metais pesados de efluentes industriais. Os conceitos teóricos envolvidos serão apresentados nos tópicos a seguir.

2.4.1 Adsorção

O fenômeno de adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre um sólido e um fluido, originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (BLANCO, 2001). Nesse processo, as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1997). A efetividade da adsorção depende de fatores como: temperatura, polaridade da substância, pH da água, pressão e área da superfície.

O fenômeno de adsorção ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido e seu número de coordenação é inferior ao número de coordenação dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada. Na direção normal à superfície, o campo dos elementos da rede não está balanceado; assim, as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação gera uma energia superficial, a qual é responsável pelos fenômenos de adsorção (CIOLA, 1981).

O tipo de ligação que se forma a partir deste tipo de energia superficial pode ser fraca ou forte. Quando o sólido é, por exemplo, iônico e a molécula que se adsorve é polarizável, a ligação formada é forte, e passa a ser conhecida como Adsorção Química ou Quimissorção. Se a ligação é fraca, ao nível de forças de Van der Waals (atração como a de moléculas no estado líquido), a adsorção é conhecida como Adsorção Física ou Fisissorção. Na adsorção física podem formar-

se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (FOUST, 1982).

O processo de adsorção é, por muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (FOUST, 1982).

2.4.1.1 Isotermas de adsorção

O estudo de um processo de adsorção para um dado adsorvente requer o conhecimento de informações de equilíbrio de adsorção. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais são utilizadas para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes para adsorver uma determinada molécula. Quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida q_e e a concentração da fase fluida C_e a uma dada temperatura é chamada de *Isoterma de Adsorção*.

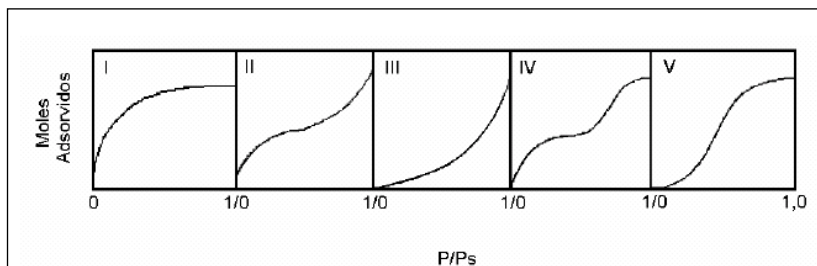
As isotermas de adsorção indicam:

- como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

As isotermas são, sem dúvida, a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente (CASTILLA, 2004).

Dependendo do sólido adsorvente, existem vários tipos de isotermas, sendo que a maioria das isotermas de adsorção física pode ser agrupada em cinco tipos, que foram classificadas segundo Brunauer; Emmett e Teller. (1938 apud VILAR, 2006), frequentemente chamada de classificação de BET (Figura 1).

Figura 1 - Isotermas de Adsorção



Fonte: BRUNAUER; EMMETT; TELLER (1938 apud VILAR, 2006).

As isotermas para sólidos microporosos (microporos < 2 nm), nos quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorbato, são normalmente representadas pelo tipo I. Isto acontece porque, com estes adsorventes, existe uma saturação limite correspondendo ao enchimento completo dos microporos. Ocasionalmente, se os efeitos de atração intermolecular são grandes, a isoterma do tipo V é observada. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro, este muito maior do que o diâmetro molecular do adsorbato (mesoporos: 2 a 50 nm e macroporos: >50 nm). Isotermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros. Nestes sistemas, existe uma progressão contínua com aumento das camadas levando a uma adsorção de multicamadas e depois para condensação capilar. O aumento na capacidade a altas concentrações acontece devido à condensação capilar nos poros de maior diâmetro (RUTHVEN, 1984).

Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918 apud VILAR, 2006) é o modelo mais conhecido e empregado para determinar os parâmetros de adsorção. A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química. Considera-se implicitamente que:

- o sistema é ideal;
- as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;

- cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, entidade adsorvida;
- a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

Esta forma de isoterma é a mais frequentemente utilizada e pode ser expressa pela (1):

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

onde:

q_e = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$);

q_m = quantidade máxima de soluto adsorvido, relacionada à cobertura de uma monocamada ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_L = constante de equilíbrio de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$) ou constante de Langmuir;

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$).

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio, R_L , que é definido pela (2). O valor do parâmetro R_L indica o tipo de isoterma de adsorção, conforme apresentado na Tabela 6 (CIOLA, 1981).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_{ref}} \quad (2)$$

onde:

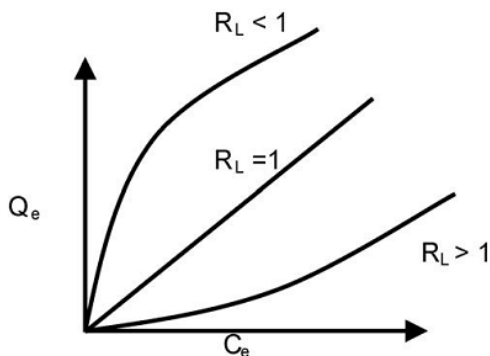
C_{ref} = qualquer concentração de equilíbrio da fase líquida.

Tabela 6 - Fator de separação e tipo de isoterma.

<i>Fator de Separação, R_L</i>	<i>Tipo de Isoterma</i>
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: BHATTACHARYYA e SHARMA (2004).

Figura 2 - Representação esquemática de alguns tipos de isotermas.



Fonte: MOHAN; SINGH; SINGH (2006b).

Isoterma de Freundlich

Outro modelo de isoterma frequentemente aplicado é o modelo de Freundlich (FREUNDLICH, 1907 apud VILAR, 2006). É possível interpretá-lo teoricamente em termos de adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. Este modelo se aplica bem em dados experimentais de faixa de concentração limitada (SUZUKI, 1990; AKSU, 2001; TREYBAL, 1980).

Originalmente empírica, a equação de Freundlich tem a forma geral apresentada na Equação (3).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

onde:

q_e = é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ adsorvente);

C_e = é a concentração na fase líquida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

K_F ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) e n são as constantes de Freundlich. A grandeza do expoente representa a intensidade de adsorção. A adsorção será favorável quando n está na faixa de 2 a 10, indicando a capacidade de adsorção do sistema adsorvente/adsorbato (PERUCH, 1997). Quando o expoente n for unitário, ter-se-á uma isoterma linear que corresponde a um caso especial da isoterma de Freundlich (OLIVEIRA *et al.*, 2010).

2.4.1.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, do adsorvente e do sistema experimental. Vários modelos foram estudados para verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorptivo específico. Dentre os vários modelos cinéticos, os que serão apresentados neste trabalho são: cinética de pseudo 1ª ordem e cinética de pseudo 2ª ordem.

O processo de adsorção de um fluido em um sólido poroso envolve as seguintes etapas:

- transporte das moléculas do fluido do interior da fase fluida até a camada limite que circunda o sólido;
- movimento das moléculas do fluido através da camada limite até a superfície externa do sólido e adsorção nos sítios superficiais externos;
- difusão das moléculas do fluido no interior dos poros do sólido;
- adsorção das moléculas do fluido nos sítios disponíveis na superfície interna do sólido.

Um dos vários processos anteriores pode ser muito mais lento que outros e, neste caso, ele determina a taxa de adsorção (CIOLA, 1981). A primeira etapa de adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorbato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do adsorbato pode acelerar a difusão das moléculas da solução para a superfície do sólido (SOARES, 1998).

Cinética de Pseudo 1ª Ordem

Uma análise simples de cinética de adsorção é a equação de pseudo 1ª ordem apresentada na Equação (4) (RITCHIE, 1977).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{e1} - q_t) \quad (4)$$

Após a integração e aplicação das condições $q_t = 0$, $t = 0$ e $q_t = q_b$, $t = t$, tem-se a Equação (5)

$$\log(q_e - q_t) = \log q_{e1} - \frac{k_1}{2,303} t \quad (5)$$

onde k_1 é a constante da velocidade de adsorção de pseudo 1ª ordem (h^{-1}); t é o tempo de adsorção (h); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas de metal no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, dados em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Por meio da Equação (5), apresentada na forma linearizada, pode-se, por meio do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t encontrar, os valores de q_e e k_1 . Em muitos casos, a equação de pseudo-primeira ordem não possui bons ajustes para todo o período de adsorção; então, a equação é geralmente aplicada acima dos 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção (AKSU e TEZER, 2000).

Cinética de Pseudo 2ª Ordem

Baseada na adsorção de equilíbrio, a equação de pseudo 2ª ordem pode ser expressa na forma da (6) (AZIZIAN, 2004 e GULNAZ; SAYGIDEGER; KUSVURAN, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{e2} - q_t)^2 \quad (6)$$

Integrando, nos mesmos limites da Equação (6), a equação pode ser apresentada na seguinte forma.

$$\frac{1}{(q_{e2} - q_t)} = \frac{1}{q_{e2}} + k_2 t \quad (7)$$

A Equação (7) pode ser linearizada, obtendo-se a Equação (8).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (8)$$

onde k_2 é a constante da velocidade de adsorção de pseudo 2ª ordem ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$); q_{e2} é a quantidade de metal adsorvida no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Esses parâmetros podem ser obtidos através do gráfico (t/q_t) versus t . A velocidade de adsorção inicial ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) pode ser calculada pela Equação (9).

$$h = k_2 \cdot q_{e2}^2 \quad (9)$$

2.4.1.3 Adsorventes

A palavra adsorvente aplica-se usualmente a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas. Os adsorventes mais comuns incluem a sílica gel, o carvão ativado, a alumina, zeólitas sintéticas e diversas argilas (FOUST, 1982).

A escolha dos adsorventes é muito importante. Os sólidos devem ter, entre outras características, boa resistência mecânica para suportar o manuseio. Além disso, os adsorventes são seletivos quanto à capacidade de adsorverem solutos específicos (FOUST, 1982).

Segundo Cooney (1999), o carvão ativado tem sido cada vez mais utilizado para a remoção de compostos orgânicos na água, devido a sua forte afinidade com esses compostos, podendo trabalhar com efluentes que apresentam altas e baixas concentrações de compostos orgânicos, além de ser usado também no tratamento de água para o consumo humano; por isso, no próximo tópico, serão apresentadas mais informações sobre este adsorvente.

Carvão Ativado

Carvão ativado pode ser produzido de materiais carbonáceos, inclusive carvão (betuminoso, sub-betuminoso e lignito), turfa, madeira ou cascas de materiais vegetais.

O carvão ativado possui uma estrutura de poros bem desenvolvida e sua alta capacidade de adsorção está associada principalmente com a distribuição do tamanho dos poros, área superficial e volume de poros (SOARES, 1998). Este material é utilizado com frequência em processos de purificação, desodorização, descoloração, desintoxicação e separação.

As propriedades adsorventes e as propriedades químicas derivam da estrutura e a composição do carvão ativado. A primeira se deve, principalmente, a alta superfície interna do carvão ativado, onde as moléculas de gás ou soluto se movem desde a fase fluida até o interior da partícula, e se unem na superfície do carvão principalmente por forças de dispersão, de forma que a concentração do gás ou do soluto na interface é mais alta do que a do fluido. Como a maior parte da superfície do carvão ativado reside em microporos, são estes os principais responsáveis por sua capacidade de adsorção (RODRIGUES-REINOSO e SÁBIO-MOLINA, 1998). O carvão ativado possui uma área superficial interna na faixa de 500 a 1500 m²·g⁻¹ e esta grande área faz deste um efetivo adsorvente (KOUYOUMDJIEV, 1992).

Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado (CASTILLA, 2004). Nos microporos é onde ocorre intensamente a adsorção; os microporos estão em forma de espaços dimensionais entre paredes de grafite, ou cristais dimensionalmente planos compostos por átomos de carbono.

Os carvões ativados podem ser obtidos a partir de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita (CLAUDINO, 2003). A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte à temperatura superior a 200 °C. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂, CH₄), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. O produto carbonizado geralmente apresenta uma pequena capacidade de adsorção, pois seus interstícios livres são ocupados ou parcialmente bloqueados com carbono desorganizado ou outros produtos da decomposição (RODRIGUES-REINOSO e SÁBIO-MOLINA, 1998; WIGMANS, 1989). A ativação é o processo subsequente à pirólise, e consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental, na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Deseja-se, no processo de ativação, o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica, etc.), de acordo com a configuração requerida para uma aplicação específica (SOARES, 2001). Há dois tipos de ativação: ativação química, que envolve a impregnação de agentes como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor carbonizado. Em seguida, o reagente químico é removido, por exemplo, por extração (reação com ácidos, no caso do ZnCl₂, e neutralização, no caso do H₃PO₄), expondo a estrutura porosa do carvão ativado (NASRIN *et al.*, 2000); e a ativação física que consiste na gaseificação do material carbonizado pela oxidação com vapor d'água, dióxido de carbono, ar ou qualquer mistura desses gases em uma faixa de temperatura entre 800 °C e 1100 °C. Durante a ativação, o carbono desorganizado contido no material carbonizado é o primeiro a reagir com os gases do processo de ativação, expondo a superfície dos cristalitos elementares à ação dos gases ativantes. Um maior desenvolvimento da porosidade depende do mecanismo de

remoção de carbono através da formação de sítios ativos (WIGMANS, 1989).

2.4.2 Biossorção

A busca por novas tecnologias envolvendo a remoção de metais tóxicos de águas residuais tem direcionado a atenção para a biossorção, baseada na capacidade de ligação dos metais com vários materiais biológicos. Biossorção pode ser definida como a habilidade de materiais biológicos acumularem metais pesados de águas residuais. Os biossorventes testados podem ser classificados nas seguintes categorias: bactérias (THACKER, *et al.*, 2006), fungos (PARK, *et al.*, 2005a), algas (DAVIS; VOLESKY; VIEIRA, 2000; HAN, *et al.*, 2007; PARK, *et al.*, 2007a; GUPTA e RASTOGI, 2009), leveduras (PARK, *et al.*, 2008a), produtos agrícolas (PARK, *et al.*, 2008b) e outros (MOHAN e PITTMAN Jr, 2006a). Eles têm provado ser biossorventes potenciais para remoção de metais. As maiores vantagens do método de tratamento de biossorção convencional incluem (AHALYA; RAMACHANDRA; KANAMADI, 2003):

- baixo custo;
- alta eficiência;
- minimização de lamas químicas e/ou biológicas;
- não requer nutrientes adicionais;
- regeneração do biossorvente; e
- possibilidade de recuperação do metal.

O processo de biossorção envolve uma fase sólida (adsorvente ou biossorvente: material biológico) e uma fase líquida (solvente, normalmente água) contendo uma espécie dissolvida para ser adsorvida (adsorbato, íons metálicos). Devido à alta afinidade do adsorvente pelos adsorbatos, o último é atraído e ligado por diferentes mecanismos. O processo continua até que o equilíbrio seja estabelecido entre a quantidade de sólido ligado com os adsorbatos e sua porção remanescente na solução. O grau de afinidade do adsorvente pelo adsorbato determina sua distribuição entre o sólido e a fase líquida (AHALYA; RAMACHANDRA; KANAMADI, 2003).

Uma fonte de biomassa econômica que está disponível em quantidades abundantes nos oceanos são os diferentes tipos de macroalgas marinhas. No entanto muitas das contribuições estudam a bioacumulação de metais tóxicos por algas marinhas vivas e em menor grau algas de água doce focadas em aspectos toxicológicos, acumulação

de metais e indicadores de poluição por biomassa viva, metabolicamente ativa.

2.4.2.1 Algas Marinhas

As algas marinhas são classificadas em 12 classes, além de vários grupos menores. As principais classes são *Chlorophyceae*, *Phaeophyceae* e *Rhodophyceae* (BONEY, 1966; BICUDO e BICUDO, 1970). A identificação das classes baseia-se na diferença de cores.

Existem vários grupos químicos que podem atrair e sequestrar os metais na biomassa: grupos acetamidos de quitina, polissacarídeos estruturais de fungos, grupos fosfatos e aminos em ácidos nucleicos, grupos amido, amino, sulfidril e carboxil nas proteínas, hidroxil em polissacarídeos e, principalmente, carboxil e sulfatos em polissacarídeos de algas marinhas que pertencem à divisão *Phaeophyta*, *Rhodophyta* e *Chlorophyta*. No entanto, não significa necessariamente que a presença de alguns grupos funcionais garanta a bio sorção, possivelmente devido a barreiras estéricas, conformacionais ou outras barreiras (AHALYA; RAMACHANDRA; KANAMADI, 2003).

Boney (1966) classificou as algas de acordo com seus diferentes produtos e pigmentos:

- Clorofíceas (*Chlorophyceae*): Algas verdes – caracterizam-se pela presença nos cloroplastos dos pigmentos verdes característicos, clorofila *a* e clorofila *b*, além de xantofilas e caroteno. Têm o amido (produto de assimilação) como substância de reserva normalmente acumulada, associado à organela especializada – pirenóide, que é parte do cloroplasto; a célula mãe apresenta dois ou quatro flagelos de igual comprimento. As paredes das células contêm principalmente celulose.
- Feofíceas (*Phaeophyceae*): Algas marrons – caracterizam-se pela predominância nos feoplastos de xantofilas (a mais importante é a fucoxantina) sobre as clorofilas *a* e *b* e carotenos. As substâncias de reserva mais comumente encontradas são a laminarina (polissacarídeo solúvel), manitol e gorduras. As células mãe têm a forma de pera, com flagelos desiguais, inseridos lateralmente; as paredes da célula contêm alginatos, fucoidina e celulose.
- Rodofíceas (*Rhodophyceae*): Algas vermelhas – caracterizam-se pela predominância nos rodoplastos dos pigmentos ficocromoproteico: r. ficocianina e r. ficoeritrina (ficobilinas) sobre clorofila *a* e *b*, xantofilas e caroteno. O amido-de-florídeas é a

principal substância de reserva, acumulada sob a forma de grânulos na célula. As paredes das células contêm poligalactose e celulose, ocasionalmente de carbonato de cálcio.

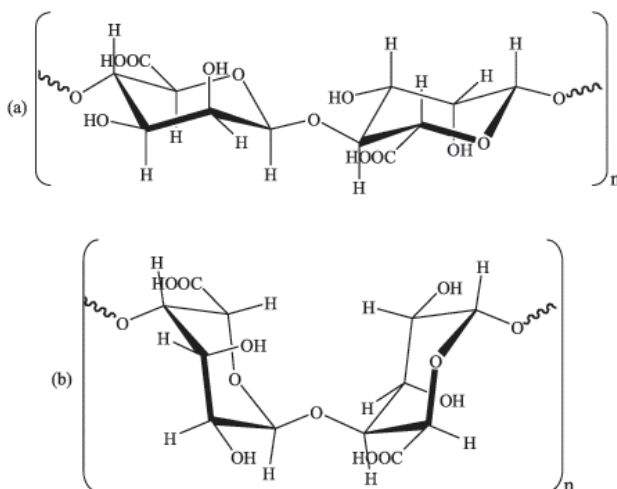
Os constituintes da parede celular das algas marinhas indicam as principais diferenças entre as diversas classes de algas. A celulose é o constituinte básico da maioria das algas e está associada à pectina da parede celular, juntamente com outras substâncias, tais como a algina, a fucoidina e os ésteres poligalactoses-sulfatos. Estes consistem numa cadeia longa de polissacarídeos, aos quais estão associados diferentes resíduos de açúcares, a depender do tipo de alga marinha analisada. Em algumas algas marinhas verdes, a parte externa da parede celular consiste basicamente de pectina. O ácido algínico é muito encontrado em algas marinhas pardas e sua presença é função do habitat e das variações sazonais aos quais a alga marinha está sujeita. Em alguns tipos de algas marinhas pardas é comum também a presença de ácido fuccínico. Polissacarídeos de grande complexidade formam a parede celular das algas marinhas vermelhas sendo que a galactose parece ser o principal resíduo de açúcar e as carragenas e ágar, os principais constituintes da mucilagem que forma essa parede celular. É comum entre as algas marinhas vermelhas, a presença de substâncias calcárias, depositadas em sua parede celular, associadas à camada de pectina formada através de processos metabólicos que incluem a fotossíntese. Em alguns casos, a presença destes compostos calcários está associada à sobrevivência destas espécies em mares revoltos (BONEY, 1966).

As algas possuem uma capacidade elevada de ligação com metais em que a parede celular desempenha um importante papel na ligação com o metal. Isto ocorre devido à presença de grupos carboxílicos e sulfônicos nos polissacarídeos da parede celular das algas, que podem atuar como sítios de ligação para metais. O alginato, que é composto de ácidos manurônico e gulurônico, é o principal polissacarídeo presente em algas marrons e oferece grupos carboxílicos. Para *Sargassum*, tem sido relatado o conteúdo de alginato entre 17 % e 45 % (FOUREST e VOLESKY, 1996) que corresponde a $0,85 \pm 0,25$ meq·g⁻¹ de grupos carboxílicos por peso seco. Em algas marrons, os grupos carboxílicos do alginato são mais abundantes do que os grupos carboxila ou amina da proteína e, portanto, susceptível de serem os principais sítios de ligação. Grupos sulfato parecem ser de importância secundária (SCHIEWER e WONG, 2000).

O principal componente responsável pela adsorção do metal é o alginato que está presente em forma de gel nas paredes celulares das algas. O ácido algínico ou alginato é uma característica das algas

marrons e este nome comum designa uma família de polissacarídeos lineares que contêm resíduos de β -D-manurônico (1 \rightarrow 4) ligados e ácido α -L-gulurônico arranjados em uma forma não regular ao longo da cadeia (Figura 3) (DAVIS; VOLESKY; VIEIRA., 2000; DITTERT, *et al.*, 2012). Os alginatos são os principais polissacarídeos do esqueleto das algas marrons, podendo atingir 40 % do peso seco. As paredes celulares das algas marrons são muito porosas e facilmente permeáveis por espécies iônicas pequenas.

Figura 3 - Composição dos alginatos: a) cadeia de resíduos de ácidos manurônicos; b) cadeia de resíduos de ácidos gulurônicos



Fonte: KAWAGUTI e SATO (2008).

2.4.2.2 Mecanismos de biossorção

A ligação dos metais às superfícies, no processo de biossorção, tem sido atribuída a um diferente número de mecanismos como a complexação, quelatação, adsorção, permuta iônica ou microprecipitação (como metal ou como complexo metálico) (VOLESKY, 1990). É um fato reconhecido que a combinação de vários mecanismos, cada um funcionando independentemente, pode contribuir para a remoção total do metal. Os estudos realizados na área da biossorção não têm visado fundamentalmente à identificação de mecanismos específicos. No entanto, o mecanismo global pode incluir

sub-mecanismos que contribuem para a remoção do íon metálico (VILAR, 2006).

Os mecanismos de bioadsorção são complexos e diferentes mecanismos podem ocorrer ao mesmo tempo.

Adsorção Física: ocorre pela atuação das forças de Van der Waals. Kuyucak e Volesky (1988) consideraram a hipótese de que a bioadsorção de urânio, cádmio, zinco, cobre e cobalto por biomassa morta de algas, fungos e leveduras ocorre através de interações eletrostáticas entre íons metálicos na solução e a parede celular das células microbiais. Interações eletrostáticas têm sido demonstradas como sendo responsáveis pela bioadsorção de cobre pela bactéria *Zoogloea ramigera* e alga *Chlorella vulgaris* (AKSU; SAG; KUTSAL, 1992), pela bioadsorção de cromo pelo fungo *Ganoderma lucidum* e *Aspergillus niger*.

Troca Iônica: paredes celulares de microrganismos contêm polissacarídeos e íons de metais bivalentes trocados com íons opostos de polissacarídeos. Por exemplo, os alginatos de alga marinha ocorrem como sais K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Estes íons podem trocar com íons opostos, tais como Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} resultando na bioadsorção de metais pesados (KUYUCAK e VOLESKY, 1988).

Complexação: a remoção de metais da solução pode também ocorrer pela formação de complexos na superfície da célula depois da interação entre o metal e grupos ativos. Aksu; Sag e Kutsal (1992) consideraram a hipótese de que a bioadsorção de cobre por *C. vulgaris* e *Z. ramigera* ocorre através de ambos os mecanismos de adsorção e formação de bandas coordenadas entre metal e grupos amino e carboxil dos polissacarídeos da parede celular. Complexação foi considerado como sendo o mecanismo único responsável pela acumulação de cálcio, magnésio, cádmio, zinco, cobre e mercúrio por *Pseudomonas syringae*. Microrganismos podem também produzir ácidos orgânicos (por exemplo, ácido cítrico, oxálico, fumárico, glucônico, láctico e málico), que podem quelar metais tóxicos resultando na formação de moléculas metal-orgânicas. Estes ácidos orgânicos ajudam na solubilização de compostos metálicos e na lixiviação da superfície. Metais podem ser bioadsorvidos ou complexados por grupos carboxílicos encontrados em polissacarídeos microbiais e outros polímeros.

Precipitação: pode ser também dependente do metabolismo celular ou independente dele. No primeiro caso, a remoção do metal da solução é muitas vezes associada ao sistema defensivo ativo dos microrganismos. Eles reagem na presença de um metal tóxico produzindo compostos que favorecem o processo de precipitação. A

precipitação não dependente do metabolismo celular pode ser uma consequência da interação química entre o metal e a superfície da célula. Vários mecanismos de bioadsorção mencionados podem ocorrer simultaneamente.

2.4.2.3 Fatores que afetam a bioadsorção

A investigação da eficácia da adsorção do metal pela biomassa microbiana é essencial para a aplicação industrial da bioadsorção, pois ela dá informações sobre o equilíbrio do processo que é necessário para o projeto do equipamento.

A seguir são apresentados os fatores que afetam o processo de bioadsorção:

Temperatura: a influência da temperatura no processo de bioadsorção depende do tipo de bioadsorvente. Segundo Mohan e Singh (2002), para valores de temperatura entre 10 e 40 °C, o aumento da temperatura origina um aumento da capacidade de bioadsorção de Cd(II) e Zn(II) em 78 %, usando como adsorvente carvão ativado derivado de bagaço (resíduo da agricultura) num processo de adsorção endotérmico. Aksu (2002), usando como adsorvente a alga verde *Chlorella vulgaris*, verificou que o aumento de temperatura de 15 para 45 °C aumenta a capacidade de bioadsorção em 15 %. Cruz *et al.* (2004), com a alga castanha *Sargassum sp.*, verificaram que o efeito da temperatura entre 25 e 55 °C era desprezível. O aumento de temperatura, além de aumentar a capacidade de adsorção no equilíbrio, também pode aumentar a velocidade de bioadsorção, diminuindo o tempo necessário para atingir o equilíbrio (SÂG e KUTSAL, 2000).

O aumento da bioadsorção de íons metálicos com a temperatura pode ser explicado pela dissociação de espécies químicas presentes no bioadsorvente, o que faz com que haja mais sítios livres para a fixação dos íons metálicos, ou pela diminuição do calor de adsorção, o que facilita a remoção dos íons ligados aos sítios ativos dos bioadsorventes, os quais são depois ocupados pelo íon metálico (PANDAY; PRASAD; SINGH, 1985; KRISHNAN e ANIRUDHAN, 2003).

pH: é um dos parâmetros mais importantes no processo de bioadsorção. Ele afeta a solução química de metais, a atividade dos grupos funcionais na biomassa e a competição de íons metálicos.

Os íons metálicos podem ser classificados em três classes com base no efeito do pH no processo de bioadsorção (WASE e FORSTER, 1997). A primeira classe é adsorvida a $\text{pH} > 5$ e pode ser desorvida a $\text{pH} < 2$. Nesta classe estão Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+}

e Fe^{3+} . Estes cátions ligam-se aos sítios ativos presentes na parede celular do bioissorvente. Mas, à medida que o pH diminui, a carga da parede celular torna-se positiva e inibe a aproximação dos íons positivos. Para as espécies metálicas aniônicas (segundo grupo) como TcO_4^- , PtCl_4^{3-} , CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} e $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ a situação inverte-se: para valores inferiores de pH a bioissorção aumenta. Este efeito é explicado pelo aumento da ligação dos prótons aos sítios ativos, o que torna a superfície carregada positivamente atraindo os ânions. Estão descritas algumas situações em que não foi observado nenhum efeito do pH na capacidade de bioissorção, como, por exemplo, na bioissorção do molibdênio pela alga *Chlorella regularis* (SAKAGUCHI *et al.*, 1981), embora a bioissorção de outros metais pela mesma alga seja afetada pelo pH. Outras espécies metálicas, cujo processo de bioissorção é independente do pH, são Ag^+ , Hg^{2+} e AuCl_4^- (HOSEA *et al.*, 1986). Estes metais constituem o terceiro grupo e, geralmente, são considerados “macios” na natureza porque formam, preferencialmente, complexos covalentes com ligantes “macios”, contendo nitrogênio e enxofre.

Natureza e concentração da biomassa: dos vários estudos realizados pode concluir-se que a eficiência de bioacumulação por organismos vivos depende das condições do meio de cultura, estado fisiológico ou idade do organismo (TSEZOS, 1990). Em determinadas situações, a bioissorção por material morto provou ser mais eficiente do que a bioacumulação por organismos vivos (TSEZOS, 1990; WASE e FORSTER, 1997).

Alguns tipos de biomassa (por exemplo, alga *Chlorella Vulgaris*, biomassa de *Bacillus*, *Sphagnum sp.*) (GUPTA *et al.*, 1998) têm demonstrado uma eficiência semelhante ou maior que a das resinas de permuta iônica. Brower; Ryan e Pazirandeh (1997) compararam algumas resinas de permuta iônica com um bioissorvente (NCP - Neurospora Crossa Gene) (recombinação da bactéria *Escherichia coli*) e verificaram que, para os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} , e Cr^{3+} , a eficiência do bioissorvente é semelhante ou maior que a das resinas de permuta iônica (Duolite GT-73 – resina com o grupo funcional tiol; IRC-718 – resina quelante com o grupo funcional ácido iminodiacético; BIO-FIX – turfa de musgo imobilizado com polissulfonas).

A concentração de biomassa em solução influencia a adsorção específica: para valores de concentração de biomassa baixos existe um aumento na adsorção específica (GADD *et al.*, 1988). Gadd *et al.* (1988) sugeriram que o aumento da concentração da biomassa gera interferência entre os sítios ligantes. Fourest e Roux (1992) invalidaram

esta hipótese e consideraram que a adsorção específica diminui a concentração do metal na solução. Assim, esse fator precisa ser levado em consideração em algumas aplicações de biomassa microbiana como biossorvente.

Presença de outros íons: a presença de outros íons em solução, que competem com os íons metálicos para os sítios ativos do biossorvente, faz diminuir a capacidade de biossorção dos íons metálicos.

Com exceção de OH^- , na maioria dos casos de biossorção, a presença de ânions tende a reduzir a ligação dos íons metálicos (TOBIN; COOPER; NEUFELD, 1987). Isto significa que o biossorvente tem uma menor afinidade para os complexos metal-ânion do que para o íon metálico hidratado. No entanto, a afinidade para esses complexos, metal-ânion, depende do ânion, diminuindo do seguinte modo: $\text{SO}_4^{2-} > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ (HELFFERICH, 1995).

Biossorção é usada principalmente no tratamento de águas residuárias onde mais de um tipo de íons metálicos pode estar presente; a remoção de um íon metálico pode ser influenciada pela presença de outros íons metálicos. Por exemplo: adsorção de urânio por biomassa de bactéria, fungos e leveduras não foi afetada pela presença de magnésio, cobalto, cobre, cádmio, mercúrio e chumbo na solução (SAKAGUCHI e NAKAJIMA, 1991). Ao contrário, a presença de Fe^{2+} e Zn^{2+} influencia na adsorção de urânio por *Rhizopus arrhizus* (TSEZOS e VOLESKY, 1982). A adsorção de cobalto por diferentes microrganismos pode ser inibida pela presença de urânio, chumbo, mercúrio e cobre (SAKAGUCHI e NAKAJIMA, 1991).

Área superficial específica: como a biossorção é um fenômeno de superfície, a eficiência do processo é proporcional à superfície total ativa por unidade de massa do biossorvente. A área superficial específica do adsorvente aumenta com a diminuição da granulometria e com o aumento da porosidade, quando este é acompanhado da diminuição do tamanho de poros do sólido (WEBER, 1972).

Tien (2002) verificou que a área superficial específica de diferentes algas diminui na seguinte ordem: *O. limnetica* > *C. vulgaris* > *E. elegans* > *A. spiroidesque*. Verificou, ainda, que a capacidade de biossorção dos íons Cu^{2+} e Pb^{2+} apresentavam a mesma tendência, indicando que a área específica é um indicador da capacidade de biossorção. No entanto, apesar da alga *O. limnetica* ter a maior área específica, ela apresenta uma baixa capacidade de fixação de Cd^{2+} , o que sugere que possui centros ativos com menor afinidade para o cádmio.

2.4.3 Aplicações da adsorção/biossorção na remoção de metais pesados

Carvão ativado tem sido amplamente utilizado na remoção de metais pesados. Sua plena utilização deriva principalmente a partir de seu grande volume de microporos e mesoporos e da área superficial elevada resultante.

Resíduos de carvão ativado e carvão ativado fresco foram pré-tratados por aquecimento com ácidos minerais (ácido sulfúrico e ácido nítrico) a uma temperatura elevada para preparar diversos graus de adsorventes para avaliar o seu desempenho na remoção de Cr (VI) da fase aquosa. A capacidade máxima de adsorção (q_m) dos adsorventes selecionados tratados com ácido sulfúrico e ácido nítrico, calculado a partir da isoterma de Langmuir, foram 7,485 e 10,929 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente (GHOSH, 2009).

Lyubchik e colaboradores (2004) estudaram cinéticas e termodinâmica de adsorção do Cr(III) em carvão ativado preparado de resíduos orgânicos naturais co-processados comparando com adsorção em carvão ativado Norit disponível comercialmente. Dois modelos empíricos clássicos foram aplicados para ajustar os dados experimentais: Freundlich e Langmuir. Adsorção de cromo total pelo carvão ativado a partir de resíduos co-processados foi maior, seguido do carvão ativado Norit comercial sob condições semelhantes (1,09 e 1,01 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente, a 30 °C). A energia de ativação relativamente baixa de $\sim 60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sugeriu uma adsorção de difusão controlada sobre o carvão a partir de resíduos co-processados, enquanto que os valores relativamente elevados para o carvão Norit de $92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ indicaram que o processo foi controlado através de reações químicas. A energia livre da adsorção em todas as temperaturas foi negativo, indicando um processo espontâneo. Os valores positivos de entropia indicaram a existência de troca iônica e as reações de substituição resultaram na criação de impedimento estérico nos sistemas estudados.

No estudo de Yun e colaboradores (2001) foi investigada a biossorção de cromo trivalente pela biomassa de alga marrom *Ecklonia* protonada. A titulação da biomassa revelou que ela contém pelo menos três tipos de grupos funcionais. A espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) mostrou que o grupo carboxílico foi o local de ligação do cromo dentro da faixa de pH (pH 1 – 5). O valor de pK e o número de grupos carboxílicos foram estimados em $4,6\pm 0,1$ e $2,2\pm 0,1 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. As isotermas de equilíbrio de biossorção determinadas a diferentes pHs da solução indicaram que a

biossorção do metal aumentou significativamente com o aumento de pH. Um modelo para a descrição da biossorção de cromo foi desenvolvido incorporando as reações de hidrólise que o cromo se submete na fase aquosa. O modelo foi capaz de prever os dados experimentais de equilíbrio de biossorção a valores diferentes de pH e concentrações de metal, onde a pH 4, a biossorção máxima do Cr foi estimada em $24,1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

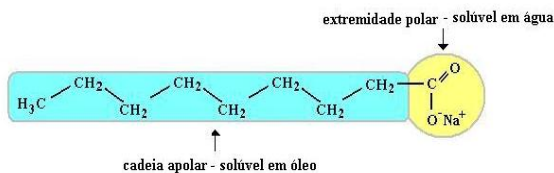
A mesma alga protonada *Ecklonia* foi utilizada para estudar a remoção de Cr(VI) (PARK; YUN; PARK, 2004). Observou-se que quando águas residuárias sintéticas contendo Cr (VI) foram colocadas em contato com a biomassa, o Cr (VI) foi completamente reduzido a Cr (III). O Cr (III) convertido apareceu na solução ou foi parcialmente ligado à biomassa. A eficiência de remoção de Cr (VI) foi sempre de 100 % no intervalo de pH 1 – 5. Íons H^+ foram consumidos na proporção de 1,15 a 0,02 mol de prótons / mol de Cr (VI), e a taxa de redução de Cr (VI) aumentou com a diminuição do pH. Um pH ótimo foi obtido para a eficiência de remoção de cromo total (Cr (VI) + Cr (III)), mas este aumentou com o tempo de contato, eventualmente atingindo aproximadamente pH 4, quando a reação foi completa. Os elétrons necessários para a redução de Cr (VI) também causou a oxidação dos compostos orgânicos na biomassa. Assim concluíram que um grama de biomassa pode reduzir $4,49\pm 0,12$ mmol de Cr (VI).

2.4.4 Extração líquido-líquido por sistemas emulsionados

2.4.4.1 Tensoativos ou surfactantes

Os tensoativos são substâncias que, pela sua estrutura e propriedades, têm a capacidade de reduzir as tensões interfacial e superficial dos líquidos onde estes se encontram. Fazem parte da família das moléculas anfifílicas, que são moléculas que têm como característica duas regiões de solubilidades distintas e com distância suficiente para se comportarem de maneira independente, apesar de serem ligadas uma a outra (DELNUNZLO, 1990; ROSEN, 1978). Possuem em sua estrutura uma cabeça polar, parte hidrofílica da molécula, e uma cauda apolar, parte hidrofóbica (Figura 4).

Figura 4 – Molécula de tensoativo



Fonte: MOURA (2002).

Os tensoativos têm alta aplicação industrial, podendo ser utilizados, por exemplo, como: emulsificantes, molhantes (diminuir a tensão superficial na interface), solubilizantes, antiespumantes, desemulsificantes, etc.

Uma das principais propriedades das moléculas tensoativas é a capacidade de emulsionar dois líquidos imiscíveis. Os tensoativos que apresentam estas características são chamados particularmente de agentes emulsificantes e atuam facilitando a emulsificação, bem como estabilizando a emulsão resultante.

Para entender a atuação do tensoativo, independentemente da aplicação e da área de interesse, é preciso entender quais são as características dessas moléculas, que conferem estas propriedades diferentes, em relação a outros solutos não tensoativos.

Os tensoativos têm como principal objetivo agir como conciliador entre compostos sem afinidade, pela alteração da tensão interfacial. Esta definição é geral, sempre que se trata de efeitos de tensoativos.

Considerando a carga da superfície ativa, os tensoativos podem ser classificados em:

Tensoativos Iônicos

Estes tensoativos são caracterizados em função da carga elétrica da parte hidrofílica, classificando-se em dois grupos:

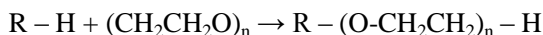
- Tensoativos Aniônicos: estes tensoativos, quando estão dissociados em água, originam íons carregados negativamente na superfície ativa. Os principais exemplos destes tensoativos são os sabões, os amino-compostos e os compostos sulfatados, sulfonados e fosfatados.
- Tensoativos Catiônicos: a dissociação desses tensoativos em água origina íons carregados positivamente na superfície ativa. Os

principais representantes desta classe são os sais quaternários de amônio.

Tensoativos não iônicos

Esta classe de tensoativos apresenta-se como moléculas não dissociadas em solução aquosa e sua solubilidade média se deve à presença de grupos hidróxi ou polioxietilênicos contidos na estrutura (ATTWOOD e FLORENCE, 1983).

Um grande grupo de compostos que representa estes tensoativos é obtido pela condensação de moléculas de óxido de etileno, como mostra a reação abaixo:



Os tensoativos não iônicos apresentam características bem particulares. São compatíveis quimicamente com a maioria dos outros tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pelo pH. Estes aspectos combinados aumentam, consideravelmente, as suas possibilidades de aplicação, tornando-os bastante atrativos industrialmente.

Tensoativos Anfóteros

Os tensoativos anfóteros possuem duplo caráter iônico, possuindo propriedades dos tensoativos aniônicos a altos valores de pH e dos tensoativos catiônicos a baixos valores de pH. No ponto isoelétrico apresentam-se como espécies zwitteriônicas, com baixa solubilidade, detergência e poder molhante (ROSEN, 1978). Os aminoácidos e as betaínas são os principais representantes desta classe.

2.4.4.2 Emulsões

A emulsão é um sistema cineticamente estável, obtida pela dispersão de um líquido (dispersante) para outro (ou meios de dispersão de fase contínua), em que cada líquido é imiscível ou fracamente miscível com a outra, por exemplo, óleo e água. As emulsões podem ser obtidas de óleo em água (O / W) se gotas de óleo são dispersos em água ou água em óleo (W / O), se gotículas de água estão dispersas em óleo. O tamanho da gota está tipicamente entre 0,5 e 50 µm. Em consequência, as emulsões têm um aspecto turvo, devido ao efeito

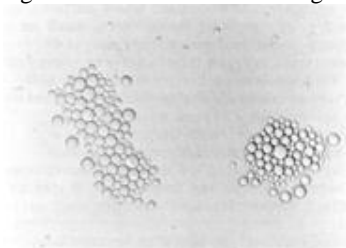
Tyndal, efeito óptico de espalhamento ou dispersão da luz provocado por partículas de uma dispersão coloidal (BURGUERA e BURGUERA, 2012).

Como sistemas termodinamicamente instáveis, as emulsões não se formam espontaneamente. Agitação manual ou mecânica dos ingredientes é necessária. A sua área de superfície e a tensão interfacial é baixa e a energia livre de formação da emulsão é maior do que zero ($\Delta G > 0$) e, como tal, apresentam uma tendência a separar em seus dois componentes. A degradação física das emulsões é devido à tendência espontânea para uma área interfacial mínima entre a fase dispersa e o meio de dispersão (BURGUERA e BURGUERA, 2012).

O tamanho da partícula interna pode variar e o sistema é termodinamicamente instável à medida que a fase interna (fase dispersa) tenta constantemente se aglomerar e se separar como uma segunda fase. Agentes emulsificantes são usados para retardar essa separação inevitável.

A estabilidade das emulsões pode ser relacionada a quatro fenômenos principais: floculação e cremagem (Figura 5), coalescência (Figura 6) e separação de fases. A floculação pode ser definida como a agregação reversível das gotículas da fase interna. Cronologicamente, é a primeira fase da alteração da estabilidade de uma emulsão, sendo seguida da cremagem que consiste na agregação dos flóculos previamente originados passando a constituir uma camada disposta à superfície ou no fundo da emulsão. Já a coalescência é um processo de aproximação de gotículas durante o qual estas se unem para formar gotículas maiores, sendo irreversível e culminando com a separação total de fases. A floculação e coalescência diferem entre si pelo fato de que na floculação o filme interfacial das gotículas permanece intacto, enquanto que na coalescência este filme é rompido (LACHMAN; LIEBERMAN; KANIG, 2001).

Figura 5 - Fenômeno de cremagem observado por microscopia óptica.



Fonte: ANSEL; ALLEN; POPOVICH (1999).

Figura 6 - Fenômeno de coalescência observado por microscopia óptica.



Fonte: ANSEL; ALLEN; POPOVICH (1999)

A viscosidade da emulsão e sua aparência são controladas em parte pelo tamanho das partículas da fase dispersa e a proporção entre as fases internas e externas. Quando o tamanho das partículas da fase dispersa diminui, a emulsão muda de um branco leitoso para transparente (microemulsão). Se as partículas são maiores do que $1\ \mu\text{m}$ a emulsão é branco leitoso e esta impressão visual é devida ao espalhamento de luz consequência dos diferentes índices de refração do meio dispersado e o dispersante (fase contínua).

Tabela 7 - Aparência da emulsão como função do tamanho da partícula da fase dispersa.

Tamanho da partícula (μm)	Aparência
> 1	Branco
0,1 – 1	Azul-esbranquiçado
0,05 – 0,1	Semi-transparente
< 0,05	Transparente

Fonte: LYSSANT (1974).

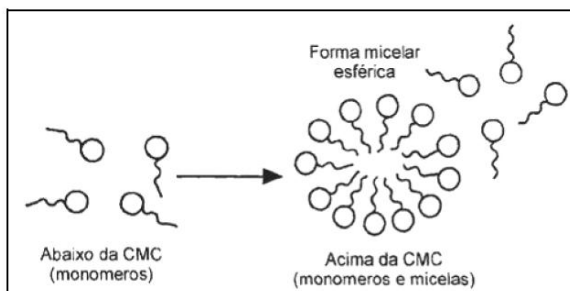
Micelas

Em virtude da dupla característica de afinidade presente na molécula do tensoativo, estes tendem a se concentrar na interface de um sistema, quando em baixas concentrações, onde a molécula se orienta com a parte hidrofóbica voltada para o ar ou outra substância de pouca afinidade com a água (por exemplo, o óleo) e a parte hidrofílica voltada para a fase aquosa.

Esta característica de orientação da molécula é a principal diferença dos tensoativos em relação a outros solutos, tais como os sais orgânicos que tendem a se distribuir por toda solução. Quando em altas concentrações, os tensoativos saturam a interface e, se encontram, também, no seio da solução em forma de monômeros, ou monômeros e micelas.

Micelas são agregados moleculares formados por tensoativos, possuindo ambas as regiões estruturais, hidrofílica e hidrofóbica, que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de certa concentração crítica (*CMC*), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais. Abaixo da *CMC*, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros; quando a concentração está abaixo, porém próxima da *CMC*, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas (HINZE e MITTAL, 1979) (Figura 7).

Figura 7 - Formação do agregado micelar



Fonte: HINZE e MITTAL (1979).

A formação das micelas é predominantemente um efeito entrópico, uma vez que a aproximação das cabeças polares (no caso carregadas) resulta em contribuição entálpica desfavorável o que levaria a energia livre de Gibbs de micelização positiva; não é o caso, pois o processo de micelização dá-se espontaneamente. A contribuição

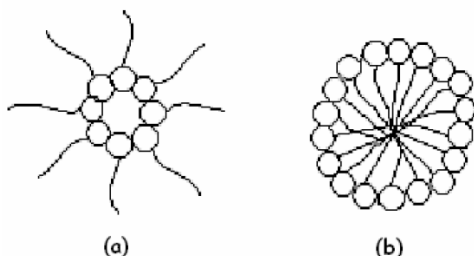
entrópica vem da estruturação local da água devido, principalmente, às ligações de hidrogênio. A comparação que deve ser realizada é: surfactantes isolados constituem n moléculas de monômeros solvatadas (com grande estruturação do solvente ao redor destas) formando n “gaiolas” de solvente, contra, no caso da micela, apenas uma “gaiola” de solvente contendo a micela (apesar do seu maior tamanho e maior grau de estruturação da água). A primeira situação impõe quantitativamente uma estruturação maior do solvente como um todo uma vez que para o resultado total deve-se considerar a somatória de estruturas – gaiolas (n vezes), enquanto que na segunda situação tem-se apenas uma única gaiola (apesar de bem estruturada), o que no balanço final é entropicamente favorecido (menor estruturação total do sistema). Devido a esta reordenação da estrutura da água quando são formadas as micelas, estas são entropicamente favorecidas quando comparadas a moléculas de surfactante não associadas entre si, ou seja, monômeros individuais (HAMLEY, 2000).

Cada micela é composta por certo número de moléculas de tensoativo, denominado como número de agregação, que rege geralmente o tamanho e a geometria do sistema micelar (MUKERJEE e MYSELS, 1971). O termo “micela normal” é utilizado para se referir aos agregados de tensoativos em meio aquoso.

A estrutura da micela direta, ou normal, formada (Figura 8), indica que o grupo hidrofílico (cabeça) está direcionado para o contato com a solução aquosa, formando uma superfície polar, enquanto que a cadeia linear (cauda) está em sentido inverso ao da água, formando um núcleo central não polar (ROSEN, 1978).

A formação de associações de colóides pode também ocorrer em vários solventes não-polares; neste caso, os agregados dos tensoativos são denominados “micelas reversas” ou “micelas invertidas” (Figura 8) (ROSEN, 1978). Nos sistemas de micelas reversas, as cabeças polares dos anfifílicos estão concentradas no interior do agregado e por esta razão formam um núcleo central hidrofílico.

Figura 8 - (a) Micela reversa, (b) Micela direta.



Fonte: HINZE e MITTAL (1979).

Emulsão óleo/água

Quando este tipo de emulsão é desejado, deve-se optar por um emulsificante mais solúvel na fase aquosa.

Se emulsificantes aniônicos ou catiônicos são usados, a porção lipofílica da molécula será adsorvida na superfície fase oleosa dispersa e a porção hidrofílica ficará na interface O/W. A carga desenvolvida na superfície das gotas de óleo causará repulsão das partículas carregadas semelhantemente e isso prevenirá a coalescência, conferindo estabilidade ao sistema.

Schulman e Cockbain (1940) postularam que em emulsões o/a, o filme interfacial está num estado líquido condensado e é eletricamente carregado. Pode-se obter filmes mais fortes com uma combinação adequada de surfactante, pois existem ligações hidrogênio entre os dois agentes emulsificantes. Quando os não iônicos são usados, a estabilização é devido à hidratação e às ligações hidrogênio da porção hidrofílica da molécula de emulsificante.

É preciso considerar que a força do filme (resultado da formação de complexos) e a compactação do mesmo são os fatores mais importantes que afetam a estabilidade desse tipo de emulsão.

As forças de Van der Waals são as forças responsáveis pela formação de complexos entre os resíduos hidrofóbicos e as ligações hidrogênio entre os grupos polares das moléculas.

Como o agente ativo forma um filme protetor em volta da gota de óleo, não pode ser muito solúvel em água, senão ele migra preferencialmente para água e forma uma nova micela. Se isso acontece, as gotas de óleo sem cargas protetoras coalescem e a emulsão quebra. Os melhores agentes emulsificantes possuem um equilíbrio de solubilidade entre as fases aquosas e oleosas.

Para formar uma emulsão estável é necessário, portanto utilizar quantidade de surfactante suficiente para envolver cada gota de óleo. Se a concentração for muito elevada, no entanto, como citado anteriormente, isso influirá negativamente na estabilidade do sistema.

Um emulsificante que é igualmente solúvel em óleo e em água também produz emulsões instáveis à medida que as micelas tendem a serem formadas em ambas as fases e o surfactante fornece pouca proteção para as gotas dispersas.

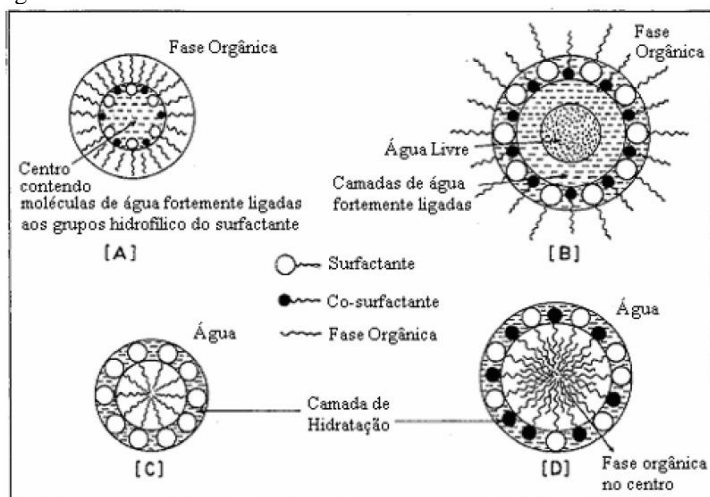
2.4.4.3 Microemulsões

As microemulsões são sistemas dispersos, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, monofásicos e ópticamente isotrópicos, formados a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos, normalmente imiscíveis, na presença de tensoativos e cotensoativos (LINDMAN e DANIELSSON, 1981).

O cotensoativo é uma molécula não iônica, associada ao tensoativo iônico, cuja função é ajudar na estabilização do sistema. Na maioria dos casos, pode-se utilizar um álcool de cadeia curta (normalmente até C4), apesar das aminas e ácidos orgânicos desempenharem o mesmo papel (BARROS NETO, 1995). Várias são as aplicações das microemulsões e seu campo de atuação é muito diversificado (CASTRO DANTAS; DANTAS NETO; MOURA, 2001; BARROS NETO, 1995; MOURA, 2002).

As microemulsões permitem uma grande diversidade estrutural em função da sua composição. Este fato explica, de certa forma, o largo domínio de existência das mesmas em alguns sistemas. Schulman e Montague, em 1982, propuseram um modelo estrutural que se mostra adequado para microemulsões ricas em óleo ou água. Segundo este modelo, as microemulsões são constituídas de microgotículas dispersas, dinâmicas, com um diâmetro variando entre 10 e 200 nm. Estas apresentam uma camada monomolecular de anfífilas (tensoativo e cotensoativo) envolvendo-as como membrana. Nas microemulsões do tipo óleo em água (O/W) as microgotículas são ditas diretas, estando representadas na Figura 9. Nas microemulsões do tipo água em óleo (W/O) as microgotículas são do tipo inversas e estão representadas pela Figura 9. Em cada caso, as moléculas dos tensoativos se comportam de forma que suas cabeças polares estejam voltadas para a fase aquosa e suas caudas apolares se dirijam para a fase óleo.

Figura 9 - Tipos de micelas e microemulsões: [A] Micela Reversa, [B] Microemulsão Água em Óleo, [C] Micela Normal, [D] Microemulsão Óleo em Água



Fonte: MOULIK e PAUL (1998).

Assim, as micelas são entidades lábeis formadas pela agregação não covalente de monômeros de surfactante. Sua forma e seu tamanho variam com o tipo de surfactante utilizado, além de temperatura, concentração e composição do surfactante, força iônica e pH (RANGUEL-YAGUI; PESSOA Jr; BLANKSCHTEIN, 2004). Desta forma podem adquirir configuração esférica, cilíndrica ou planar (discos ou bicamadas), como representadas na Figura 10.

Figura 10 - Tipos de estruturas das micelas



Fonte: RANGUEL-YAGUI; PESSOA Jr; BLANKSCHTEIN, (2004).

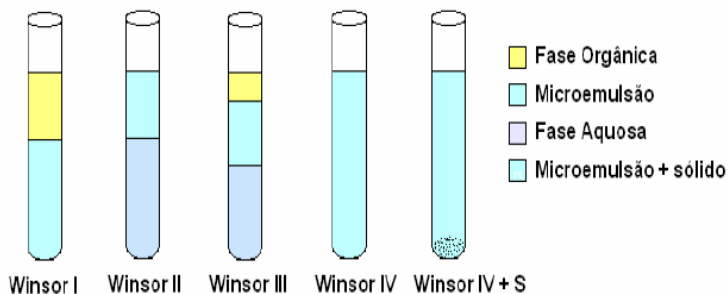
Sistema Winsor

Winsor (1948) propôs uma classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa. Em função dos equilíbrios foram estabelecidos quatro sistemas:

- Winsor I (W I): é representado pelo equilíbrio entre a fase microemulsão e a fase oleosa em excesso. Por possuir massa específica menor que a da microemulsão, a fase óleo se posiciona acima da microemulsão.
- Winsor II (W II): representa o equilíbrio entre a fase microemulsão e uma fase aquosa em excesso. Devido à microemulsão ser uma mistura de água/óleo/tensioativo e cotensioativo, sua massa específica é menor que a da fase aquosa. Assim, a microemulsão se posiciona na parte superior do equilíbrio.
- Winsor III (W III): este sistema representa as três fases em equilíbrio, fase óleo, microemulsão e fase aquosa, onde o óleo é a fase superior, a microemulsão a fase intermediária e a fase aquosa a fase inferior.
- Winsor IV (W IV): é um sistema em que apenas existe a fase microemulsão, isto é, um sistema pseudo monofásico.

A Figura 11 mostra os quatros tipos de sistemas de Winsor.

Figura 11 - Sistemas de Winsor



2.4.5 Aplicações da extração líquido-líquido em sistemas emulsionados

Emulsificação tem sido objeto de extensa pesquisa nas últimas décadas. Há numerosos exemplos de aplicações em: química analítica para melhorar o processamento de amostras para determinação de elementos traço, na indústria de cosméticos para aumentar a qualidade dos produtos, na indústria farmacêutica, para fazer medicamentos com sabor mais atraente, com propriedades antimicrobianas ou de liberação mais fácil, indústrias agroquímicas e de alimentos, incorporando novos ingredientes, etc. Os produtos podem ser sólidos ou líquidos e pastas, dependendo da proporção de óleo e água e os aditivos incorporados durante o processo de preparação (BURGUERA e BURGUERA, 2012).

Castro Dantas e colaboradores (2002) utilizaram sistemas microemulsionados como extratantes seletivos ao gálio. Os sistemas de microemulsão estudados foram I com óleo de coco saponificado (OCS) e II com KELEX-100 como extratantes. Uma metodologia de planejamento experimental (Rede Scheffé) foi usada para otimizar a extração. O percentual de extração atingiu valores de até 100 % para o gálio e 99,99 % para o alumínio para o sistema com o KELEX-100; 88 % para o gálio e 85 % para o alumínio no sistema com OCS. O sistema microemulsionado selecionado por apresentar os melhores resultados na extração do gálio foi composto de: OCS/álcool isoamílico/querosene/licor de Bayer a uma razão C/T igual a 28 e pH da fase aquosa igual a 6. Para o sistema com o KELEX-100, reextraiu-se gálio a 100 % com HCl 6M e alumínio a 100 % com HCl 0,8M. Por outro lado, para o sistema com OCS, os percentuais de reextração foram tais que 84 % do gálio e 92 % do alumínio foram recuperados com HCl 6M para gálio e 0,5 para alumínio.

Com o objetivo de extrair metais pesados da água por microemulsão, Castro Dantas e colaboradores (2003) utilizaram o sistema óleo de coco saponificado como agente tensoativo, n-butanol como agente cotensoativo, querosene como fase oleosa, razão cotensoativo/tensoativo (C/T) igual a 4, salinidade de 2 % de NaCl, temperatura de 27 °C e como fase aquosa soluções dos metais estudados (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb). A metodologia de planejamento experimental (Scheffé Net) foi utilizada para estudar o comportamento da extração num domínio escolhido. A extração obteve percentagem superior a 98 % para todos os metais. Na reextração, HCl 8M foi utilizado como agente de reextração e a influência do pH e do tempo foi verificada.

As influências da concentração de surfactante e cosurfactante na água contidos em uma microemulsão foram estudados por Yan-Zhao *et al.* (2008). O sistema estudado foi composto da fase aquosa como uma solução de cobalto ou níquel na concentração de $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HCl, n-heptano como fase oleosa, n-pentanol como cosurfactante e brometo de cetiltrimetilamônio (CTMAB) como surfactante. Demonstraram que esse sistema de microemulsão foi mais eficiente que o sistema de extração com solvente convencional. A eficiência de extração foi maior que 93 % e o fator de separação de cobalto/níquel foi maior que 96 quando a relação de volume de fase aquosa/microemulsão foi igual a 5.

Das e colaboradores (2009) estudaram a remoção de metal mediada por biosurfactante isolado de uma bactéria marinha (*Bacillus circulans*). Observaram que a eficiência de remoção de metal depende da concentração do metal, bem como da concentração de biotensoativo. A uma concentração 5 vezes maior que a concentração micelar crítica, ocorreu a remoção praticamente completa de 100 ppm de chumbo e cádmio. Estudos com espectroscopia de absorção atômica mostraram também a remoção de metais a uma concentração menor do que a de CMC, em contraste com os resultados anteriores de que apenas as micelas estavam envolvidas na remoção de metais.

2.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental, também denominado delineamento experimental, representa um conjunto de ensaios estabelecido com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo.

Montgomery (2005) indica um *procedimento* para o planejamento e para a análise dos resultados:

- a) reconhecimento e definição do problema;
- b) escolha das variáveis (fatores de influência) e das faixas de valores em que essas variáveis serão avaliadas, definindo-se o nível específico (valor) que será empregado em cada ensaio. Deve-se verificar como essas variáveis serão controladas nos níveis escolhidos e como eles serão medidos. A avaliação intensiva de diversas variáveis pode ser necessária quando o estudo encontra-se em seus estágios iniciais e não se detém uma experiência anterior, exigindo a avaliação das variáveis em diversos níveis;

- c) escolha adequada da variável de resposta, de modo que se garanta a objetividade na análise dos resultados obtidos;
- d) delineamento dos experimentos: tamanho da amostra (número de réplicas), sequência de execução dos ensaios, necessidade de aleatorização ou do uso de blocos;
- e) execução dos experimentos, monitorando-os e controlando-os;
- f) análise dos resultados, com o uso de métodos estatísticos, a fim de que as conclusões estabelecidas sejam objetivas, e
- g) elaboração das conclusões e recomendações a partir da análise dos resultados.

O planejamento fatorial em dois níveis geralmente supõe a modelagem através de um modelo de primeira ordem. O método de adicionar um ponto central com réplicas a um planejamento 2^k fornecerá proteção contra a curvatura dada por um modelo de segunda ordem. A razão de utilizar réplicas do ponto central é que estes pontos não causam impacto nos efeitos calculados pelo planejamento 2^k .

Os delineamentos fatoriais são do tipo totalmente casualizados sempre que cada um dos experimentos for atribuído aleatoriamente às unidades experimentais, sem a formação de blocos, de quadrados latinos, e assim por diante. Este tipo de delineamento é muito utilizado em laboratórios e/ou locais onde as fontes externas de variação são, em geral, muito bem controladas. Eles apresentam uma grande vantagem, uma vez que fornecem o maior número possível de graus de liberdade para o resíduo.

Um método utilizado em análises estatísticas é a Análise de Variância (ANOVA) e seu propósito é testar e avaliar as diferenças significativas entre médias através da análise de suas variâncias.

Na análise de variância são testadas duas hipóteses: H_0 , ou hipótese nula, e H_1 , ou hipótese alternativa. A hipótese nula H_0 sempre afirma que não há nenhuma diferença entre médias de diferentes tratamentos ou fatores. Assume que não há mudança na resposta, qualquer que seja a modificação imposta sobre o processo estudado. A hipótese alternativa H_1 , ao contrário, afirma que há alteração na resposta Y devido à modificação nas variáveis independentes (fatores controláveis).

Neste contexto, são usadas duas probabilidades na tomada de decisão entre H_0 ou H_1 :

- **Nível de significância (α):** probabilidade tolerável de se rejeitar a hipótese nula H_0 quando esta for verdadeira.

- **Valor p :** representa a probabilidade do erro envolvido em aceitar o resultado observado como válido. No caso, a regra de decisão é de rejeitar a hipótese nula se $p \leq \alpha$, provando a hipótese alternativa $H1$. O valor p representa um índice decrescente da confiabilidade de um resultado, quanto maior o valor p , menor a confiabilidade na relação observada.

A tabela ANOVA está baseada na divisão da variância total em termos menores associados a diferentes efeitos (fatores A , B , C , interações $A-B$, erros,...). A partir da análise da significância de cada um destes termos menores, pode-se inferir sobre o efeito de diferentes fatores sobre uma resposta Y (TAKESHITA, 2011).

A variância pode ser dividida em: variabilidade dentro de um grupo devido a uma medida replicada, entre os níveis de um fator, entre grupos ou fatores, e variabilidade total que leva em conta uma média global. Em cada caso, têm-se médias que podem ser muito diferentes ou não. A variabilidade dentro de um grupo é chamada de variância do erro, ou SQErro, e trata da variância que não pode ser explicada. A variabilidade entre grupos ou fatores é chamada de variância dos efeitos, ou SQEfeito, e pode ser explicada pela diferença entre as médias.

Sobre a hipótese nula, a variância estimada devido à variabilidade dentro dos grupos (ou fatores) deve ser aproximadamente a mesma da estimada entre grupos. O teste F compara estas duas variâncias estimadas através da razão entre elas, a qual deve ser muito maior que 1 para haver diferenças estatisticamente significativas. Se o teste F for significativo, rejeita-se a hipótese nula de não diferença entre as médias e se aceita a hipótese alternativa de que as médias são diferentes umas das outras.

A variância é calculada como a soma dos desvios quadrados de uma média, ou soma dos quadrados (SS), divididos por $n-1$ (tamanho amostral menos um). Ao termo $(n-1)$ denomina-se graus de liberdade (GL). Numa tabela Anova é comum separar em etapas o cálculo da variância, apresentando separadamente a soma dos quadrados médios (SS), os graus de liberdade (GL) e a variância como quadrados médios (MS). Pode-se entender a magnitude dos quadrados médios como uma estimativa do tamanho do respectivo efeito.

A Análise de Regressão Múltipla estima os parâmetros do modelo de regressão, através do método dos mínimos quadrados. Estes parâmetros correspondem aos termos lineares, ou seja, referente a cada fator estudado; aos termos quadráticos, referentes à interação entre dois fatores, dois a dois; e assim por diante. A partir do gráfico dos escores

normais para os resíduos calculados pela regressão, tem-se que se estes resíduos seguem uma distribuição normal, então se pode ajustar um modelo (Equação de Regressão) e os resultados da Análise de Variância são válidos. Assim, é ajustado um modelo estatístico-matemático, que visa o estudo objetivo da relação entre as variáveis independentes e a variável dependente. Este modelo apresenta somente os fatores estatisticamente significativos pelo teste t de Student na Análise de Regressão e pelo teste F de Snedecor na Análise de Variância, permitindo que se conheça a influência de cada variável independente e também que se possa prever a variável dependente em função do conhecimento das variáveis independentes (BARBETTA, 2001). A forma geral do modelo estatístico é mostrada a seguir:

$$y = \alpha + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (10)$$

na qual y é a variável dependente, x_i ($i = 1, \dots, k$) são as variáveis independentes codificadas, $\alpha, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ são parâmetros estimados pela análise de regressão, k é o número de parâmetros utilizados no planejamento e ε representa o efeito aleatório.

A Análise de Regressão também fornece o coeficiente de determinação do modelo, que representa a proporção da variação explicada pela equação de regressão em relação à variação total das respostas. Então, quanto maior o coeficiente de determinação, melhor o modelo ajustado (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

No capítulo que encerramos foram apresentados alguns conceitos teóricos básicos que ajudaram na elaboração das metodologias aplicadas, bem como na compreensão e justificativa dos resultados obtidos.

O novo desafio é tornar compatível o desenvolvimento industrial com a preservação da natureza. Para isso são necessários: desenvolvimento de novos processos de exploração dos recursos naturais, modificação nos processos industriais existentes ou criação de processos inteiramente novos, bem como de novas técnicas de tratamento e aproveitamento de resíduos e efluentes. O presente trabalho se refere a esta última temática. No caso dos efluentes líquidos, os tratamentos convencionais utilizados na remoção de metais pesados, em alguns casos, são inadequados devido a aspectos técnicos e econômicos. Sendo assim, dois processos foram apresentados, afim propor novas técnicas para tratamento de efluentes contaminados com cromo. A biossorção surge como um processo alternativo ou complementar em decorrência de características como o preço reduzido do material

biossorvente, aplicação em sistemas com capacidade de tratar grande volume de efluente com custo operacional baixo, possível seletividade e recuperação da espécie metálica. A emulsificação tem sido objeto de extensa pesquisa nas últimas décadas. Há numerosos exemplos de aplicações em: química analítica para melhorar o processamento de amostras para determinação de elementos traço, na indústria de cosméticos para aumentar a qualidade dos produtos, na indústria farmacêutica para fazer medicamentos com sabor mais atraente, com propriedades antimicrobianas ou mais fácil liberação, indústrias agroquímicas e de alimentos, incorporando novos ingredientes, etc, porém para tratamento de efluentes há poucos trabalhos na literatura, onde nossa pesquisa contribui para desenvolvimento de uma metodologia para tratamento de efluentes líquidos contaminados com cromo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

As soluções de cromo hexavalente foram preparadas a partir do sal K_2CrO_4 (Fluka) e as soluções de cromo trivalente foram preparadas a partir do sal $Cr(NO_3)_3$ (Merck) ambas em água destilada. O pH para cada solução teste foi ajustado conforme valor requerido com soluções diluídas de HNO_3 (Merck) e NaOH (Merck).

As soluções padrões de cromo hexavalente e trivalente foram preparadas na concentração de $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e, a partir desta solução foram realizadas as respectivas diluições para obtenção da solução com a concentração desejada.

Os demais reagentes utilizados no trabalho estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 - Reagentes e marcas utilizados no trabalho.

<i>Reagente</i>	<i>Marca</i>
1,5 Difenilcarbazida P.A. – $C_{13}H_{14}N_4O$	Merck
Ácido Nítrico 65 % P.A. ISO – HNO_3	Merck
Ácido Sulfúrico P.A. – H_2SO_4	Synth
Ácido Clorídrico P.A. - HCl	Merck
Álcool Etílico P.A. – C_2H_5OH	Merck
Cloreto de Sódio P.A. - NaCl	Merck
Cloreto de Potássio P.A. - KCl	Lafan
Biftalato de Potássio Padrão 99 % P.A. - KHP	Nuclear
Lauril Sulfato de Sódio (dosagem: min 90 %) – $C_{12}H_{25}NaO_4S$	Vetec
Padrão de Cromo $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Merck
Nitrato de Cromo Nonahidratado P.A. - $Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$	Vetec
Querosene Comercial	Anjo
Álcool Iso-amílico P.A.	Vetec

Todo o material de vidro e de polietileno usado nas experiências foi lavado de acordo com o seguinte procedimento: enxaguado com água da torneira, mergulhado em HNO₃ a 20 % (durante 24 horas), enxaguado com água destilada e seco em estufa a 45 °C.

3.2 ADSORVENTE E BIOSORVENTE

O adsorvente utilizado neste estudo foi o carvão ativado (obtido de cascas de coco), cedido gentilmente pela Indústria Carbomafra. Este adsorvente foi escolhido para a realização dos ensaios de adsorção devido a sua alta eficiência na remoção de compostos. Segundo pesquisas realizadas por Tavares (2007) com o carvão ativado, a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio pode chegar a 192 mg.g⁻¹, para BTX (presentes em efluentes petroquímicos).

O carvão ativado granulado utilizado no trabalho é de origem vegetal, obtido por um processo físico de ativação. De acordo com Carbomafra (2006), por ser produzido a partir de casca de coco, é dotado de elevada dureza e densidade, facilitando os processos que necessitam de regenerações sucessivas.

As propriedades físicas do adsorvente são apresentadas na tabela a seguir.

Tabela 9 - Descrição do adsorvente utilizado.

<i>Características do Adsorvente</i>	
Cinza	Máx. de 10 %
Umidade	Máx. de 10 %
Dureza	Min. 90 %
Massa específica aparente	0,5 ± 0,05 g.cm ⁻³

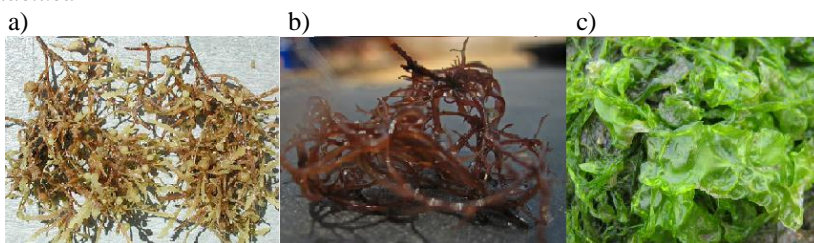
Fonte: CARBOMAFRA (2006).

Primeiramente o carvão foi peneirado em peneiras da marca BRONZINOX para se obter diferentes granulometrias nas faixas de 2 mm a 1,41 mm, 1,41 mm a 1 mm, 1 mm a 0,841 mm, 0,841 mm a 0,595 mm e menores que 0,595 mm; em seguida foi lavado com água destilada para remoção da poeira e outras impurezas e depois seco em estufa TECNAL a 100 °C por um período de 24 horas. Em seguida o carvão foi armazenado em tubos plásticos e utilizado para a primeira adsorção.

As macroalgas marinhas *Sargassum cymosum*, *Hypnea musciformis*, *Ulva lactuca*, apresentadas na Figura 12, foram coletadas no litoral sul do Brasil, na cidade de Florianópolis, estado de Santa

Catarina, em Junho de 2011. As biomassas foram lavadas exaustivamente com água destilada para retirada de impurezas e secas ao sol e, posteriormente, em estufa a 50 °C. Em seguida, as biomassas secas foram trituradas em um triturador de laboratório e fracionadas por peneiramento utilizando as peneiras de teste padrão na faixa de 800 > d > 250 µm.

Figura 12 - a) Alga *Sargassum cymosum*, b) *Hypnea musciformis*, c) *Ulva lactuca*



3.3 EQUIPAMENTOS

Neste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

- adsorptômetro automático Autosorb 1C Quantachrome, EUA;
- analisador de carbono orgânico total SHIMADZU IZASA, modelo TOC-VCSN com módulo de amostras sólidas Shimadzu, modelo SSM-5000^a;
- agitador magnético com aquecimento Dist modelo DI-03;
- agitador mecânico IKA[®] modelo RW20 digital;
- aparelho dispersor ultra turrax Ika[®] modelo T25 digital;
- balança Analítica Shimadzu modelo AW220 com resolução de 0,01 g;
- balança Bel engineering, modelo Mark 500;
- condutivímetro de bancada Tecnopon modelo mCA-150;
- espectrofotômetro Shimadzu modelo UV mini 1240;
- espectrofotômetro UNICAM – HELIOS;
- espectrômetro de infravermelho Shimadzu FTIR IRAffinity-1;
- espectrômetro de absorção atômica com chama Shimadzu modelo AA-6300;
- espectrômetro de absorção atômica com chama GBC Scientific Equipment PTY modelo 932;
- estufa com circulação de ar Marconi modelo MA035;

- microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL modelo JSM-6390LV;
- pHmetro Quimis modelo 400M2;
- picnômetro de hélio ACCUPYC 1330;
- porosímetro de mercúrio Quantachrome, Poremaster 60;
- shaker Dist;
- sistema de titulação automático Metrohm, 702 SM Titrimo com módulo de agitação Metrohm, 728 Stirrer;
- Ultrassom UNIQUE, modelo USC 1800A – Frequência 40 kHz.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE E BIOSORVENTE

3.4.1 Carvão Ativado

Foi realizada a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) equipada com EDAX (espectrometria de energia dispersiva de raios-X) para a caracterização da superfície do carvão ativado. Esta análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME da UFSC utilizando o aparelho JEOL JSM-6390LV com o objetivo de obter informações estruturais, bem como a composição química elementar das amostras. A caracterização textural foi realizada com o objetivo de se obter a área superficial, o volume de poros, a distribuição do tamanho de poros e irregularidades da partícula do carvão ativado. Esta análise foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC com um adsorptômetro automático Autosorb 1C (Quantachrome, EUA).

A determinação dos grupos funcionais da superfície foram realizadas seguindo a metodologia titulométrica de Boehm, onde 1 g de amostra de carvão foi colocada em contato com 50 mL das seguintes soluções 0,1N: NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ e HCl. Os frascos foram selados e agitados em shaker por 24 horas. Após este período, uma alíquota de 10 mL foi filtrada, e o excesso de base ou ácido foi titulado com HCl (0,1N) e NaOH (0,1N), respectivamente. O número de grupos ácidos presentes na superfície do sólido foi determinado, considerando-se que NaOH neutraliza todos os grupos ácidos presentes no mesmo, entre eles, os grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos; Na₂CO₃ neutraliza grupos carboxílicos e lactonas e NaHCO₃ neutraliza somente

os grupos carboxílicos. O número de sítios básicos foi calculado a partir da quantidade de HCl que reagiu com o carvão.

Os resultados de caracterização do carvão ativado foram obtidos por Vignola (2011) e serão apresentados para uma melhor compreensão do fenômeno de adsorção de cromo no carvão ativado estudado.

3.4.2 *Sargassum cymosum*

Os experimentos de caracterização da alga *Sargassum cymosum*, selecionada através de testes preliminares, foram realizados no Laboratório de Processos de Separação e Reação (LSRE) localizado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) em Portugal.

Teor de umidade

O teor de umidade do biossorvente foi determinado por secagem em estufa a 105 °C por 24 horas. As amostras, depois de secas, foram resfriadas em um dessecador para posterior pesagem em uma balança analítica. Este parâmetro foi determinado pela Equação (11):

$$H = [(m_i - m_s) / m_i] \times 100 \quad (11)$$

sendo H a umidade (%) e m_i (g) e m_s (g) as massas inicial e após a secagem, respectivamente.

Matéria volátil/cinzas

As amostras foram incineradas em uma mufla a 550 °C durante 2,5 horas considerando a matéria volátil como a perda de massa e as cinzas como resíduo fixo.

Densidade Aparente, Real e Porosidade

A densidade aparente e porosidade do biossorvente foram determinadas por porosimetria de mercúrio. A densidade real foi obtida por picnometria de hélio (ACCUPYC 1330). As medidas de porosimetria do mercúrio (intrusão e extrusão) foram realizadas usando um Quantachrome, Poremaster 60, numa faixa de pressão entre 0,5 e 30000 psia, a qual permite a medida total do volume dos poros com diâmetros entre 360 μm e 60 Å.

Espectrofotometria de Infravermelho (FTIR)

A identificação dos grupos funcionais à superfície do biossorbente foi efetuada por espectrometria de infravermelho (FTIR IRAffinity-1, Shimadzu), usando amostras de algas moídas em almofariz e secas em estufa a 45 °C por 24 horas. Os espectros foram registrados de 4000 a 400 cm^{-1} . Realizou-se análises da alga natural, alga após a redução de Cr (VI) e alga depois da adsorção de Cr (III).

Carbono Orgânico Total

O carbono orgânico total das amostras sólidas foi medido em um analisador SHIMADZU IZASA, modelo TOC-VCSN, com módulo de amostras sólidas (Shimadzu, modelo SSM-5000^a - Figura 13).

Figura 13 - Analisador de carbono orgânico total SHIMADZU IZASA



Digestão da Biomassa

Para determinar a quantidade de íons metálicos presentes na biomassa bruta, as amostras foram digeridas em forno a 140 °C após a adição de 5 mL HNO_3 (Merck, pa), 15 mL HCl (Merck, pa) e 5 mL de H_2O destilada para 2,5 g de amostra (em duplicata). O procedimento de digestão foi realizado em três etapas: primeiro, a temperatura foi elevada gradualmente até 140 °C, depois a temperatura foi mantida a 140 °C por 2 horas, e, em seguida, aguardou-se a amostra atingir a temperatura ambiente. As concentrações de metais nas amostras digeridas foram determinada por espectrometria de absorção atômica (EAA) e são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Principais elementos metálicos presentes na biomassa *Sargassum cymosum*

Elemento	<i>Sargassum cymosum</i>
Ca (mg·g ⁻¹)	14,8
Na (mg·g ⁻¹)	4,3
K (mg·g ⁻¹)	5,4
Mg (mg·g ⁻¹)	5,8
Mn (µg·g ⁻¹)	65,2
Fe (mg·g ⁻¹)	0,24
Cr (µg·g ⁻¹)	1,54
Zn (µg·g ⁻¹)	12,1
Ni (µg·g ⁻¹)	0,18

Titulação Potenciométrica

Titulação potenciométrica foi realizada utilizando um sistema de titulação automático (Metrohm, 702 SM Titrino) e um módulo de agitação (Metrohm, 728 Stirrer) (Figura 14). O eletrodo de pH foi calibrado com soluções tampão de pH 1,00, 4,01, 7,00 e 9,00.

Para cada titulação, 0,25 g de alga foi adicionada em 50 mL de solução de NaCl 0,1 mol·L⁻¹ e, então, essa suspensão foi levada a uma célula de titulação termostática a 25 °C. A suspensão foi agitada por 30 min para equilibrar e estabilizar o pH da superfície da biomassa e a solução. Em seguida, a suspensão foi acidificada até pH=2,4 com HCl 0,1 mol·L⁻¹. Como as soluções de base são facilmente contaminadas com CO₂ e para diminuir este problema, antes da preparação das soluções a água foi fervida durante várias horas e N₂ foi borbulhado durante 30 min para remover o CO₂ da solução. Então, a titulação foi realizada através da adição gradual de 0,02 mL de solução de NaOH 0,1 mol·L⁻¹ para a célula, enquanto a suspensão foi agitada. Utilizou-se uma variação de sinal de 0,5 mV·min⁻¹.

Figura 14 - Titulador automático com módulo de agitação (Metrohm)



3.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

3.5.1 Determinação das condições experimentais de adsorção

Para estudar o processo de adsorção, é preciso determinar as melhores condições experimentais de granulometria, massa de adsorvente e pH da solução a ser utilizada no trabalho. Para a determinação da granulometria de carvão a ser utilizada foram realizados experimentos em batelada à temperatura de 25 °C, onde quantidades de amostra de carvão conhecidas (1,0 g) de diferentes granulometrias (2 a 1,41 mm, 1,41 a 1mm, 1 a 0,841 mm, 0,841 a 0,595 mm e menores que 0,595 mm) foram adicionadas em tubos de centrifuga plásticos, com volume de solução de 50 mL e concentração de Cr(III) (50 mg·L⁻¹). Os frascos foram agitados em shaker (150 rpm) da marca DIST permanecendo por 24 h. Ao final deste período, as amostras foram recolhidas, filtradas e a concentração Cr(III) foi medida por espectrometria de absorção atômica com chama (marca Shimadzu, modelo AA-6300). As leituras foram realizadas no comprimento de onda de 357,9 nm, com uma intensidade de corrente de 10 mA e abertura de fenda de 0,7 nm e a chama utilizada foi ar-acetileno.

Para a determinação de pH ideal, os experimentos foram conduzidos em batelada à temperatura de 25 °C, com mesmo volume de solução (50 mL), mesma concentração de Cr(III) ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e mesma massa de carvão ativado (1,0 g) na granulometria determinada pelos experimentos anteriores, alterando os valores de pH na faixa entre 1 a 6. Para a correção do pH, NaOH e HCl concentrados ou soluções de NaOH e HCl 0,1N foram usadas.

Ao estudar a concentração de adsorvente (carvão) para remover o adsorbato em estudo, os experimentos foram conduzidos com mesmo volume de solução (50 mL), mesma concentração de Cr(III) ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), com pH ideal obtido do estudo anterior, adicionando diferentes quantidades de amostra de carvão (0,5g a 2,0 g).

3.5.2 Estudo cinético em batelada

Os experimentos cinéticos foram realizados com massa conhecida de carvão (0,75 g) determinada nos testes preliminares, em contato com uma solução (volume de 50 mL) de Cr(III) ou Cr(VI) de concentração $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ajustados em pH 2 e 4 para Cr(III) e pH 4 para Cr(VI), sendo que os experimentos se estenderam até atingirem o equilíbrio, a 25 °C sob agitação (150 rpm), em shaker da marca DIST. Os experimentos foram realizados em tubo de centrífuga em duplicata onde, para cada ponto coletado em função do tempo, houve um tubo respectivo e, de tempos em tempos, os tubos foram retirados da agitação e as amostras foram filtradas e analisadas quanto ao teor de Cr(total) ou Cr(VI).

A análise de cada alíquota retirada e seu respectivo intervalo de tempo possibilita a construção de uma curva cinética (concentração x tempo) e, conseqüentemente, a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção, bem como um estudo cinético para determinação de que forma ocorre a adsorção na superfície do carvão. O equilíbrio de adsorção é atingido quando o valor da concentração da solução permanece constante com o passar do tempo, ou seja, quando a solução se encontra em equilíbrio com o adsorvente.

3.5.3 Isotermas de Equilíbrio

O estudo de um processo de adsorção requer o conhecimento dos dados de equilíbrio e a velocidade com que este é alcançado. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais se

utilizam para avaliar a capacidade do carvão ativado para adsorver uma molécula determinada.

Amostras contendo diferentes concentrações pré-determinadas de Cr(III) e Cr(VI) ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), em pH pré-determinado, foram transferidas volumetricamente (50 mL) para os frascos de adsorção (tubos de centrífuga), contendo 0,75 g de adsorvente. Os frascos foram agitados por 48 horas. Atingido o equilíbrio, alíquotas de cada frasco foram retiradas, filtradas e quantificadas. Todos os pontos foram realizados em duplicata. Frascos de controle foram realizados para avaliar a perda de metal da solução e para checar a existência de contaminantes liberados pelo adsorvente à solução.

Os dados experimentais da variação da concentração do soluto adsorvido na fase sólida adsorvente em função da concentração de equilíbrio na fase fluida foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros foram gerados por gráficos qe versus Ce no programa OriginPro, versão 8.

3.6 ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO

3.6.1 Testes preliminares para escolha do bioissorvente

Para determinar qual o melhor bioissorvente para a remoção do Cr(VI) foi realizado um experimento cinético em tubos de centrífuga para cada alga coletada com 50 mL de solução de concentração inicial de Cr(VI) de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a pH 2,0 e uma concentração de biomassa de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Em tempos definidos os tubos de centrífuga foram retirados do shaker, a suspensão foi filtrada em papel de filtro comum e a concentração final de Cr (VI) foi medida por espectrofotometria de absorção molecular (espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV mini 1240). O Cr total foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica com chama (marca Shimadzu, modelo AA-6300). A chama utilizada foi de ar-acetileno. A concentração de Cr (III) foi determinada pela diferença da concentração de Cr total e Cr (VI).

3.6.2 Estudo cinético de bioissorção/redução de Cr(VI) em batelada

Os experimentos de bioissorção de Cr(VI) pela alga marinha *Sargassum cymosum* foram realizados no Laboratório de Processos de Separação e Reação (LSRE) localizado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) em Portugal.

Os estudos cinéticos de biossorção do Cr (VI) foram realizados em tubos de centrífuga de 50 mL onde, para cada ponto da cinética, havia um tubo com a concentração de biomassa e de Cr (VI) inicial desejados. O volume de solução inicial em cada tubo foi de 50 mL e as concentrações de biomassa avaliadas foram: 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 g·L⁻¹. A influência da variação da concentração inicial de Cr (VI) também foi avaliada: 300, 200, 160, 100, 60 e 30 mg·L⁻¹ de Cr(VI), bem como a influência do pH inicial de reação: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0. Logo depois de colocadas em contato a solução de Cr (VI) com a alga *Sargassum c.*, os tubos foram agitados em shaker a 190 rpm e temperatura de 25 °C. O pH da solução foi controlado através da adição de soluções concentradas de HNO₃ e NaOH nas experiências com pH inicial superior a 2,5. Em tempos definidos os tubos de centrífuga foram retirados do shaker e amostras de 20 mL foram retiradas através de uma seringa e filtradas através de uma membrana de acetato de celulose (Sartorius Stedim), sendo a concentração final de Cr (VI) medida por espectrofotometria de absorção molecular (espectrofotômetro UNICAM – HELIOS) e a concentração de Cr total foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica com chama (GBC Scientific Equipment PTY, modelo 932). A chama utilizada foi de óxido nitroso-acetileno e o limite de detecção obtido foi de 0,19 mg·L⁻¹. A concentração de Cr (III) foi determinada pela diferença da concentração de Cr total e Cr (VI).

3.6.3 Estudo cinético de biossorção de Cr(III) em batelada

Os experimentos de biossorção de Cr(III) pela alga marinha *Sargassum c.* foram realizados no Laboratório de Processos de Separação e Reação (LSRE) localizado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) em Portugal.

Os estudos cinéticos de biossorção do Cr (III) foram realizados em tubos de centrífuga de 50 mL onde, para cada ponto da cinética, havia um tubo com a concentração de biomassa e de Cr (III) inicial desejados. O volume de solução inicial em cada tubo foi de 50 mL e a concentração inicial de Cr (III) foi de 30 mg·L⁻¹, a pH inicial de reação 2,2 e 4,4. Logo depois de colocadas em contatos, a solução de Cr (III) com a alga *Sargassum c.*, os tubos foram agitados em shaker a 190 rpm e temperatura de 25 °C. Em tempos definidos os tubos de centrífuga foram retirados do shaker e as amostras de 20 mL foram retiradas através de uma seringa e filtradas em filtros de membrana de acetato de celulose (Sartorius Stedim) e a concentração final de Cr (III) foi medida

por espectrofotometria de absorção atômica com chama (GBC Scientific Equipment PTY, modelo 932). As leituras foram realizadas no comprimento de onda de 357,9 nm, com uma intensidade de corrente de 6 A e abertura de fenda de 0,2 nm. A chama utilizada foi de óxido nitroso-acetileno e o limite de detecção obtido foi de $0,19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.6.4 Isoterma de biossorção

Os experimentos de equilíbrio de biossorção de Cr(III) pela alga marinha *Sargassum c.* também foram realizados no Laboratório de Processos de Separação e Reacção (LSRE) localizado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) em Portugal.

O equilíbrio de biossorção do Cr (III) pela alga marinha *Sargassum cymosum* foi estudado em pH 2,2 e 4,4 em temperatura constante de 25 °C. Os experimentos foram realizados em duplicata com concentração inicial do metal de 10 a $270 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Uma quantidade de 100 mg de biomassa foi pesada e adicionada a 50 mL de solução do metal em um tubo de centrífuga de 50 mL e agitadas a 190 rpm. O pH das soluções iniciais foi ajustado como requerido através da adição de HNO_3 concentrado ou solução de NaOH.

Após o sistema atingir o estado de equilíbrio, as amostras foram submetidas à análise da concentração de cromo. Filtraram-se as soluções em filtros de membrana de acetato de celulose (Sartorius Stedim) e a concentração final do metal foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular e espectrometria de absorção atômica em chama.

Calcularam-se as capacidades de biossorção, q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), usando os valores da concentração final e inicial do metal em solução, levando em consideração a massa de biossorvente utilizada no ensaio conforme modelo descrito na seção 4.2.

3.7 ENSAIOS DE EXTRAÇÃO

3.7.1 Determinação da concentração micelar crítica

A determinação da concentração micelar crítica do surfactante SDS foi realizada por condutividade elétrica. A concentração micelar crítica (CMC) é definida na concentração do surfactante corresponde à repentina mudança do perfil de condutividade específica. As micelas iônicas necessariamente não são totalmente ionizadas, mas apenas uma fração α de íons fica livre na solução, comportamento esperado para um eletrólito fraco. A quebra brusca do perfil na CMC ocorre porque, no

agregado micelar formado, nem todos os monômeros estão ionizados e uma fração de contra-íons permanece ligada. Esta mudança de propriedade da solução é observada em uma titulação condutivimétrica. Portanto, acima da *CMC*, o incremento da condutividade da solução com a adição de surfactante é menor.

Preparou-se 50 mL de uma solução 100 mM do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS). Através de uma bureta foram adicionadas pequenas quantidades (0,5 mL) da solução estoque de SDS em 150 mL de água destilada (suficiente para cobrir a janela do eletrodo) em agitação constante. A cada adição, foram anotados os valores de condutividade específica medidas por um medidor de condutividade de bancada Tecnocon modelo *mCA-150*. Adicionou-se volume suficiente da solução estoque de SDS até que a concentração final da solução foi de 20 mM.

A calibração do eletrodo foi realizada com solução padrão de KCl $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de forma a obter uma condutividade de $146,9 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

3.7.2 Processo de extração

Foram realizados alguns testes preliminares de extração de Cr(III) em sistemas emulsionados com diferentes sistemas de agitação, utilização de ultrassom, para avaliar a metodologia em que obtem-se o máximo de eficiência em remoção de cromo. Os testes preliminares foram divididos em três etapas:

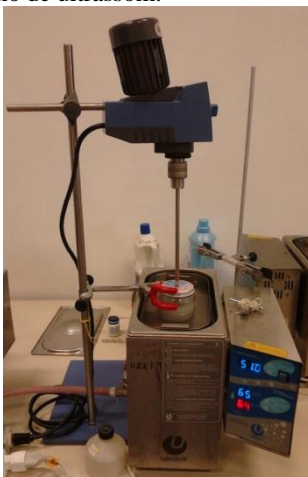
- a) Aparelho dispersor ultra turrax: misturou-se as soluções (aquosa e orgânica) em um béquer e agitou-se durante 5 min com o aparelho dispersor ultra turrax da marca Ika[®] a 1200 rpm à temperatura ambiente (25 °C). A mistura foi então transferida para um funil de separação onde permaneceu por 24 h (Figura 15). Após este período a fase aquosa foi removida e foi realizada a quantificação de Cr(III) por espectrofotometria de absorção atômica com chama. Variou-se a concentração do surfactante e salinidade do meio.

Figura 15 - Separação de fase do sistema emulsionado em aparelho dispersor ultra turrax.



- b) Agitador mecânico e ultrassom: misturou-se as soluções (aquosa e orgânica) em um frasco de vidro com tampa e agitou-se durante diferentes intervalos de tempo com um agitador mecânico da marca Ika[®], em um banho de ultrassom com temperatura controlável (Figura 16). A mistura foi, então, transferida para um funil de separação onde permaneceu por 24 h sob refrigeração a 10 °C para uma melhor separação das fases. Após este período a fase aquosa foi removida e foi realizada a quantificação de Cr(III) por espectrofotometria de absorção atômica com chama. Variou-se a fração mássica de fases aquosa e orgânica, porcentagem de surfactante, temperatura, agitação, presença de ultrassom e tempo de agitação.

Figura 16 - Experimentos de extração de cromo em sistemas emulsionados em agitador mecânico e banho de ultrassom.

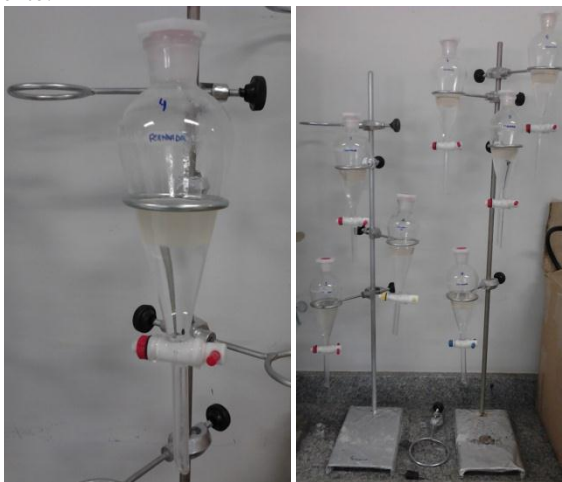


- c) Agitador magnético: misturou-se as soluções (aquosa e orgânica) em um frasco de vidro com tampa e corrigiu-se o pH quando necessário. Em seguida agitou-se durante 5 min em um agitador magnético com aquecimento na temperatura desejada (Figura 17). A mistura foi, então, transferida para um funil de separação onde permaneceu por 2 h (Figura 18). Após este período a fase aquosa foi removida e foi realizada a quantificação de Cr(total) por espectrofotometria de absorção atômica com chama (marca Shimadzu, modelo AA-6300) onde o Cr (total) foi considerado igual à concentração de Cr (III) ou Cr (VI) por espectrofotometria de absorção molecular (espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV mini 1240). Variou-se temperatura, agitação, razão cotensoativo/tensoativo e salinidade do meio.

Figura 17 – Experimentos de extração de cromo em sistemas emulsionados em agitador magnético com aquecimento.



Figura 18 – Separação de fase do sistema emulsionado em agitador magnético com aquecimento.



Em todos os experimentos utilizou-se os seguintes compostos como constituintes das fases:

- Fase oleosa: querosene comercial;
- Surfactante: dodecil sulfato de sódio;
- Cosurfactante: álcool iso-amílico;
- Fase aquosa: solução de Cr(III) ou Cr(VI) em diferentes concentrações.

A composição química do querosene utilizado, fornecido pelo fabricante é: hidrocarbonetos parafínicos = mín. 70 % (v/v), hidrocarbonetos aromáticos: máx. 20 % (v/v) e hidrocarbonetos olefínicos: máx. 5% (v/v).

Após os testes preliminares a metodologia escolhida para os ensaios foi a que utilizou um agitador magnético com aquecimento como sistema de agitação (etapa c), sendo que a massa total dos constituintes foi de 50 g, onde 20 % correspondeu a fase oleosa (querosene), 20 % era cotensoativo mais tensoativo respeitando a C/T desejada e 60 % era fase aquosa (solução de cromo). Após pesar todos os constituintes houve a correção do pH para 4 quando necessário.

Para retirar-se a totalidade de informações possíveis de um sistema em estudo deve-se executar um plano de experimentos fatorial. Neste, todas as possibilidades são analisadas, os efeitos com suas possíveis combinações, e todas as interações possíveis de maneira que possa, mais tarde, fazer os estudos estatísticos. Neste trabalho utilizou-se um plano de experimentos denominado 2^4 para extração de Cr(III) (Tabela 11) para pH de 7,3 e 4,0 e, posteriormente, para otimizar os parâmetros estudados visando uma maior eficiência de extração, realizou-se um planejamento fatorial 2^2 (Tabela 12) para Cr(III) e Cr(VI).

Tabela 11 - Matriz do planejamento fatorial 2^4 para a extração de Cr(III) em sistemas emulsionados.

Experimento	C/T	KCl (g·L⁻¹)	T (°C)	Agitação (rpm)
1	(-)4	(-)0	(-)25	(-)600
2	(+)9	(-)0	(-)25	(-)600
3	(-)4	(+)80	(-)25	(-)600
4	(+)9	(+)80	(-)25	(-)600
5	(-)4	(-)0	(+)55	(-)600
6	(+)9	(-)0	(+)55	(-)600
7	(-)4	(+)80	(+)55	(-)600
8	(+)9	(+)80	(+)55	(-)600
9	(-)4	(-)0	(-)25	(+)1000
10	(+)9	(-)0	(-)25	(+)1000
11	(-)4	(+)80	(-)25	(+)1000
12	(+)9	(+)80	(-)25	(+)1000
13	(-)4	(-)0	(+)55	(+)1000
14	(+)9	(-)0	(+)55	(+)1000
15	(-)4	(+)80	(+)55	(+)1000
16	(+)9	(+)80	(+)55	(+)1000
17(c)	(0)6,5	(0)40	(0)40	(0)800
18(c)	(0)6,5	(0)40	(0)40	(0)800
19(c)	(0)6,5	(0)40	(0)40	(0)800

c – pontos centrais

Tabela 12 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 para a extração de Cr(III) e Cr(VI) em sistemas emulsionados (agitação = 800 rpm e temperatura = 40 °C).

Experimento	C/T	KCl (g·L⁻¹)
1	(-)2	(-)20
2	(+)6	(-)20
3	(-)2	(+)50
4	(+)6	(+)50
5(c)	(0)4	(0)35
6(c)	(0)4	(0)35
7(c)	(0)4	(0)35

c – pontos centrais

3.7.2.1 Critérios de escolha dos componentes da emulsão

Os sistemas aqui estudados são compostos de quatro constituintes contendo tensoativo iônico, cotensoativo, fase aquosa e fase oleosa.

Tensoativo: o objetivo deste estudo é a remoção de cromo de efluentes petroquímicos sintéticos, contendo espécies de Cr(III) – catiônico ou Cr(VI) - aniônico.

A interação entre metais e tensoativos tem sido estudada por muitos autores, entre os quais se destacam: Barros Neto (1995), Castro Dantas *et al.* (2003), Castro Dantas; Lucena Neto e Dantas Neto (2002), Das e Mukherjee (2009) e Roberto *et al.* (2011). Nestes estudos, a interação entre espécies metálicas catiônicas ocorre principalmente com tensoativos aniônicos através de interações eletrostáticas. Entre os tensoativos aniônicos, destaca-se o dodecil sulfato de sódio por ser um tensoativo de baixo custo disponível comercialmente, além de ser tradicionalmente reconhecido na literatura.

Cotensoativo: a opção pelo cotensoativo álcool isoamílico foi baseada na baixa solubilidade em água (2,4 % solúvel medida em relação à massa) (MORRISON e BOYDE, 1972; IBILCE-UNESP-CISQ, 2004). Além disso, levou-se em conta a biodegradabilidade e toxicidade do mesmo, sendo considerado biodegradável e não tóxico (IBILCE-UNESP-CISQ, 2004).

Fase Oleosa: o querosene foi utilizado como fase oleosa por possuir baixo custo e apresentar bons resultados em extrações por microemulsão (Barros Neto, 1995; Castro Dantas *et al.*, 2003; Castro Dantas *et al.*, 2002; Beltrame, 2006; Roberto *et al.*, 2011).

Fase Aquosa: neste estudo, considerou-se como efluente soluções sintéticas de Cr(III) ou Cr(VI) com ou sem a presença de KCl na concentração de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (efluentes obtidos em indústrias petroquímicas podem conter cromo em concentrações que variam décimos a centenas de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, segundo Mirbagheri e Hosseini, 2005). Efluentes sintéticos foram escolhidos por se tratar de um estudo inicial desses sistemas e a presença de outros contaminantes poderia dificultar a remoção das espécies metálicas em estudo.

3.7.3 Processo de reutilização da fase emulsão

Depois do estágio de extração, selecionou-se a fase de emulsão do experimento 2 do planejamento fatorial 2^2 para Cr(III), rica com metal, colocou-se em contato com uma nova solução de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr(III) promovendo um novo sistema Winsor II. O pH foi ajustado para 4 quando necessário e em seguida agitou-se a mistura durante 5 min em um agitador magnético a 800 rpm na temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. A mistura foi então transferida para um funil de separação onde permaneceu por 2 h. Após este período a fase aquosa foi removida e foi realizada a quantificação de Cr(total) por espectrofotometria de absorção atômica com chama (marca Shimadzu, modelo AA-6300) onde o Cr (total) foi considerado igual à concentração de Cr (III). A fase de emulsão foi reutilizada para reextração, repetindo esse ciclo por 7 vezes.

3.8 METODOLOGIA DE ANÁLISE

3.8.1 Análise Cr(VI)

A concentração final de Cr (VI) foi medida por espectrofotometria de absorção molecular (espectrofotômetro UNICAM – HELIOS ou espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV mini 1240), onde se seguiu o método referido no APHA-AWWA-WPCF (1995) que se baseia na formação de um complexo rosado de cromo (VI) com 1,5-difenilcarbazida em solução ácida que absorve em 540 nm.

A solução de 1,5-difenilcarbazida foi preparada dissolvendo-se 0,2 g de 1,5-difenilcarbazida em 100 mL de álcool etílico. Em um balão

de 500 mL foram pipetados 42,1 mL de ácido sulfúrico concentrado e completando o volume até 200 mL com água destilada. Em seguida adicionou-se a solução de 1,5-difenilcarbazida solubilizada em etanol no balão com ácido completando o volume de 500 mL com água destilada.

Preparou-se uma solução de Cr(VI) contendo $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por diluição de uma solução estoque de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ previamente preparada. A curva de calibração foi realizada adicionando determinadas quantidades de reagentes em balões de 50 mL, conforme apresentado na Tabela 13.

3.8.2 Análise de Cr(total)

Cromo total foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica com chama. Quando o equipamento utilizado foi da marca Shimadzu, modelo AA-6300, a chama utilizada foi de ar-acetileno e as leituras foram realizadas no comprimento de onda de 357,9 nm, com uma intensidade de corrente de 10 mA e abertura de fenda de 0,7 nm. A curva de calibração para este equipamento consistiu de concentrações de 0, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0 e 8,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr total obtidas a partir de diluições de padrão de Cr para absorção atômica. Quando utilizou-se o equipamento GBC Scientific Equipment PTY, modelo 932 a chama utilizada foi de óxido nitroso-acetileno e as leituras foram realizadas no comprimento de onda de 357,9 nm, com uma intensidade de corrente de 6 A e abertura de fenda de 0,2 nm. A curva de calibração para este equipamento consistiu de concentrações de 0, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 e 10,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr total obtidas a partir de diluições de padrão de Cr para absorção atômica.

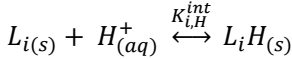
A concentração de Cr (III) foi determinada pela diferença da concentração de Cr total e Cr (VI).

Nos casos em que apenas soluções de Cr(III) foram utilizadas, considerou-se a concentração de Cr(total) igual à concentração de Cr(III).

4 MODELAGEM MATEMÁTICA

4.1 QUANTIFICAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS

Considerando a superfície da alga *Sargassum c.* como polifuncional, cada sítio ativo, i , de um certo grupo funcional, L , pode reagir com íons hidrogênio, segundo a reação:



Como a reação ocorre com diferentes afinidades, a fração total de sítios protonados $\theta_{T,H}$ pode ser dado pela isoterma de Langmuir-Freundlich. Assumindo distribuição Quasi-Gaussiana, a constante de afinidade pode ser escrita (SIPS, 1948):

$$\theta_{T,H} = \frac{(K'_H C_H)^{m_H}}{1 + (K'_H C_H)^{m_H}} \quad (12)$$

onde K'_H é o valor médio da distribuição de afinidade com os íons de hidrogênio que determina a posição da distribuição de afinidade no eixo $\log K_{i,H}^{int}$ ($K_{i,H}^{int}$ é a constante de equilíbrio intrínseco para os íons hidrogênio para cada sítio ligante i), C_H é a concentração de íons hidrogênio em solução, m_H é a largura de seu pico na distribuição de Sips que varia $0 < m_H < 1$ (valores extremos de 0 e 1 representam a largura nula ou infinita, respectivamente). A carga de um biossorvente depende do grau de protonação. Se a distribuição de afinidade exibe mais de um pico, então a carga de uma superfície ácida, Q_H , é expressa como a soma ponderada das distribuições das cargas dos diferentes tipos de sítios. Nestes casos assume-se a existência de 2 grupos funcionais: carboxílicos ($j=1$) e hidroxílicos ($j=2$).

$$Q_H = \sum_j Q_{max,j} \left(1 - (\theta_{T,H})_j\right) = \frac{Q_{max,1}}{1 + (K'_{H,1} C_H)^{m_{H,1}}} + \frac{Q_{max,2}}{1 + (K'_{H,2} C_H)^{m_{H,2}}} \quad (13)$$

onde $Q_{max,j}$ é a carga global do grupo ligante j .

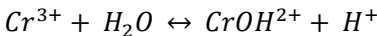
Os dados experimentais obtidos foram ajustados ao modelo matemático usando o Excel Solver (Quasi-Newton Algoritmo). A função objetivo (F_{Obj}) para minimizar para a regressão ideal é:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^n (Q_{H,i}^{exp} - Q_{H,i}^{est})^2 \quad (14)$$

onde $Q_{H,i}^{exp}$ é a bioissorção de metal experimental, $Q_{H,i}^{est}$ é a bioissorção de metal estimado de equilíbrio, calculada pelo modelo, i é o número da amostra experimental e n é o número de amostras. A fim de determinar os erros associados com os parâmetros, a abordagem da matriz inversa (CHAPRA e CANALE, 1998) foi usada. Maiores detalhes podem ser encontrados no Apêndice C de Vilar (2006).

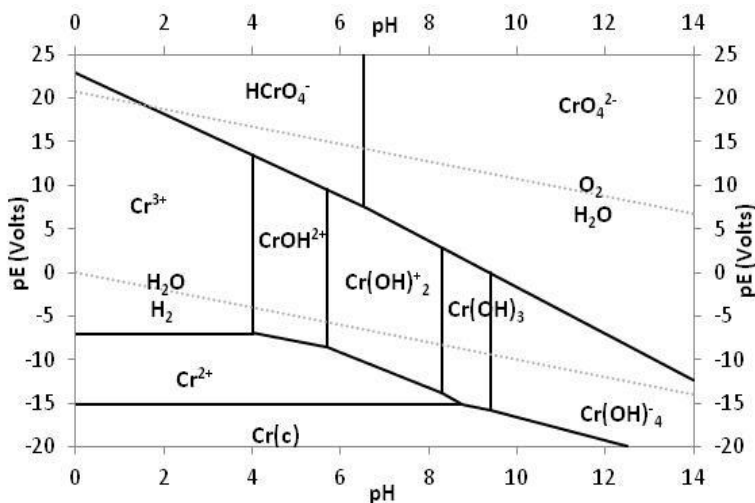
4.2 EQUILÍBRIO DE Cr(III) PARA O BIISSORVENTE

Para modelar a bioissorção do cromo trivalente, Yun *et. al.* (2001) propuseram que a especiação do metal deve ser primeiro examinada porque ela pode afetar o desempenho da bioissorção, especialmente nos casos em que a valência dos íons é alterada devido as reações de hidrólise. A especiação do cromo foi calculada como função do pH (Figura 19) através de dados termodinâmicos que descrevem a hidrólise do cromo. Para pH maiores que 5 o cromo começa a precipitar na forma de $Cr(OH)_3$. Na variação de pH estudada nesse trabalho (pH 1 a 4), Cr^{3+} e $CrOH^{2+}$ são as espécies mais abundantes, sendo que $CrOH^{2+}$ pode ser encontrado em quantidade insignificante. A fração de espécies de cromo aquosa é altamente dependente do pH, e as duas espécies podem estar igualmente presentes em pH 3,55. Nesta faixa de pH, a especiação do cromo pode ser expressa pela seguinte reação:

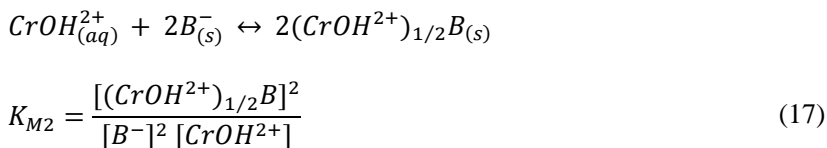


$$K_S = \frac{[CrOH^{2+}][H^+]}{[Cr^{3+}]} = 10^{-3,55} \quad (15)$$

Figura 19 - Diagrama das espécies de Cr (III) termodinamicamente estáveis de acordo com o pH do meio.



A biossorção de íons de metais pesados, especialmente por biossorbentes marinhos, é fundamentalmente baseada no fenômeno de troca iônica, conforme tem sido esclarecido na literatura. Além disso, a biossorção de cromo trivalente é qualitativamente mostrada como sendo um processo de troca catiônica entre os íons de cromo (Cr^{3+} e/ou CrOH^{2+}) e prótons dos grupos carboxílicos da biomassa. As reações de ligação e as constantes de equilíbrio correspondentes podem ser definidas como:



Aqui a formulação de sítios metal-ligante foi escolhida como $3Cr_{1/3}B$ e $2(CrOH^{2+})_{1/2}B$ em vez de CrB_2 e $CrOHB_2$, respectivamente, para enfatizar que duas ou três ligações devem ser quebradas na ligação competitiva ou mediante dessorção do metal.

Quando a biomassa reage com o metal em solução, os sítios ligantes começam a ser ocupados por Cr^{3+} , $CrOH^{2+}$ e prótons ou os sítios permanecem livres. Portanto, o balanço de massa para os sítios pode ser descrito como:

$$[B]_T = [B^-] + [BH] + [Cr_{1/3}B] + [(CrOH^{2+})_{1/2}B] \quad (19)$$

Ao substituir as Equações (16), (17) e (18) na Equação (19), a concentração de sítios livres pode ser expressa:

$$[B^-] = \frac{[B]_T}{1 + [H^+]/K_H + \sqrt[3]{K_{M1}[Cr^{3+}]} + \sqrt[2]{K_{M2}[CrOH^{2+}]}} \quad (20)$$

O cromo adsorvido pode ser calculado a partir das formas ligadas das duas espécies de cromo como mostra a Equação (20). Além disso, combinando as Equações (16) e (17) com a Equação (21) obtém-se:

$$q_{Cr} = \frac{1}{3}[Cr_{1/3}B] + \frac{1}{2}[(CrOH^{2+})_{1/2}B] \quad (21)$$

$$q_{Cr} = \frac{[B]_T \left(\frac{1}{3} \sqrt[3]{K_{M1}[Cr^{3+}]} + \frac{1}{2} \sqrt[2]{K_{M2}[CrOH^{2+}]} \right)}{1 + [H^+]/K_H + \sqrt[3]{K_{M1}[Cr^{3+}]} + \sqrt[2]{K_{M2}[CrOH^{2+}]}} \quad (22)$$

A Equação (22) contém as concentrações das duas espécies de cromo. Entretanto, somente o cromo trivalente total ($[Cr^{3+}]$ mais $[CrOH^{2+}]$) pode ser experimentalmente medido. No entanto, é necessário converter cada uma das espécies dentro de um termo de concentração total ($[Cr]_T$) usando a relação de equilíbrio da especiação (Equação (15)). O equilíbrio de adsorção do cromo resultante pode ser expresso como uma função das concentrações de cromo e prótons:

$$q_{Cr} = \frac{[B]_T \left(\frac{1}{3} \sqrt[3]{\frac{K_{M1}[Cr]_T}{1 + \frac{K_S}{[H^+]}}} + \frac{1}{2} \sqrt[2]{\frac{K_{M2}[Cr]_T}{1 + \frac{[H^+]}{K_S}}} \right)}{1 + [H^+]/K_H + \sqrt[3]{\frac{K_{M1}[Cr]_T}{1 + \frac{K_S}{[H^+]}}} + \sqrt[2]{\frac{K_{M2}[Cr]_T}{1 + \frac{[H^+]}{K_S}}}} \quad (23)$$

4.3 CINÉTICA DE REMOÇÃO DE Cr(III) PARA O BIOSSORVENTE

A cinética em batelada foi descrita usando um modelo de transferência de massa com base nos seguintes pressupostos: (a) todos os grupos carboxílicos estão disponíveis como sítios de ligação para a adsorção de espécies de cromo trivalente; (b) filme externo é negligenciável, o que corresponde a uma taxa adequada de agitação; (c) a taxa de adsorção é controlada por uma força motriz linear (LDF) no interior da partícula; (d) o processo de biossorção é isotérmico e a quantidade de metal ligado está em equilíbrio com a concentração de metal na fase aquosa, tal como formulado no modelo de equilíbrio de adsorção (Equação (23)); (e) as partículas da biomassa de algas são consideradas como placas finas dimensionais uniformes. Portanto, a taxa global de adsorção é controlada pela difusão intrapartícula na direção normal à superfície das partículas.

O balanço de massa do reator é dado pela seguinte equação:

$$-V \frac{dC_i}{dt} = W \frac{d\langle q_i \rangle}{dt} + V(-r_i) \quad (24)$$

onde V é o volume da fase líquida no reator, C_i é a concentração da espécie i na fase fluida, t é o tempo, W é a massa de algas, $\langle q_i \rangle$ é a concentração total de espécies i na fase adsorvida e r_i é a velocidade da reação (15).

A lei de velocidade de desaparecimento de Cr^{3+} das soluções é dada por:

$$-r_{Cr^{3+}} = k \left([Cr^{3+}] - \frac{[Cr(OH)^{2+}][H^+]}{K_S} \right) \quad (25)$$

onde k é a constante de velocidade e K_S é a constante de equilíbrio termodinâmico de hidrólise do cromo. Nas simulações, um valor muito grande para k foi usado. Assim, a especiação de cromo em solução é espontânea.

A taxa de aparecimento da outra espécie:

$$r_{Cr(OH)^{2+}} = r_{H^+} = -(-r_{Cr^{3+}}) \quad (26)$$

Se o pH é mantido constante na solução, $\frac{d[H^+]}{dt} = 0$.

O balanço de massa para espécies iônicas sobre a partícula é representada por:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = D_{h,i} \frac{\partial^2 q_i}{\partial z^2} \quad (27)$$

onde $D_{h,i}$ é a difusividade homogênea no interior da partícula para cada espécie i ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e z é a distância (expressa em cm) do plano de simetria.

Considerando a concentração média de metal no interior da partícula em vez de um perfil de concentração, tal como no modelo descrito acima, obtêm-se a seguinte equação (GLUECKAUF e COATES, 1947):

$$\frac{d\langle q_i \rangle}{dt} = k_{p,i} \times a_p \left[q_i^* - \langle q_i \rangle \right]; \quad a_p = \frac{1}{R}; \quad k_{p,i} \times a_p = \frac{D_{h,i}}{3R^2} = \frac{3}{\tau_{d,i}} \quad (28)$$

onde $k_{p,i}$ é o coeficiente de transferência de massa para difusão intrapartícula das espécies i ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), a_p é a área específica das placas finas (cm^{-1}), $\tau_{d,i}$ é a constante de tempo para a difusão das espécies na partícula (s), q_i^* é a concentração de equilíbrio na fase sólida e R é a metade da espessura das placas finas (cm).

A relação de equilíbrio pode ser dada pelas seguintes equações:

$$q_{H^+}^* = \frac{[B]_T K_H [H^+]}{1 + K_H [H^+] + \sqrt[3]{K_{Cr^{3+}} [Cr^{3+}]} + \sqrt[2]{K_{Cr(OH)^{2+}} [Cr(OH)^{2+}]}} \quad (29)$$

$$q_{Cr^{3+}}^* = \frac{\frac{1}{3} [B]_T \sqrt[3]{K_{Cr^{3+}} [Cr^{3+}]}}{1 + K_H [H^+] + \sqrt[3]{K_{Cr^{3+}} [Cr^{3+}]} + \sqrt[2]{K_{CrOH^{2+}} [CrOH^{2+}]}} \quad (30)$$

$$q_{Cr(OH)^{2+}}^* = \frac{\frac{1}{2} [B]_T \sqrt[2]{K_{CrOH^{2+}} [CrOH^{2+}]}}{1 + K_H [H^+] + \sqrt[3]{K_{Cr^{3+}} [Cr^{3+}]} + \sqrt[2]{K_{CrOH^{2+}} [CrOH^{2+}]}} \quad (31)$$

Condição Inicial:

$$t=0, [H^+] = 10^{(-pH_0+3)} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}, \quad \langle q_i \rangle = 0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1};$$

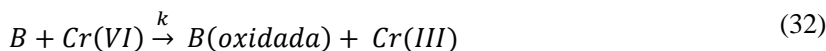
$$[Cr^{3+}]_0 = [Cr]_{T,0} / (1 + K_S / [H^+]_0) \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}; \quad [Cr(OH)^{2+}]_0 = K_S [Cr]_{T,0} / ([H^+]_0 + K_S) \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

O sistema de equações diferenciais ordinárias (problema de valor inicial ODE's) foi integrado no tempo usando o solver LSODA (PETZOLD, 1983). Esta rotina resolve problemas de valor de condição inicial para sistemas rígidos e não rígidos para ODE's de primeira ordem. Os parâmetros foram obtidos por ajuste do modelo dos resultados experimentais minimizando a soma dos quadrados residual usando um algoritmo de programação quadrático sucessivo (SQP).

4.4 CINÉTICA DE REMOÇÃO DE Cr(VI) PARA O BIOSSORVENTE

A cinética de remoção de Cr(VI) foi baseada no modelo proposto por Park *et al.* (2008b, 2007a, 2007b, 2005a, 2005b) para aplicação em diferentes biomassas, tais como: resíduo de fermentação de *Corynebacterium glutamicum*, *Rhizopus*, algas marrons *Ecklonia sp.*, *Sargassum* e *Enteromorpha*, casca de pinus, serragem, casca de noz, casca de banana, casca de laranja, resíduos de chá verde, entre outros.

É conhecido que, em condições ácidas, o mecanismo de remoção de cromo hexavalente utilizando biomassa ocorre através de uma reação redox onde há a oxidação da biomassa e redução de Cr(VI) para Cr(III).



Quando o pH é mantido constante, a velocidade de redução do Cr(VI) é representada pela seguinte equação:

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k[Cr(VI)][OC] \quad (33)$$

onde [OC] representa os compostos orgânicos da biomassa capazes de reduzir o Cr(VI) e k é a constante de velocidade. Com o passar do tempo não apenas a concentração de Cr(VI) deve diminuir, mas também os compostos orgânicos oxidáveis, diminuindo, assim, a taxa de redução do Cr(VI), podendo ser descrito como:

$$[OC] = [OC]_0 (1 - X_{oxi}), \quad (34)$$

onde a fração de OC oxidada é dada por X_{oxi} e pode ser calculado considerando a reação equivalente entre OC e Cr(VI):

$$X_{oxi} = \frac{[Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)]}{[OC]_0} \quad (35)$$

A concentração de OC inicial ($[OC]_0$) pode ser obtida como segue:

$$[OC]_0 = C_{oc}^* [B] \quad (36)$$

O parâmetro $[B]$ é a biomassa e C_{oc}^* pode ser definido como o teor de compostos orgânicos equivalentes por grama de biomassa ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) e foi obtido experimentalmente colocando em contato 1 g de biomassa com 1 L de solução de Cr(VI) a 3,85 mM e pH igual 2,02 até obter uma concentração final constante de Cr(VI). Assim:

$$C_{oc}^* = \frac{\text{mol } Cr(VI)_{reduzido}}{\text{g biomaterial}} \quad (37)$$

Obtem-se, então, a velocidade de redução de Cr(VI) combinando as Equações (33)-(36):

$$\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -k[Cr(VI)]([Cr(VI)] + C_{oc}^* [B] - [Cr(VI)]_0) \quad (38)$$

Integrando a Equação (38) obtém-se a forma geral da equação do modelo:

$$[Cr(VI)] = \frac{C_{OC}^*[B][Cr(VI)_0] - [Cr(VI)_0]^2}{C_{OC}^*[B] \exp\{kC_{OC}^*[B] - [Cr(VI)_0]t\} - [Cr(VI)_0]} \quad (39)$$

onde k é parâmetro do modelo e t é variável.

O modelo matemático foi ajustado aos dados experimentais utilizando o Solver Excel (algoritmo Quasi-Newton) tal como descrito anteriormente, minimizando a função objetivo (F_{Obj}) expressa na Equação (14).

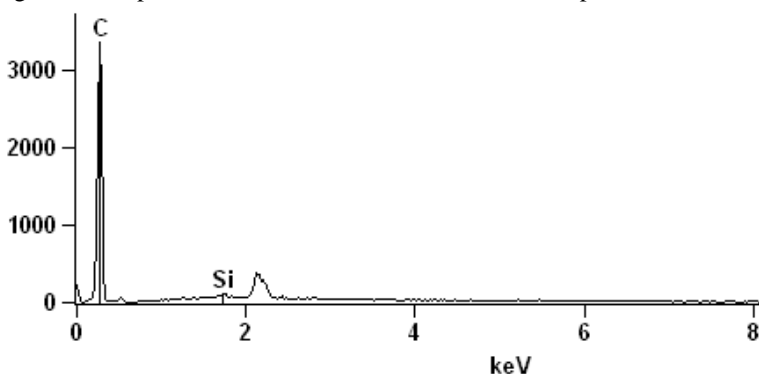
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

5.1.1 Análises Físicas e Químicas

A Figura 20 fornece o espectro da amostra de carvão ativado antes da adsorção obtido por espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (*EDAX*) no Microscópio Eletrônico de Varredura (*MEV*). Através da análise elementar, é confirmado que o elemento carbono é encontrado em maior porcentagem no carvão ativado, superior a 99 % em massa. A quantificação dos elementos é apresentada na Tabela 14.

Figura 20 - Espectro da amostra de carvão ativado obtido por EDAX.



Fonte: VIGNOLA (2011).

Tabela 14 - Quantificação da análise química do carvão ativado utilizando *MEV*.

Análise Elementar	% BS
C	99,27 ± 0,59
Si	0,73 ± 0,08

BS – Base seca

Fonte: VIGNOLA (2011)

A química superficial dos adsorventes foi identificada seguindo determinação do método de Boehm e os resultados são apresentados na Tabela 15. Com relação aos grupos funcionais, observou-se que o carvão apresentou caráter neutro a básico, pois os grupos básicos totais

foram encontrados em maior quantidade que os grupos ácidos totais. Os fenólicos não foram identificados no carvão estudado.

Tabela 15 - Caracterização química do carvão ativado

<i>Análises</i>		<i>Carvão</i>
Grupo Funcionais (mEq·g ⁻¹)	<i>GAT</i>	0,09 ± 0,04
	<i>GBT</i>	0,13 ± 0,04
	<i>AC</i>	0,04 ± 0,03
	<i>La</i>	0,05 ± 0,04
	<i>F</i>	n.d

n.d – não detectado

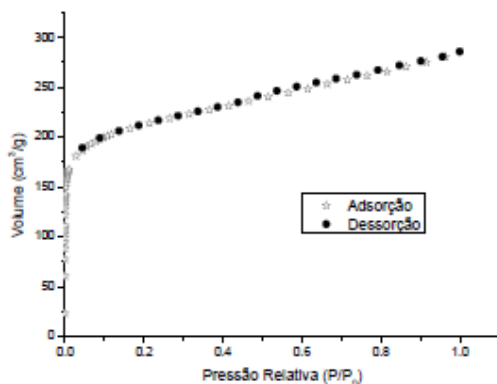
Fonte: VIGNOLA (2011).

5.1.2 Caracterização Textural

A análise das propriedades estruturais do carvão ativado envolve a determinação da área superficial, extensão da microporosidade e a distribuição do tamanho dos poros. A Figura 21 representa a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K do carvão ativado.

Através da classificação das isotermas propostas por BET, a isoterma que representa a curva encontrada na Figura 21 através da adsorção de N₂ é do tipo I, sendo que esta forma de isoterma é típica de sólidos com alta microporosidade.

Figura 21 - Isotherma de adsorção e dessorção de N₂ a 77K para o carvão ativado.



Fonte: VIGNOLA (2011).

A Tabela 16 apresenta as características texturais dos adsorventes utilizados no estudo de adsorção.

Tabela 16 - Características texturais do carvão ativado.

<i>ADSORVENTE</i>	<i>Carvão Ativado</i>
Área Superficial (BET*) ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	775,29
Volume Total dos Poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,40
Volume dos Microporos ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,30
Diâmetro Médio dos Poros (Å)	20,53
Distribuição dos poros da Partícula (Å)	6,86 - 360

**BET* : Brunauer-Emmett-Teller (BRUNAUER, EMMETT, TELLER; 1938).

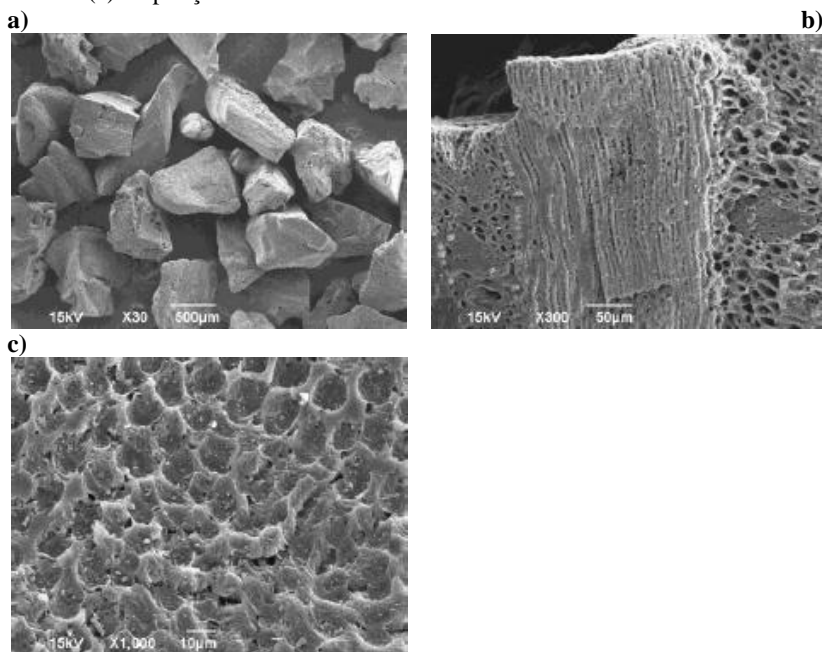
Fonte: VIGNOLA (2011).

Através da Tabela 16, é possível verificar que o carvão ativado utilizado na adsorção de espécies de cromo apresenta uma grande área superficial e um vasto volume de poros, sendo estes, alguns parâmetros que os caracterizam como bons adsorventes para adsorção de metais.

5.1.3 Caracterização Morfológica

A Figura 22 apresenta as micrografias do carvão ativado obtidas nas ampliações de 30, 300 e 1000 vezes. Ao analisar as imagens obtidas através de *MEV*, pode-se observar que o carvão apresenta uma superfície irregular com uma grande porosidade, apresentando morfologia com poros em formato de crateras.

Figura 22 - Análises de micrografia do carvão ativado antes do processo de adsorção utilizando MEV, (a) ampliação de 30 vezes, (b) ampliação de 300 vezes e (c) ampliação de 1000 vezes.



Fonte: VIGNOLA (2011).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

5.2.1 Teor de umidade e sólidos voláteis

A determinação do teor de umidade permite quantificar a porcentagem de água existente no bioissorvente após secagem na estufa. A alga utilizada apresentou $12,224 \pm 0,005$ % de umidade. O teor de cinzas (material inorgânico obtido após calcinação) encontrado para a alga foi de $18,7 \pm 0,3$ %.

5.2.2 Análise de porosimetria de mercúrio e picnometria de hélio

Os valores obtidos para a massa específica real e aparente, porosidade e porosimetria de mercúrio (V_{Hg}) estão apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 - Propriedades físicas da biomassa *Sargassum cymosum*.

Alga	V_{Hg} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Massa específica Real ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Massa específica Aparente ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Porosidade (%)	Área Superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
<i>Sargassum cymosum</i>	0,033	1,55	1,49	3,36	4,4

Considerando as partículas de biomassa como uma placa plana, onde o comprimento e a largura são muito superiores à espessura, pode-se observar na Tabela 17 que a massa específica aparente é semelhante à massa específica real, sugerindo que a amostra é compressível ou colapsa com a penetração de mercúrio devido à estrutura não rígida das partículas resultando em uma baixa porosidade (VILAR; BOTELHO; BOAVENTURA, 2007). O conceito de porosidade não é bem aplicado quando se utiliza algas como adsorventes, pois não são caracterizadas como material poroso mas como uma estrutura do tipo gel ou material celular (VOLESKY, 2003). Portanto, os resultados apresentados na Tabela 17 devem ser considerados como dados indicativos.

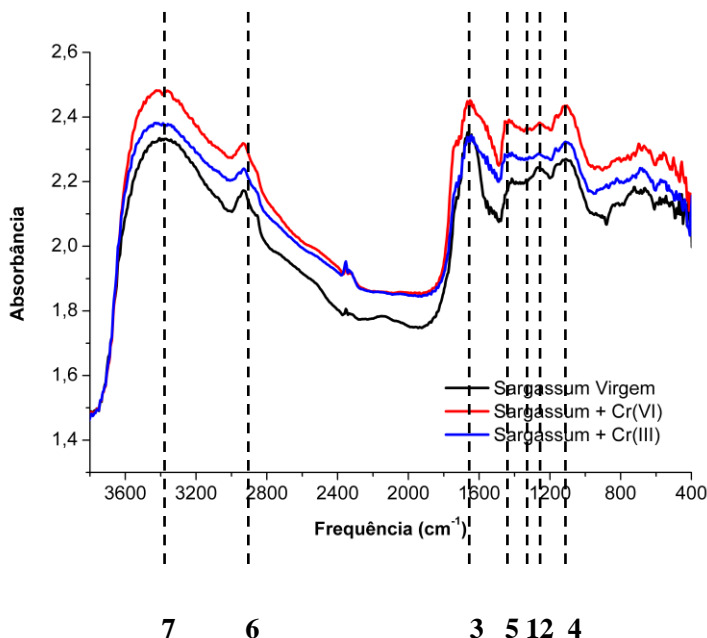
5.2.3 Espectrofotometria de infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para analisar qualitativamente os grupos funcionais na biomassa bruta, assim como na biomassa quimicamente modificada pela reação com Cr(VI) na concentração inicial de $4,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH inicial de 2,02 utilizando uma razão sólido/líquido de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, por 41 dias de reação com Cr(III) na concentração inicial de $4,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH inicial = 4,0 biomassa = $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, por 4,5 horas.

Os espectros de FTIR de *S. cymosum* carregadas ou não com metal são mostrados na Figura 23. As bandas a 1269 cm^{-1} (Linha 1) representam estiramento - SO_3 presentes principalmente em ácidos sulfônicos de polissacarídeos, tais como fucoidan (LODEIRO, *et al.*, 2006) e essa mesma banda para a alga ligada com metal foi modificada para 1222 cm^{-1} (Linha 2), que pode implicar que estes grupos estão envolvidos na complexação de metal por *S. cymosum*. Na região de 1650 cm^{-1} (Linha 3) tem-se estiramento de $\text{C}=\text{O}$ quelato de grupos carboxílicos e pode indicar também a presença de amimas primárias. Os picos de 1070 cm^{-1} (Linha 4) representam bandas de $\text{C} - \text{O}$ de polissacarídeos. Um pequeno pico na região de 1740 a 1760 cm^{-1} é

observado nas algas, porém com maior intensidade para a alga oxidada, que indica banda de estiramento da ligação dupla C = O de grupos carboxílicos, indicando que a oxidação pode tornar acessível um maior número de grupos carboxílicos livres (HAN *et al.*, 2007). Os grupos carboxílicos podem dar origem a duas bandas: uma banda de estiramento assimétrico forte em 1640 cm^{-1} (Linha 3) e uma banda fraca de estiramento simétrica em 1415 cm^{-1} (Linha 5) (GONZÁLEZ BERMÚDEZ *et al.*, 2012). Quando a biomassa foi carregada com o íon de Cr(III), a banda simétrica foi deslocada para 1440 cm^{-1} , de modo que leva à conclusão a participação de grupos carboxílicos na adsorção do metal. A região de $3000\text{ a }2800\text{ cm}^{-1}$ (Linha 6) demonstra vibrações de estiramento C – H de grupos funcionais – CH_3 e $>\text{CH}_2$. A análise de FTIR demonstra também uma banda larga entre $3200\text{ a }3500\text{ cm}^{-1}$ (Linha 6) que representa os picos sobrepostos de estiramento vibracional de O – H e N – H (muito envolvidos no processo de biossorção) (HAN *et al.*, 2007). Um pico de absorção larga em 3350 cm^{-1} (Linha 6) é também indicativo da presença de grupo hidroxílico ligado ($3340\text{ a }3380\text{ cm}^{-1}$) (Yun *et al.*, 2001).

Figura 23 - FTIR do bioissorvente natural, após bioissorção com Cr (VI): [Cr(VI)] = 200 mg·L⁻¹, pH inicial = 2,02, biomassa = 1 g·L⁻¹, por 41 dias e após saturação com Cr(III): [Cr(III)] = 200 mg·L⁻¹, pH inicial = 4,0, biomassa = 2 g·L⁻¹, por 4,5 horas.



5.2.4 Carbono Orgânico Total

A composição dos polissacarídeos de parede celular, obtida de várias espécies de algas já estudadas, mostra uma complexa mistura de açúcares (FORD e PERCIVAL, 1965). Isso se confirma com os resultados da Tabela 18, que mostra elevada concentração de carbono orgânico total (TOC) por grama de alga. Carbono inorgânico não foi identificado nas amostras. Portanto, o carbono identificado nas algas refere-se apenas a carbono orgânico total. Isto demonstra que mesmo para as condições severas (pH=2) o processo de oxidação não atinge a mineralização da matéria orgânica.

O aumento do TC (carbono total) e consequentemente aumento do TOC após a oxidação da biomassa pode ser justificado pelo fato de que quando a alga é colocada em contato com uma solução ácida, a matéria inorgânica, por exemplo: Na, Ca, etc, é lixiviada. Assim quase

toda a alga passa a ser constituída de matéria orgânica, aumentando assim a quantidade de carbono orgânico da alga oxidada. O comportamento foi similar ao trabalho de Dittert *et al.* (2012) que obteve o aumento de TOC ao realizar a protonação da alga *Laminaria digitata*.

Tabela 18 - Carbono total (TC), carbono inorgânico (IC), e carbono orgânico total (TOC) das amostras sólidas das algas *Sargassum c.* natural e *Sargassum c.* oxidada a pH = 2 e [Cr(VI)]=30 mg·L⁻¹

Amostras	mg·g ⁻¹ C (TC)	mg·g ⁻¹ C (IC)	mg·g ⁻¹ C (TOC)
<i>Sargassum c.</i> não carregada com íon metálico	347±5	0,0	347±5
<i>Sargassum c.</i> Oxidada a pH 2 [Cr(VI)]=30 mg·L ⁻¹	399,3±0,3	0,0	399,3±0,3

5.2.5 Titulação Potenciométrica

Titulação potenciométrica foi realizada a fim de determinar as constantes de desprotonação e concentrações absolutas dos grupos funcionais específicos presentes na parede celular das algas. O modelo utilizado para descrever os dados experimentais foi o de distribuição contínua de grupos (Equação (13)).

A Figura 24 apresenta os resultados experimentais e a curva teórica obtida dos experimentos da titulação potenciométrica para a força iônica 0,1 M. Para valores de pH inferiores a pKa, os grupos estão na forma neutra, restringindo o acesso dos íons metálicos aos centros ativos, devido a forças repulsivas. A pH inferior a pKa também podem ocorrer fenômenos de complexação (SENTHILKUMAR *et al.*, 2007). Para valores de pH superiores a pKa, existem grupos carregados negativamente, permitindo a ligação dos cátions metálicos, reduzindo as repulsões eletrostáticas e aumentando a remoção de metal. O valor obtido de pKa aparente está perto do limite inferior do intervalo de $3 < \text{pH} < 5$ onde os grupos carboxílicos geram uma carga negativa sobre a superfície de algas permitindo interações eletrostáticas com os íons metálicos. Grupos hidroxila presentes nos polissacarídeos da parede celular das algas são consideravelmente mais fracos do que grupos carboxílicos e, como consequência, eles só podem interagir com cátions em pH mais alto (geralmente pH > 10). Portanto, os grupos hidroxílicos de superfície desempenham um papel significativo em ligação com cátions apenas em valores de pH muito elevados (DAVIS; VOLESKY;

MUCCI, 2003). Os grupos sulfato apenas contribuem para a ligação do metal a baixos valores de pH, com um pKa típico na gama de 1,0 a 2,5 (SHENG *et al.*, 2004). Os grupos carboxílicos são menos abundantes que os grupos hidroxílicos ($Q_{\max,1} = 1,894 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, $Q_{\max,2} = 2,4 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente). A Figura 24 mostra a função da distribuição $F = \sum_i f_i(\log K_{i,H}^{int}) Q_{\max,i}$ versus $\log K_{i,H}^{int}$ para *Sargassum c.*, onde $f_i(\log K_{i,H}^{int})$ representa a função de distribuição de Sips (1948) para grupos carboxílicos e hidroxílicos com carga total $Q_{\max,1}$ e $Q_{\max,2}$, respectivamente. Dois picos podem ser observados correspondentes aos grupos carboxílicos e hidroxílicos. A heterogeneidade é dada pela largura da distribuição ($m_{H,i}$). Valores baixos $m_{H,i}$ correspondem a uma distribuição mais larga e, também, uma maior heterogeneidade dos grupos (COSTA *et al.*, 2010). A partir da Tabela 19, uma vez que a distribuição dos grupos carboxílicos, $m_{H,1}$, é maior do que aquela para grupos hidroxílicos, $m_{H,2}$, pode concluir-se que, além de grupos hidroxílicos serem mais abundantes do que os grupos carboxílicos, grupos hidroxílicos são mais heterogêneos.

Figura 24 - Curva do modelo e dados experimentais da titulação potenciométrica do biossorbente e função da distribuição de afinidade para íons hidrogênio $F = \sum_i f_i(\log K_{i,H}^{int}) Q_{\max,i}$. — Modelo contínuo para *Sargassum c.* - - Distribuição de Sips para *Sargassum c.*; Δ - Dados experimentais (FI = 0,1 M).

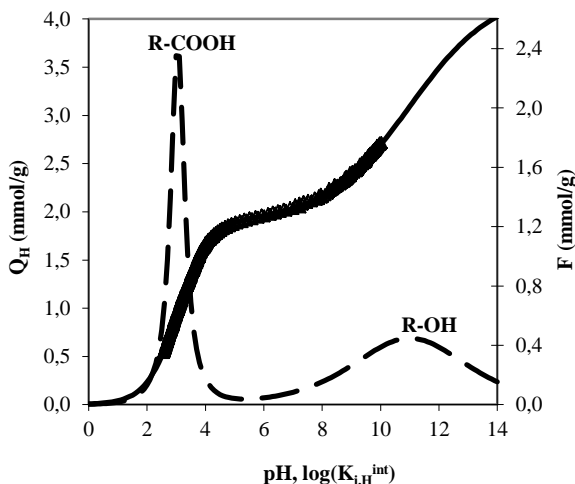


Tabela 19 - Parâmetros do modelo de distribuição contínua para alga *Sargassum cymosum*

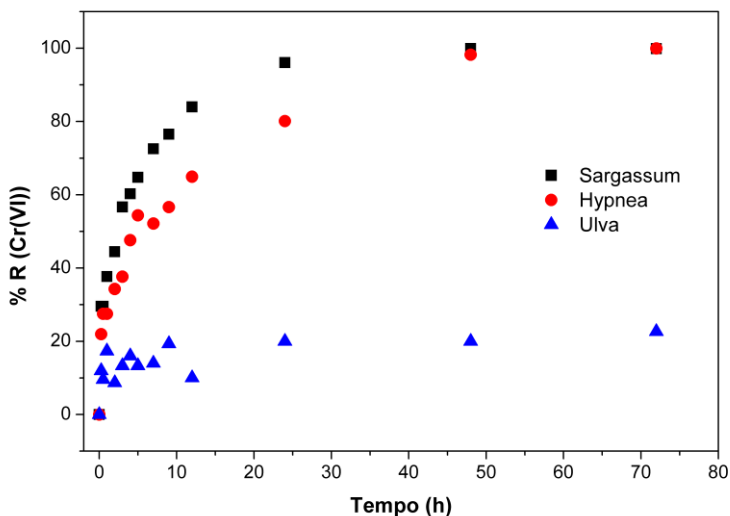
Biossorvente	$Q_{\max,1}$ (mmol·g⁻¹)	$Q_{\max,2}$ (mmol·g⁻¹)	pK_{1,H}	pK_{2,H}	m_{H,1}	m_{H,2}	S_R² (mmol·g⁻¹)²	R²
<i>Sargassum c.</i> não carregada com íon metálico	1,894± 0,008	2,4± 0,4	3,049± 0,003	11,0± 0,4	0,822± 0,005	0,30± 0,02	1,44 x 10 ⁻³	0,999

5.3 TESTES PRELIMINARES DE BIOSSORÇÃO

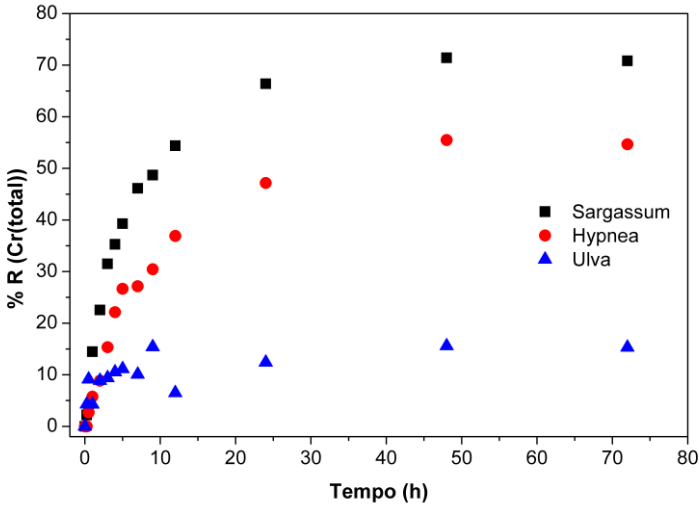
Três biomassas de algas marinhas foram avaliadas quanto a remoção de Cr(VI) e Cr(total) de soluções sintéticas e os resultados são apresentados nas Figura 25a e b. Conforme observado na Figura 25a as biomassas *Sargassum c.* e *Hypnea m.* apresentaram capacidade de remoção de Cr(VI) de 99,9 %, porém a *Sargassum c.* apresentou uma velocidade de reação maior. Investigando a remoção de cromo total da solução, observa-se na Figura 25b que a biomassa *Sargassum c.* apresenta maior eficiência de remoção de cromo total que a alga *Hypnea m.* (70,8 % e 54,7 % respectivamente) enquanto que a biomassa *Ulva l.* não demonstra boa capacidade de remoção de nenhuma das formas de cromo avaliadas para uma concentração inicial de Cr(VI) de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Portanto, a biomassa escolhida para os ensaios cinéticos e de equilíbrio para cromo trivalente e hexavalente foi a *Sargassum c.*.

Figura 25 – Cinética de remoção de cromo por diferentes algas marinhas, pH = 2,0, B = $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Cr(VI)}]_i = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$: a) Cr(VI), b) Cr (total).

a)



b)



5.4 CINÉTICA DE BIODSORÇÃO DE Cr(III) EM BATELADA

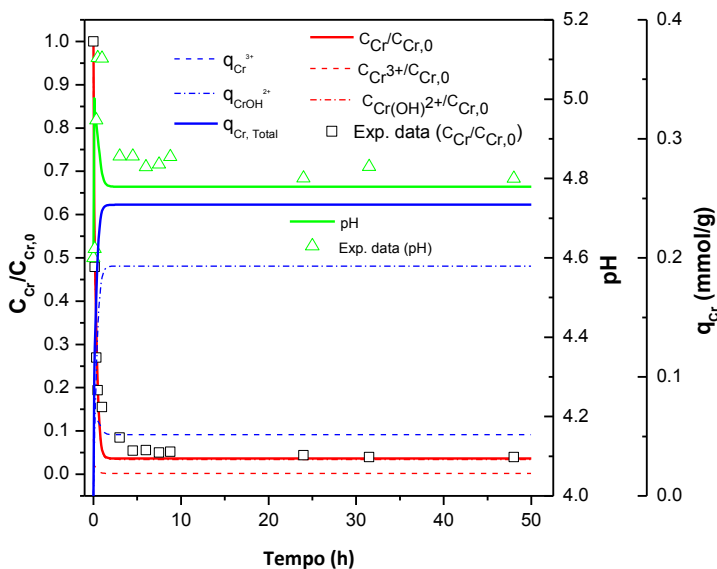
As Figura 26a, b mostram os dados cinéticos experimentais de cromo trivalente e os perfis preditos das duas espécies de cromo na fase líquida e sólida, utilizando o modelo de transferência de massa apresentada na seção 4.3, que considera a hidrólise do cromo, a dois valores de pH inicial diferentes, 4,4 e 2,2.

A baixos valores de pH (2,2) a espécie de cromo que se liga aos grupos carboxílicos é Cr^{3+} . Para valores de pH mais elevados (4,4) o cromo se liga essencialmente na forma de CrOH^{2+} . A Tabela 20 apresenta a difusividade homogênea intrapartícula (D_h) para a alga para concentrações de cromo diferentes considerando a espessura das placas finas como 0,1 mm. Então, $R = 0,05$ mm e o D_h esta em torno de $4,4 \times 10^{-7}$ a $6,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para Cr^{3+} , $1,7 \times 10^{-8}$ a $8,3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para CrOH^{2+} e $2,9 \times 10^{-8}$ a $4,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para H^+ , indicando que o Cr^{3+} se difunde mais rápido que CrOH^{2+} , o que está de acordo com os raios dos íons hidratados (r_{hyb}) (MARCUS e KERTES, 1969) e difusividade molecular dadas pela expressão Nernst-Haskell (DEAN, 1979; REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987). A difusividade intrapartícula homogênea para Cr^{3+} e H^+ é menor que a respectiva difusividade molecular ($5,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $1,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), sugerindo que existe uma resistência ao processo de difusão.

A Figura 26a mostra um aumento do pH de 4,4 para 5,1 durante o estágio de adsorção mais rápido. Isto pode ser atribuído pelo fato de que a este pH os sítios de ligação estão desprotonados e, então, ambos os íons de cromo e prótons são adsorvidos na superfície, aumentando o pH da solução. Depois de 1 h o pH da solução começa a diminuir e torna-se estável (pH = 4,8) depois de 2 h. Isto pode ser explicado pela reação de hidrólise do cromo, uma vez que adsorção de espécies CrOH^{2+} irá diminuir sua concentração na fase líquida e, conseqüentemente, mais íons H^+ serão produzidos (Equação (15)).

Figura 26 - Cinética de bioadsorção de cromo em alga *Sargassum c.* ($[\text{Cr}(\text{total})] = 0,514 \text{ mM}$; $T = 25^\circ\text{C}$). Perfis simulados considerando ausência de controle de pH. a) $\text{pH}_i = 4,4$ e b) $\text{pH}_i = 2,2$.

a)



b)

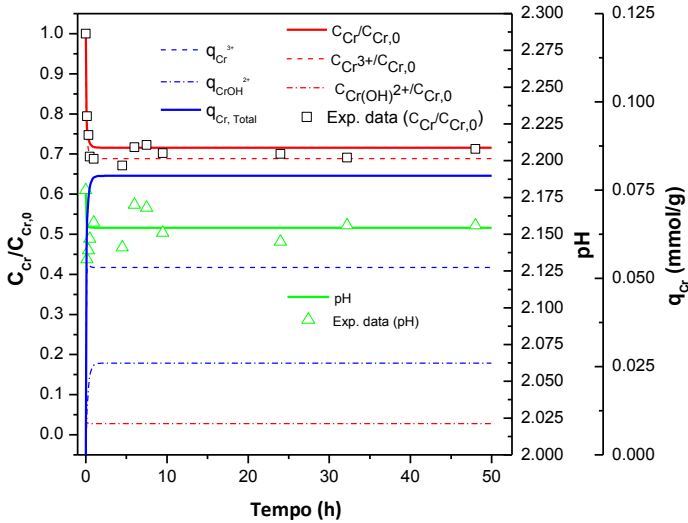


Tabela 20 - Parâmetros estimados para o modelo de transferência de massa ($T = 25^\circ\text{C}$).

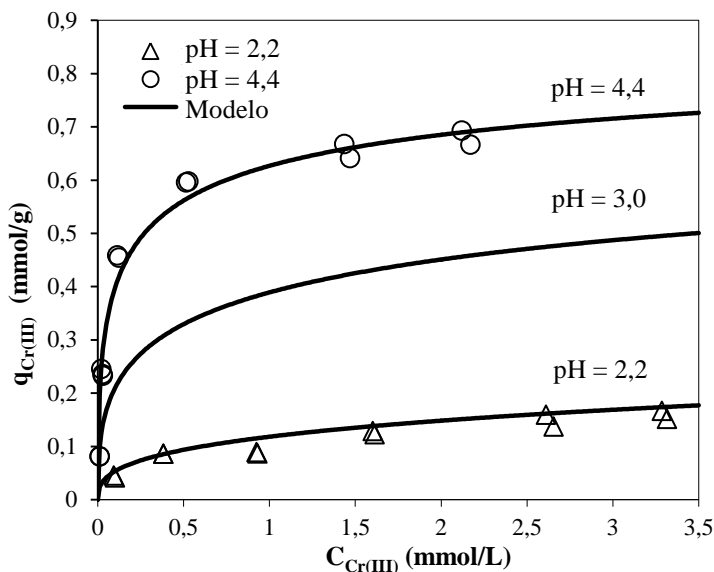
	[Cr] _T = 0,56 mM; pH _i = 2,2			[Cr] _T = 0,56 mM; pH _i = 4,4		
	$k_{p,i} \times a_p$	S_R^2 (mM) ²	$D_{h,i}$ (cm ² ·s ⁻¹)	$k_{p,i} \times a_p$ (h ⁻¹)	S_R^2 (mM) ²	$D_{h,i}$ (cm ² ·s ⁻¹)
Cr ³⁺	21		$4,4 \times 10^{-7}$	31		$6,5 \times 10^{-7}$
CrOH ²⁺	4	0,013	$8,3 \times 10^{-8}$	0,8	1,2	$1,7 \times 10^{-7}$
H ⁺	14		$2,9 \times 10^{-7}$	20		$4,2 \times 10^{-7}$

5.5 EQUILÍBRIO DE BIORSORÇÃO DE Cr(III)

A Figura 27 mostra a isoterma de biossorção do cromo trivalente a pH 2,2 e 4,4. Observa-se que o valor de saturação depende do pH. As Figuras 27 e 28 também mostram que o modelo de equilíbrio (Equação (23)) se ajusta bem aos dados experimentais a diferentes valores de pH e concentrações de cromo no equilíbrio, usando a constante de afinidade de prótons (pK_H) e quantidade de grupos carboxílicos totais (B_T) determinados por experimentos de titulação

potenciométrica. De acordo com a Tabela 21, CrOH^{2+} tem uma maior afinidade com grupos carboxílicos do que Cr^{3+} . Isto pode ocorrer porque de acordo com o diagrama de especiação do Cr(III) (VILAR, *et al.*, 2012; DITBERT, *et al.*, 2012) para pH variando entre 4 e 5, a espécie predominante é CrOH^{2+} (86 %), de modo que a sua concentração é maior do que a concentração de Cr^{3+} . Outra explicação possível é que a valores de pH mais elevados do que o pKa, os sítios de ligação estão desprotonados e carregados negativamente. Então, como uma menor quantidade de grupos funcionais são necessários para a ligação com as espécies CrOH^{2+} (devido ao balanço de cargas), essa espécie é favorecida para ligar-se com a superfície da biomassa em grupos COO^- com relação a espécies Cr^{3+} .

Figura 27 – Isoterma de equilíbrio de adsorção a dois valores de pH e curvas do modelo de equilíbrio (para pH 3 somente a curva do modelo é apresentada).



Na Figura 28 observa-se que para pH maior que 2,5 os valores de quantidade adsorvida obtidos pelo modelo são maiores que os obtidos experimentalmente. Isso ocorre porque durante a adsorção o pH aumenta quando o pH inicial é maior que 2,5, o que não é previsto pelo modelo.

Figura 28 - Dados experimentais de equilíbrio de adsorção e respectivo valor previsto pelo modelo a diferentes valores de pH ($[Cr(III)]_{inicial} = 3,85 \text{ mM}$)

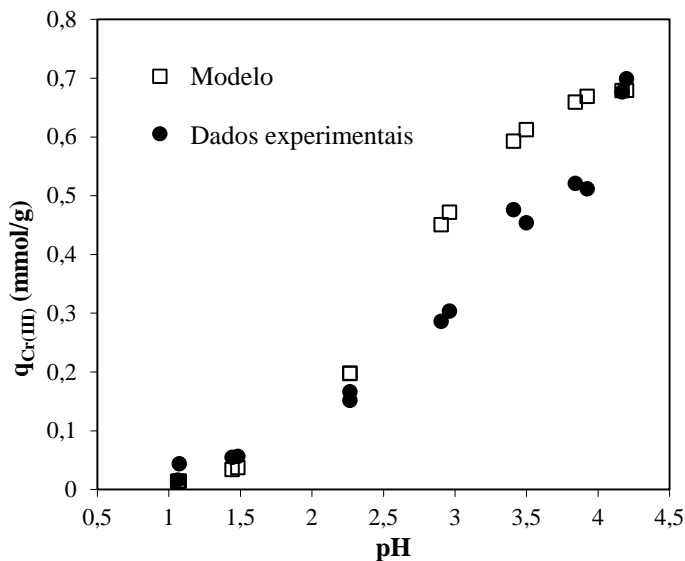


Tabela 21 - Constantes de ligação para Cr(III).

B_T (mmol·g ⁻¹)	pK_H	$pK_{Cr^{3+}}$	$pK_{Cr(OH)^{2+}}$	pK_S	R^2	S_R^2 (mmol·g ⁻¹) ²
1,89 ± 0,01 ^a	3,05 ± 0,01 ^a	3,2 ± 0,5	3,7 ± 0,2	3,55 ^b	0,919	4,8 × 10 ⁻³

a Dados obtidos por titulação potenciométrica

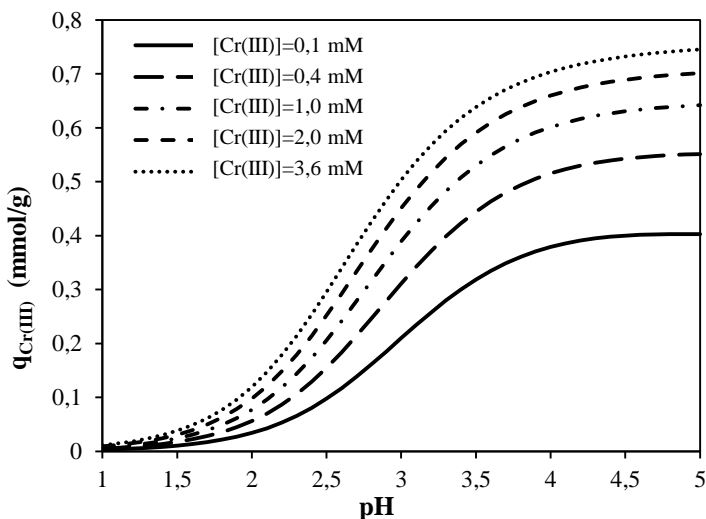
b YUN, *et al.*, 2001

A Figura 29 apresenta a capacidade máxima de adsorção predita pelo modelo de equilíbrio para diferentes concentrações de equilíbrio de Cr(III) em função do pH. A capacidade de adsorção de Cr(III) aumenta consideravelmente aumentando o pH de 2,0 para 4,0 associado à desprotonação dos grupos carboxílicos e mantém-se aproximadamente constante a pH acima de 4,0. A baixos valores de pH, sítios ativos estão protonados e prótons competem com espécies de cromo na superfície dos sítios ativos, resultando em uma capacidade de adsorção de cromo negligenciável.

De acordo com o diagrama de especiação do Cr(III) (VILAR, *et al.*, 2012; DITTERT, *et al.*, 2012), a pH 4,8, $CrOH^{2+}$ é a espécie

predominante (CrOH^{2+} - 86 %; Cr^{3+} - 8 %). Então, 2 mols de sítios ligantes são requeridos para ligar 1 mol de cromo, considerando um mecanismo de troca iônica. Por outro lado, para valores de pH inferiores a 2,0, 97 % do total de Cr(III) está na forma de Cr^{3+} . Considerando uma capacidade máxima de adsorção a pH 4,0 ($0,68 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) e as espécies de cromo em solução ($\text{Cr}^{3+} = 25,8 \%$; $\text{CrOH}^{2+} = 72,7 \%$), o número de sítios ocupados pelo cromo é $1,52 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$, correspondendo a aproximadamente 80 % do número total de sítios avaliados ($1,90 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$). Isto mostra a importância da especiação do cromo trivalente no modelo de equilíbrio em função do pH e concentração de metal.

Figura 29 - Perfis de concentração preditos em função do pH para concentrações de cromo diferentes.

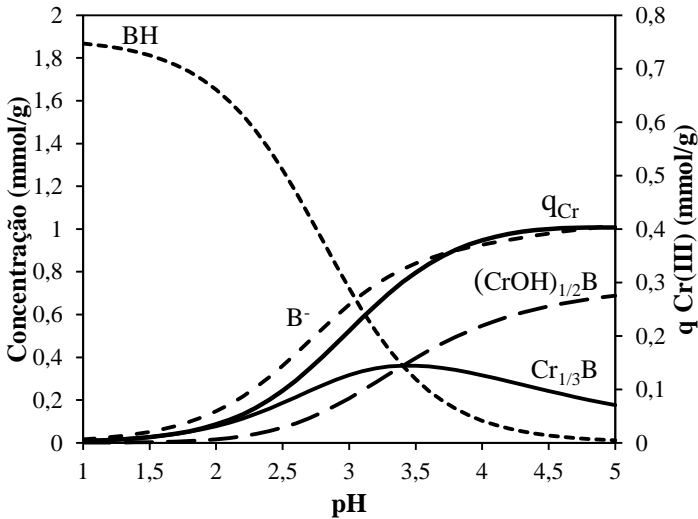


A especiação do cromo nos sítios ligantes em função do pH da solução foram preditos usando o modelo de equilíbrio (Figura 30). Para pH inferiores a 2,0 quase todos os sítios ligantes estão ocupados por prótons e não espera a ocorrência de ligação com metal. Com o aumento do pH, espécies Cr^{3+} começam a ligar-se aos grupos carboxílicos e um máximo de ligação dessas espécies ocorre a valores de pH entre 3,0 e 3,4 dependendo da concentração de cromo. Para valores de pH baixos, poucas espécies CrOH^{2+} são adsorvidas. Entretanto, as duas espécies estão na mesma concentração na solução a pH 3,55. Quantidades

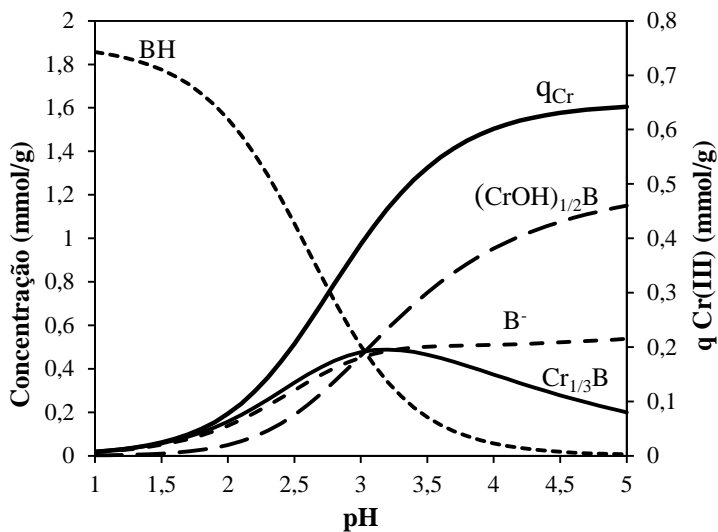
adsorvidas idênticas para as duas espécies foram encontradas a valores baixos de pH (2,9-3,4, de acordo com a concentração de cromo), o que indica que a afinidade de CrOH^{2+} para os sítios ligantes tende a ser maior que Cr^{3+} . Isso pode ser confirmado pela constante de ligação de Cr^{3+} e CrOH^{2+} (Tabela 21).

Figura 30 - Especificação de sítios ligantes em função do pH da solução. Concentração da biomassa $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. a) $[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ mM}$, b) $[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 1 \text{ mM}$ e c) $[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 3,6 \text{ mM}$.

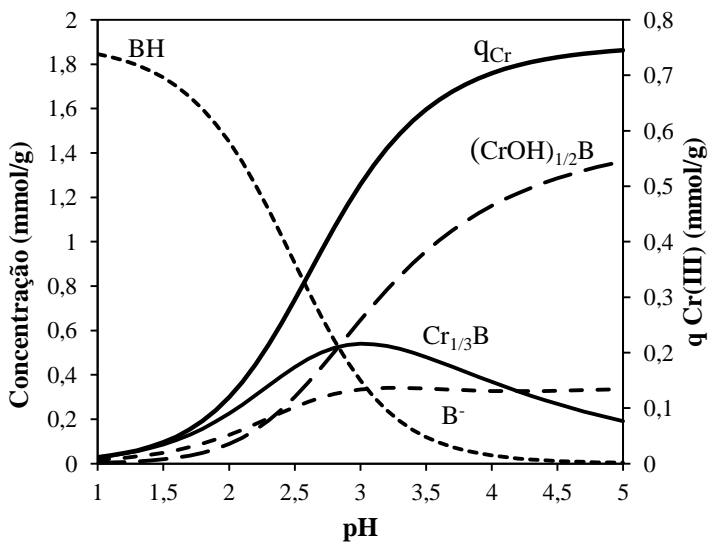
a)



b)



c)

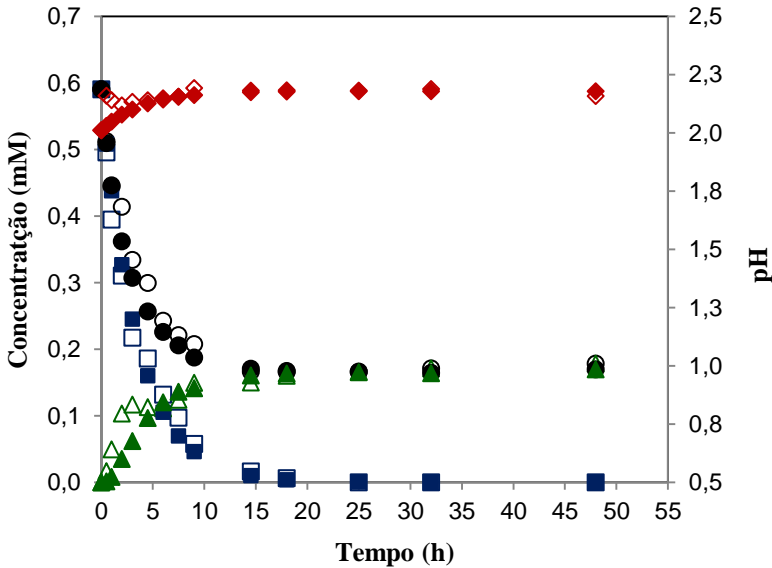


5.6 CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO/REDUÇÃO DE Cr(VI)

Com o propósito de investigar o processo de biossorção/redução de Cr(VI) em solução aquosa pela biomassa *S. cymosum* apresenta-se na

Figura 31 os perfis de concentração e pH, sem ajuste de pH. Observa-se que a concentração de Cr(VI) diminui com o tempo, até ser removido completamente da solução aquosa, enquanto que a concentração de Cr(III) que inicialmente foi zero, aumentou na proporção que a concentração de Cr(VI) diminuía, sendo que uma parte foi adsorvido pela biomassa, até alcançar um valor constante igual à concentração de cromo total em solução. Essa característica indica a ocorrência de uma reação redox no processo, onde parte do Cr(VI) foi reduzido a Cr(III) oxidando a biomassa de alga em condições ácidas. O pH da solução aumentou de 2,0 para 2,2 durante o tempo de contato com a biomassa, que foi de 25 h. Porém, o tempo necessário para a remoção completa de Cr(VI) foi de 25 h. A taxa de remoção de Cr(VI) foi altamente dependente do pH, diminuindo com o aumento do pH e 3,16 mmol de íons H^+ foram consumidos para remoção de 0,59 mmol de Cr(VI).

Figura 31 - Cinética de biossorção de cromo hexavalente em *Sargassum c.*. $[Cr(VI)]_i = 0,58 \text{ mM}$, $B = 2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $pH_i = 2,0$. \square $[Cr(VI)]$ experimental ; \blacksquare $[Cr(VI)]$ calculados a partir do modelo; \circ $[Cr(\text{total})]$ experimental; \bullet $[Cr(\text{total})]$ calculados a partir do modelo; \triangle $[Cr(III)]$ experimental; \blacktriangle $[Cr(III)]$ calculados a partir do modelo; \diamond pH experimental; \blacklozenge pH calculado pelo modelo.



Os parâmetros obtidos para os ajustes do modelo para cada experimento são apresentados na Tabela 22. O teor de compostos

orgânicos equivalente por grama de biomassa (C_{OC}) foi fixado em $3,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, uma vez que este valor foi obtido como capacidade máxima de redução pela biomassa em um experimento de 40 dias de tempo de contato. Observa-se que o coeficiente da reação redox, k , diminui com a redução da concentração de íons H^+ da solução (aumento do pH inicial), pois prótons são consumidos durante a redução do Cr(VI) pela biomassa. Além disso, o potencial redox da solução também é afetado pelo pH. O parâmetro k também diminui com o aumento da concentração inicial de Cr(VI). Park *et al.*, (2007a) também verificou este comportamento, mas a ordem de grandeza das diferenças é pequena. As grandes diferenças observadas são devido a grande diferença entre a relação $C_{OC}^*[B]/[Cr(VI)_0]$. Quando a biomassa oxidável está em excesso, os grupos oxidados durante o experimento são semelhantes, garantindo a hipótese de homogeneidade; quando a biomassa é insuficiente ocorre a necessidade de oxidação de grupos mais heterogêneos, o que não é previsto pelo modelo. Porém, com o aumento da concentração da biomassa ocorre o aumento no coeficiente da reação redox, pois como há mais elétrons disponíveis há um aumento na velocidade de reação.

Tabela 22 - Constantes do modelo cinético de remoção de Cr(VI) ($C_{OC} = 3,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$).

	pH	$k \text{ (L}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	k' $\left(\frac{\text{mmol H}^+}{\text{mmol Cr(VI)}}\right)$	R^2	S_R^2
$[\text{Cr(VI)}]_i = 0,58 \text{ mM}, B = 2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	pH = 1,0	$0,1997 \pm 0,0005$	1,2	0,994	$1,89 \times 10^{-4}$
	pH = 1,5	$0,0852 \pm 0,0001$	6,5	0,988	$4,75 \times 10^{-4}$
	pH = 2,0	$0,05052 \pm 0,00003$	5,6	0,989	$4,16 \times 10^{-4}$
	pH = 2,5	$0,01025 \pm 0,00001$	2,5	0,888	$3,51 \times 10^{-3}$
	pH = 3,0	$0,00294 \pm 0,00001$	0,8	0,929	$3,15 \times 10^{-3}$
	pH = 3,5	$0,00139 \pm 0,00001$	0,3	0,966	$1,44 \times 10^{-3}$
	pH = 4,0	$0,00077 \pm 0,00001$	0,14	0,936	$1,29 \times 10^{-3}$

	[B] (g·L ⁻¹)	k (L·mmol ⁻¹ ·h ⁻¹)	k' $\left(\frac{\text{mmol H}^+}{\text{mmol Cr(VI)}}\right)$	R ²	S _R ²
[Cr(VI)] _i = 0,58 mM, pH _i = 2,0.	0,5	0,02450 ± 0,00004	1,4	0,963	1,36 × 10 ⁻³
	1	0,04672 ± 0,00004	4,4	0,986	5,82 × 10 ⁻⁴
	2	0,04608 ± 0,00007	11	0,982	8,25 × 10 ⁻⁴
	4	0,04674 ± 0,00007	13	0,976	8,53 × 10 ⁻⁴
	[Cr(VI)] _i mmol·L ⁻¹	k (L·mmol ⁻¹ ·h ⁻¹)	k' $\left(\frac{\text{mmol H}^+}{\text{mmol Cr(VI)}}\right)$	R ²	S _R ²
B = 2,0 g·L ⁻¹ , pH _i = 2,0.	0,19	0,1003 ± 0,0004	17	0,975	1,08 × 10 ⁻⁴
	0,58	0,05052 ± 0,00003	5,3	0,989	4,16 × 10 ⁻⁴
	1,15	0,03226 ± 0,00007	2,4	0,974	5,03 × 10 ⁻³
	1,92	0,01587 ± 0,00005	2,5	0,924	3,21 × 10 ⁻²
	3,08	0,00929 ± 0,00002	2,0	0,868	1,16 × 10 ⁻¹
	3,85	0,00774 ± 0,00001	1,0	0,852	2,07 × 10 ⁻¹
	5,77	0,00337 ± 0,00001	1,2	0,676	5,95 × 10 ⁻¹

Os resultados obtidos nesse trabalho estão de acordo com mecanismo proposto por Zheng *et al.* (2011) para a remoção de Cr (VI) pela biomassa de algas e envolve 3 processos: I) sob condições de baixo pH, a superfície da biomassa *S. cymosum* está carregada positivamente, favorecendo a adsorção de HCrO_4^- na biomassa; II) os íons adsorvidos são reduzidos a Cr(III) pela biomassa na presença de grandes quantidades de prótons na solução e grupos doadores de elétrons na biomassa; e III) finalmente, parte do Cr(III) reduzido é repelido da superfície do biossorvente por repulsão eletrostática e outra parte dos íons Cr(III) coordena-se com os átomos de oxigênio, a partir de grupos

funcionais carboxílicos ou hidroxílicos, para formar um complexo de estrutura octaédrica com o metal.

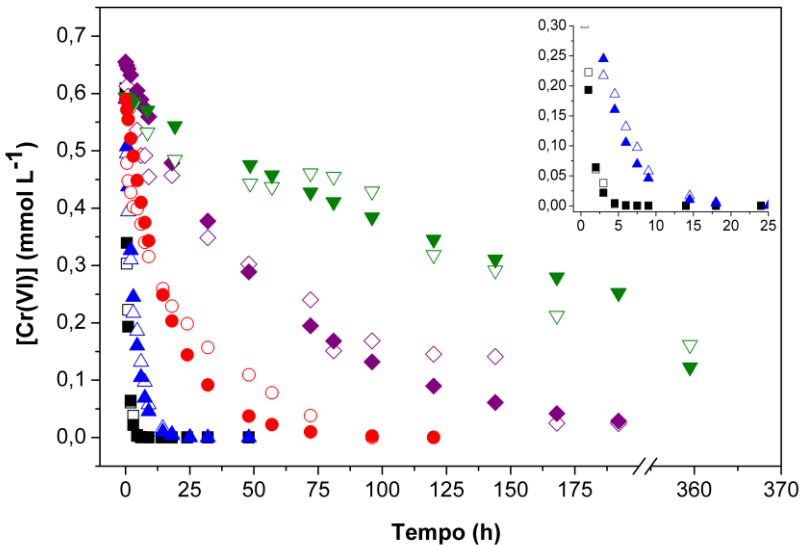
5.6.1 Efeito do pH na remoção de Cr(VI)

O pH da solução aquosa é um fator importante que influencia não apenas o sítio de dissociação, mas também a química da solução de metais pesados: a hidrólise, a complexação por ligantes orgânicos e / ou inorgânicos, reações redox e precipitação, pois influencia fortemente a especiação e a disponibilidade de bioabsorção dos metais pesados. Nesse estudo a cinética de remoção do Cr(VI) foi influenciada significativamente pela variação do pH do meio reacional, de acordo com os resultados apresentados na Figura 32. A pH = 1,0 o tempo de equilíbrio para a remoção de 99,9 % do Cr(VI) foi de 6 h e com o aumento do pH também se aumentou o tempo de equilíbrio. Para pH = 2,0 o tempo de equilíbrio requerido foram de 25 h, e de 96 h para pH = 2,5. Para pH = 3,0 e 4,0 porcentagens de remoção de 96,3 % e 72,8 % foram encontradas para tempos de 192 h e 360 h de experimento, respectivamente.

A dependência do pH de remoção de Cr (VI) pode relacionar-se em grande parte com o tipo e o estado iônico dos grupos funcionais e também com especiação química do metal em solução. Além do processo de redução de cromo hexavalente à forma trivalente requerer uma grande quantidade de prótons, em pH ácidos, as espécies de cromo carregados negativamente ligam-se através de atração eletrostática a grupos funcionais carregados positivamente na superfície da parede celular da biomassa. Com o aumento do pH, a carga global da superfície da parede celular torna-se negativa e a bioabsorção diminuiu.

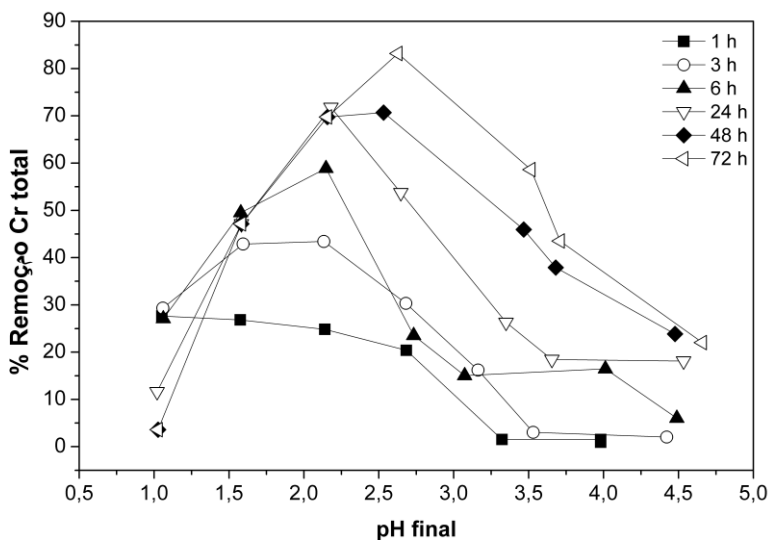
Como efluentes industriais contendo Cr(VI) a concentrações de dezenas a centenas de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ são consideradas águas ácidas ($\text{pH} < 3$) (BARAL e ENGELKEN, 2002), baixo valor de pH ($\text{pH} = 2,0$) foi escolhido para realização dos testes de efeito da variação da concentração inicial de Cr(VI) e biomassa.

Figura 32 - Efeito do pH da solução na remoção de Cr(VI) pela biomassa *Sargassum c.* ($0,58 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentração de Cr(VI), $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentração de biomassa). □ Dados experimentais pH=1,0; ■ Dados calculados a partir do modelo pH=1,0; ▲ Dados experimentais pH=2,0; ● Dados calculados a partir do modelo pH=2,0; ○ Dados experimentais pH=2,5; ● Dados calculados a partir do modelo pH=2,5; ◇ Dados experimentais pH=3,0; ◆ Dados calculados pelo modelo pH=3,0; ▽ Dados experimentais pH=4,0; ▼ Dados calculados pelo modelo pH=4,0.



A eficiência de remoção de Cr total em fase aquosa foi investigada a diferentes valores de pH e tempo de contato (Figura 33). A eficiência de remoção foi calculada a partir do balanço de massa para o Cr total em fase aquosa. A eficiência de remoção de Cr total aumentou conforme o tempo de contato aumenta. Existe um pH ótimo para a maior eficiência de remoção do Cr total em um tempo de contato fixo. No entanto, o pH ótimo aumentou com o aumento do tempo de contato, atingindo finalmente aproximadamente 2,7. A razão do aumento de pH ótimo pode ser explicada como se segue: a um pH elevado, Cr (VI) é reduzido muito lentamente para Cr (III), e Cr (III) é facilmente ligado à biomassa. Assim, com os aumentos de pH, a taxa de redução de Cr (VI) é limitada: logo que o Cr (III) é formado a partir de Cr (VI), é ligado à biomassa (PARK; YUN; PARK, 2004).

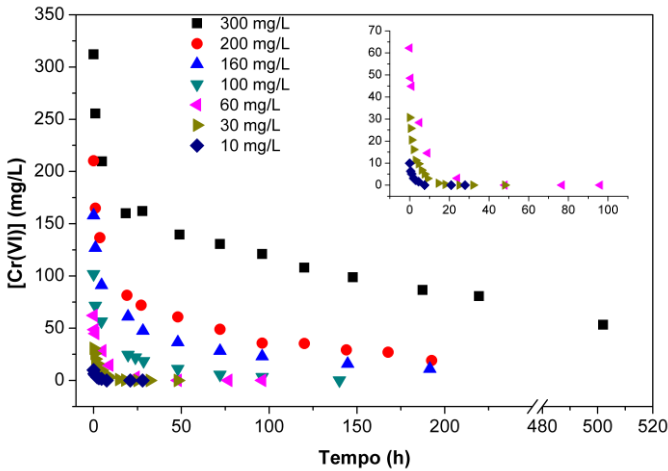
Figura 33 - pH ótimo para a eficiência de remoção de Cr total. Condições: concentração de Cr(VI) inicial = $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, concentração de biomassa = $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.



5.6.2 Efeito da concentração inicial na remoção de Cr(VI)

A concentração de Cr(VI) versus tempo foi avaliada a diferentes concentrações de Cr(VI) iniciais, variando de 10 a $312 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Figura 34). A forma do gráfico de concentração de Cr(VI) em função do tempo foi similar ao da Figura 32. A quantidade de Cr(VI) removida aumenta com aumento da concentração de Cr(VI) inicial. Para a concentração de Cr(VI) de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cr(VI) foi completamente removido da solução em $7,5 \text{ h}$, enquanto que para a concentração de Cr(VI) de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foram necessárias 140 h de tempo de contato para obter a completa remoção de Cr(VI) da solução. Para concentrações maiores que $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ não foi alcançada a completa remoção de Cr(VI).

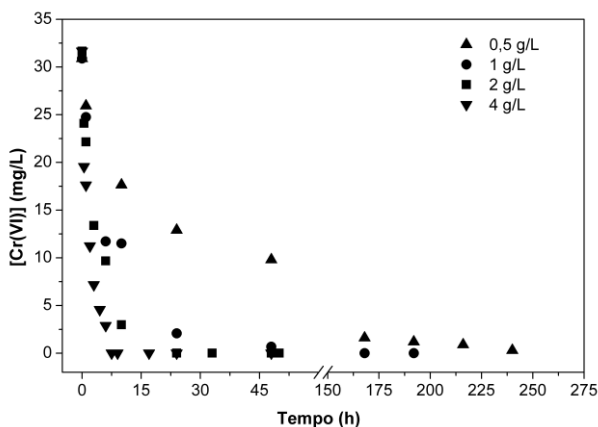
Figura 34 - Efeito da concentração inicial de Cr(VI) na remoção de Cr(VI) pela biomassa *Sargassum c.* (pH inicial = 2,0, concentração de biomassa = $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)



5.6.3 Efeito da concentração da biomassa na remoção de Cr(VI)

A Figura 35 mostra a concentração de Cr(VI) em função do tempo para diferentes concentrações da biomassa, variando de $0,5$ a $4,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. A quantidade de Cr(VI) removida aumenta com o aumento da concentração da biomassa. Entretanto o tempo de contato requerido para a completa remoção de Cr(VI) da solução diminui de 240 h para $7,5 \text{ h}$ com o aumento da concentração da biomassa de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $4,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Figura 35 – Efeito da concentração de biomassa na remoção de Cr(VI) pela biomassa *Sargassum c.* (pH inicial = 2,0, concentração inicial de Cr(VI) = 30 mg·L⁻¹).



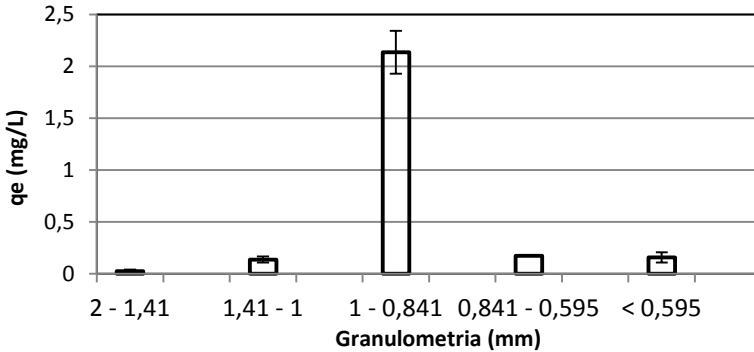
5.7 TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO DE Cr(III) EM CARVÃO ATIVADO

5.7.1 Granulometria

Para a determinação da granulometria de carvão a ser utilizada foram realizados experimentos em batelada, onde quantidades de amostra de carvão conhecidas de diferentes granulometrias, 2 a 1,41 mm, 1,41 a 1 mm, 1 a 0,841 mm, 0,841 a 0,595 mm e menores que 0,595 mm foram testadas e os resultados de q_e por granulometria são apresentados na Figura 36. Apesar de ser descrito na literatura que quanto menor o tamanho de partícula dos materiais adsorventes, melhor é o desempenho na adsorção, devido à maior superfície de contato e acessibilidade aos poros (NUNES *et al.*, 2009; FRANCA *et al.*, 2010), os resultados demonstram que partículas muito pequenas nas faixas granulométricas menor que 0,595 mm a 0,841 mm, e menores que 0,595 mm não apresentam boa capacidade de remoção de Cr(III). Tal comportamento é atribuído ao fato de que as partículas mais finas do carvão ficaram suspensas na superfície da solução do metal, dificultando a mistura e o contato apropriado entre o adsorvente e o adsorbato. Comportamento similar foi observado por OLIVEIRA *et al.* (2009), na

biossorção do corante azul de metileno por torta prensada de *Crambe abyssinica*.

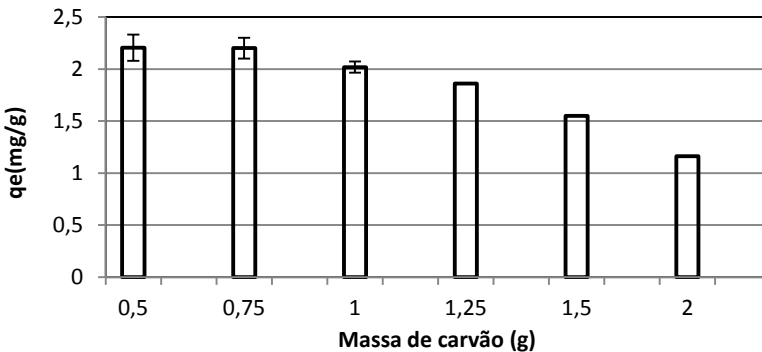
Figura 36 – Variação da granulometria na remoção de Cr(III) em carvão ativado ($[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)



5.7.2 Concentração de adsorvente

A Figura 37 apresenta a capacidade de remoção dada em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em função da massa de adsorvente necessária para a adsorção de Cr(III). De acordo com a Figura 37, pode-se concluir que, para alcançar valores maiores de capacidade de remoção do metal, a massa necessária é 0,75 g de carvão, pois utilizando quantidades maiores de adsorvente a quantidade de Cr(III) adsorvido pela massa de carvão passa a diminuir (inversamente proporcional). Portanto esse valor foi adotado para os ensaios cinéticos e de equilíbrio.

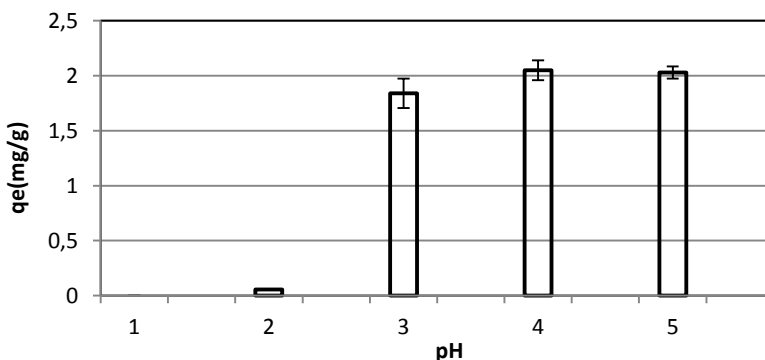
Figura 37 - Variação da massa de carvão ativado na remoção de Cr(III) ($[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, granulometria 1 a 0,841 mm, $V = 50 \text{ mL}$)



5.7.3 pH

A Figura 38 mostra a capacidade de adsorção do carvão, com relação aos diferentes pHs das soluções. O pH 4 foi adotado para realizar os ensaios cinéticos e de equilíbrio, pois conforme observado na Figura 38, o adsorvente apresenta comportamento similar na faixa de pH entre 4-5, sendo assim escolhido o pH 4 por ser um pH próximo ao da solução, gastando-se menos reagente para correção de pH e também para garantir que nenhuma quantidade de metal precipitasse na solução na forma de hidróxido. O comportamento é similar ao observado por SCHNEIDER (2006) que estudou a adsorção de Cr(III) em carvão obtido de casca de coco. Valores de pH mais elevados não foram testados pois já ocorria a precipitação do metal em pH = 6.

Figura 38 - Variação do pH na remoção de Cr(III) em carvão ativado ($[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, granulometria 1 a 0,841 mm, $m = 0,75 \text{ g}$)



5.8 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

Os experimentos cinéticos foram realizados em batelada, num período de 48 h, com concentração inicial de Cr(III) ou Cr(VI) de $0,58 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, a temperatura ambiente de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O objetivo dos experimentos cinéticos foi avaliar o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio termodinâmico da adsorção. O resultado do experimento cinético é mostrado através do perfil de concentração no adsorvente, que demonstra de um modo geral a capacidade de adsorção.

As Figuras 39 e 40 apresentam os resultados cinéticos, onde se observa a capacidade de remoção de Cr(III) ou Cr(VI) em função

do tempo, e os ajustes cinéticos obtidos para os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.

De acordo com a Figura 39, após 12 h de adsorção, 66,32 % da capacidade do carvão ativado foi atingida para remoção de Cr(III). O sistema atingiu o equilíbrio após 48 h de processo após remover 100 % do metal em solução. Para o Cr(VI), com 5 h de adsorção foi possível remover 44,79 % e o sistema atingiu o equilíbrio após 48 h de processo removendo 47,86 % do metal em solução (Figura 40). Segundo CAMERA (2011), que obteve 99 % e 46 % para os cátions Cr (III) e ânions Cr (VI), respectivamente para o tempo de equilíbrio de 24 h, os dados cinéticos do carvão ativado sugerem que houve dois mecanismos principais na remoção de íons Cr (III) e Cr (VI): processos de adsorção física ou química e troca iônica.

Para interpretar os dados experimentais é necessário identificar a etapa que governa a velocidade do processo de adsorção. Modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem foram testados para ajustar os dados experimentais obtidos para adsorção de Cr(III). Além disso, a determinação de um ajuste do modelo bom pode permitir mais tarde um projeto para processo de tratamento de água. Os ajustes foram realizados com as formas não linearizadas do modelo através de um ajuste não linear utilizando o programa OriginPro 8.

Os valores dos parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de adsorção de Cr(III) e Cr(VI) são apresentados nas Tabela 23 e Tabela 24, respectivamente. Logo, pode-se concluir que os sistemas de adsorção de cromo não seguem uma equação de pseudo 1ª ordem. Os coeficientes de correlação linear (R^2) são superiores para o modelo de pseudo 2ª ordem. Portanto os dados cinéticos se ajustaram melhor a equação de pseudo 2ª ordem. Além disso, os valores teóricos de q_e obtidos através do modelo de pseudo 2ª ordem ajustaram-se perfeitamente aos valores experimentais obtidos, $0,0385 \pm 0,0001$ mmol·g⁻¹ e $0,0198 \pm 0,0008$ mmol·g⁻¹ para Cr(III) e Cr(VI) respectivamente. Resultados similares foram obtidos por Mohan; Singh e Singh (2006b) que estudaram a adsorção de Cr(III) em carvões ativados de baixo custo obtidos de resíduos agrícolas e de indústria de tecidos. Eles obtiveram melhores ajustes cinéticos ao modelo de pseudo 2ª ordem com coeficientes de correlação linear maiores que 0,99.

O modelo de pseudo 2ª ordem é baseado na suposição que a etapa limitante pode ser uma adsorção química envolvendo forças de valência através da partilha ou troca de elétrons entre o adsorbente e o adsorbato (MOHAN; SINGH; SINGH, 2006b).

Figura 39 – Ajustes cinéticos de adsorção de Cr(III) (granulometria 1 a 0,841 mm, $m_{\text{carvão}} = 0,75$ g, $\text{pH}=4$, $[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 0,58$ mmol·L⁻¹).

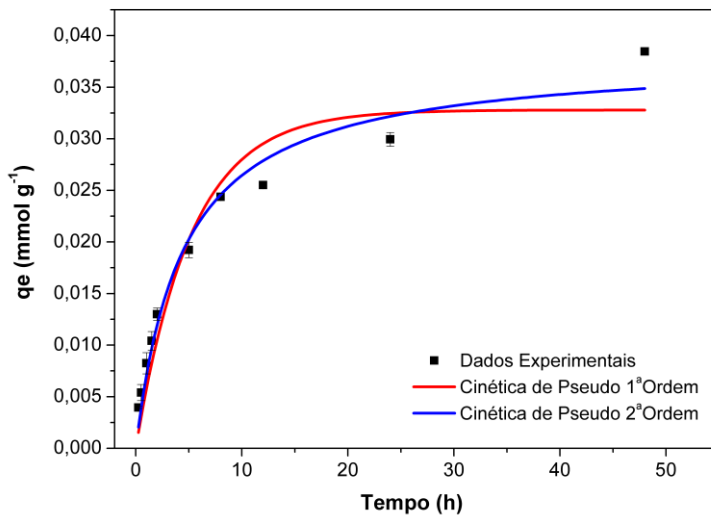


Figura 40 - Ajustes cinéticos de desaparecimento de Cr(VI) (granulometria 1 a 0,841 mm, $m_{\text{carvão}} = 0,75$ g, $\text{pH}=4$, $[\text{Cr(VI)}]_{\text{inicial}} = 0,58$ mmol·L⁻¹).

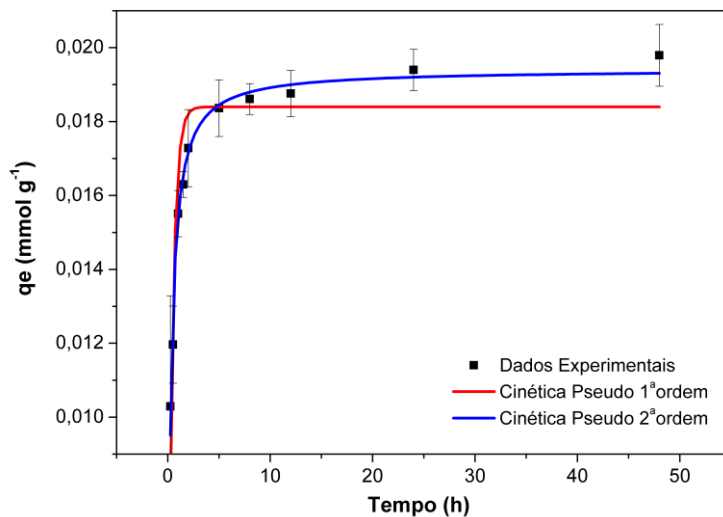


Tabela 23 - Parâmetros cinéticos obtidos através da aplicação dos modelos propostos para Cr(III). $C_0 = 0,58 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª ordem			
k_1	q_{e1}	R^2	k_2	q_{e2}	h	R^2
0,19±0,04	0,032± 0,002	0,918	6±1	0,038± 0,002	0,0087	0,968

Tabela 24 - Parâmetros cinéticos obtidos através da aplicação dos modelos propostos para Cr(VI). $C_0 = 0,58 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª ordem			
k_1	q_{e1}	R^2	k_2	q_{e2}	h	R^2
2,3±0,3	0,0184± 0,0005	0,845	198±16	0,0194± 0,0002	0,075	0,979

5.9 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

Dados de equilíbrio para a adsorção são necessários antes de poder aplicar-se a um projeto e estes são representados na forma de isotermas de adsorção. Uma isoterma de adsorção mostra a relação entre a substância adsorvida por unidade de massa do adsorvente e o restante de substâncias contidas no resíduo a temperatura constante. As isotermas de adsorção indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação requerida pode ser obtida, bem como apresenta uma estimativa da máxima capacidade de adsorção.

Os dados experimentais da variação de q_e ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) em função de C_e ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cr(III) e Cr(VI) em carvão ativado, conforme ilustrado nas Figuras 41 e 42 respectivamente.

Os parâmetros calculados a partir do ajuste não linear dos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados nas Tabelas 25 e 26.

O modelo que melhor se ajustou ao estudo de adsorção de Cr(III) em carvão ativo foi o de Freundlich, conforme observado na Tabela 25, pois apresentou o melhor coeficiente de correlação

($R^2=0,735$). Avaliando a equação de Langmuir, obteve-se um parâmetro de equilíbrio adimensional R_L variando entre 0,153 e 1, o que demonstra condição de adsorção favorável ($0 < R_L < 1$) a Linear ($R_L=1$) conforme o esquema apresentado na Figura 2.

Para a adsorção de Cr(VI) observou-se um formato linear das isotermas (Figura 42 a e b). Formato similar foi encontrado por YUE *et al.*, (2009) para adsorção de Cr(VI) em carvão ativado granular comercial. Avaliando a equação de Langmuir, obteve-se um parâmetro de equilíbrio adimensional R_L variando entre 0,142 e 0,840, o que demonstra condição de adsorção favorável ($0 < R_L < 1$), porém o erro obtido para os parâmetros q_m e K_L foram iguais aos valores calculados dos parâmetros. Para a equação de Freundlich, o valor de n obtido foi de $1,03 \pm 0,03$, o que demonstra um caso especial de isoterma linear. O melhor coeficiente de correlação foi obtido pela isoterma de Freundlich ($R^2=0,996$).

Figura 41 - Isoterma de adsorção de Cr(III) em carvão ativado (granulometria 1 a 0,841 mm, $m_{\text{carvão}} = 0,75$ g, pH=4)

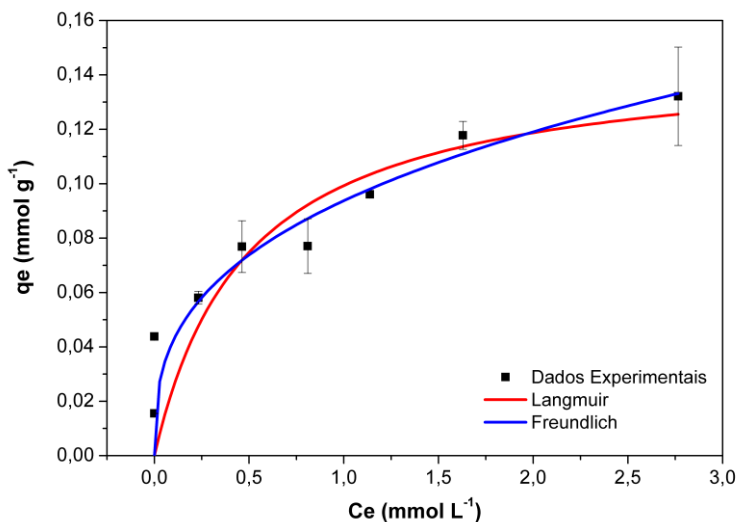
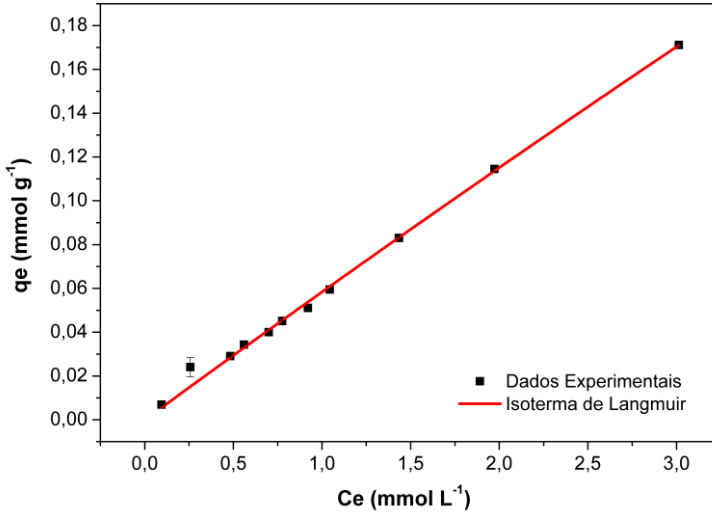


Figura 42 - Isoterma de adsorção de Cr(VI) em carvão ativado (granulometria 1 a 0,841 mm, $m_{\text{carvão}} = 0,75$ g, pH = 4) a) Isoterma de Langmuir e b) Isoterma de Freundlich.

a)



b)

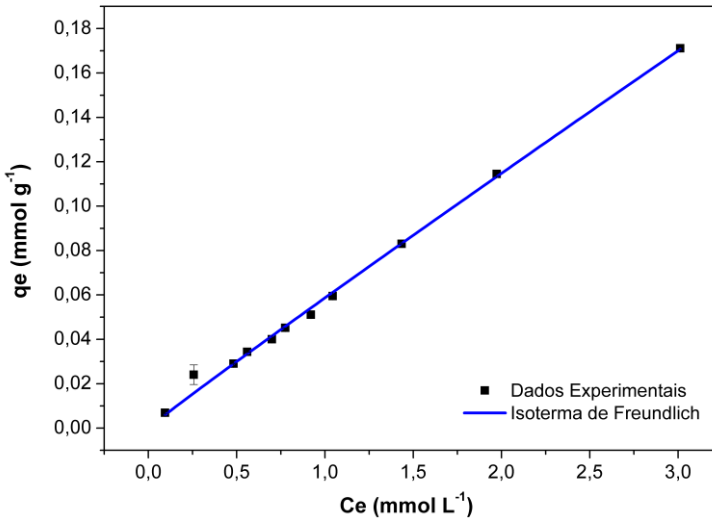


Tabela 25 - Parâmetros das Isotermas de Adsorção de Cr(III) em carvão ativado.

<i>Isoterma</i>	<i>Parâmetro 1</i>	<i>Parâmetro 2</i>	<i>R²</i>
Langmuir	$q_m = 0,15 \pm 0,03 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L = 2 \pm 1$	0,701
Freundlich	$K_f = 0,094 \pm 0,008$	$n = 3 \pm 1$	0,735

Tabela 26 - Parâmetros das Isotermas de Adsorção de Cr(VI) em carvão ativado.

<i>Isoterma</i>	<i>Parâmetro 1</i>	<i>Parâmetro 2</i>	<i>R²</i>
Langmuir	$q_m = 4 \pm 4 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L = 0,01 \pm 0,01$	0,995
Freundlich	$K_f = 0,059 \pm 0,001$	$n = 1,03 \pm 0,03$	0,996

5.10 EXTRAÇÃO DE CROMO POR SISTEMAS EMULSIONADOS

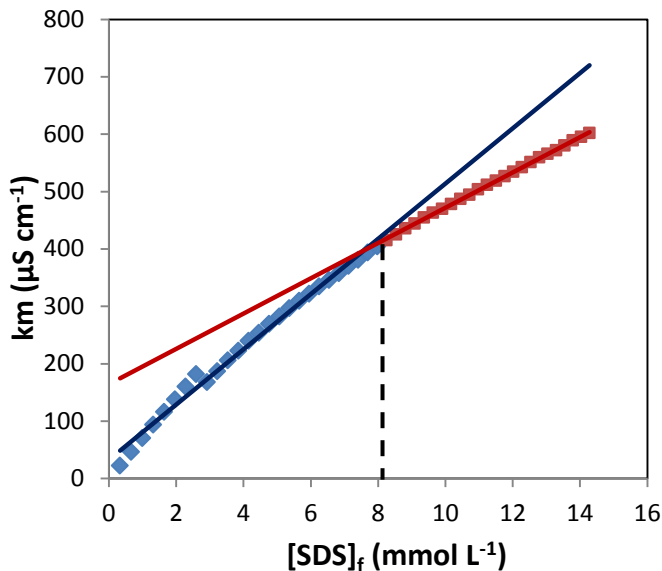
5.10.1 Determinação da CMC

Inicialmente foi determinada a *CMC* do SDS a fim de se estabelecer um método de análise utilizando um tensoativo que já possuía um valor teórico determinado para comparação do valor experimental e teórico.

O valor da *CMC* do SDS determinado por condutividade foi obtido pela intercessão de duas retas. A Figura 43 mostra a variação da condutância em função da concentração de SDS adicionado em água.

As duas retas correspondem ao estado de monômero e micela do tensoativo. O ponto de intercessão corresponde ao valor da *CMC*. Antes da *CMC*, a variação da condutividade é devida à adição de moléculas do tensoativo à solução. Após a *CMC*, a variação da condutividade deve-se ao aumento de micelas no meio e, a partir da *CMC*, a concentração do monômero permanece constante (MORAES e REZENDE, 2004). O valor da *CMC* do SDS em água através de medidas de condutividade foi $8,11 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, concordante com o valor teórico (WEINBERG, 1993).

Figura 43 - Variação da condutância em função da concentração de SDS adicionado em água à 25 °C.



5.10.2 Testes preliminares de extração de Cr(III)

5.10.2.1 Etapa a

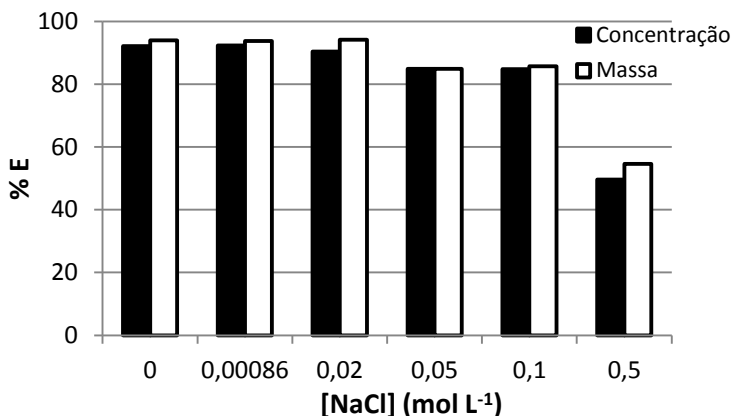
Influência da concentração de NaCl

Na Figura 44 é apresentada a influência de diferentes concentrações de sal na porcentagem de extração (% E) em termos de concentração e mássicos. Observa-se que, para o sistema em estudo, a adição de sal em concentrações elevadas diminui a porcentagem de extração do metal da fase aquosa. Isso pode ser explicado pelo fato de que em concentrações maiores de NaCl ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) existem mais íons Na^+ livres na solução aquosa que competem com os íons Cr^{3+} pelos sítios negativos das emulsões. Porém segundo o trabalho de Castro Dantas (2003) foi observado que, com o aumento da salinidade, sistemas tipo Winsor II aparecem e a extração de metais nesse sistema foi mais efetiva tanto para aceleração da extração, quanto para a melhora da extração utilizando até 2 % de NaCl.

Neste trabalho observou-se que para concentrações de NaCl até $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ não houve grande variação na % E. Guéring e Lindman

(1985) concluíram que o aumento da salinidade em sistemas formados por água / óleo / surfactante / cosurfactante causa uma transição entre regiões Winsor, envolvendo a absorção de óleo e rejeição de água pelo surfactante chamada de troca lipofílica.

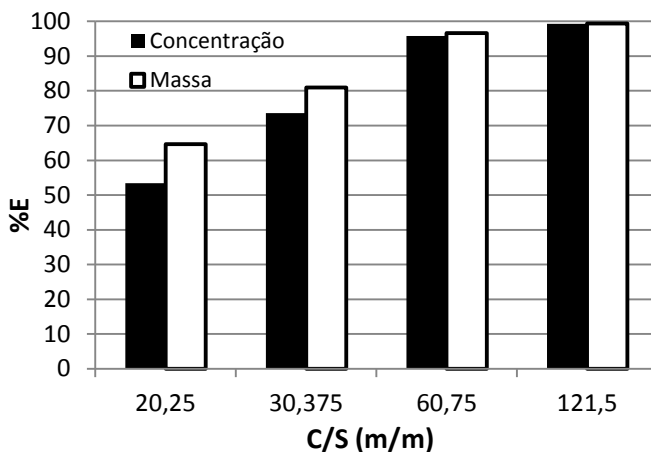
Figura 44 - Influência da salinidade na extração de Cr(III) ($[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).



Influência da razão C/S

A razão C/S é um fator muito importante para otimizar a extração de metais por emulsões. Observa-se na Figura 45 que um aumento na razão C/S causa também um aumento na porcentagem de extração em termos de concentração e mássicos. Normalmente um aumento na região de microemulsão é observado com o aumento desse parâmetro devido a maior quantidade de cosurfactante que estabiliza as micelas na região de microemulsão (CASTRO DANTAS *et al.*, 2003), e o aumento da região de microemulsão ocasiona um aumento na %E.

Figura 45 - Influência da variação da razão C/S na extração de Cr(III) ($[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)



Os experimentos preliminares de extração por sistemas emulsionados demonstraram visualmente que a separação das fases do sistema Winsor II não ocorreu de maneira eficaz, pois foi observado que a fase aquosa permaneceu turva após 24 h. Para isso foi proposto utilização de um agitador mecânico como sistema de agitação e a presença de ondas de ultrassom conforme apresentado no próximo tópico.

5.10.2.2 Etapa b

Como foi adicionada mais uma variável ao sistema, a presença de ultrassom, pretendeu-se estudar nessa etapa as menores percentagens de surfactante necessário para promover uma remoção de metal significativa. Para isso foram avaliadas diferentes frações mássicas de fase oleosa:fase aquosa, testando principalmente os pontos (-) de um planejamento experimental utilizando ultrassom. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27 – Extração de Cr(III) utilizando ultrassom e agitador mecânico ($[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 52,38 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

50:50					
T (°C)	SDS (%)	Agitação (rpm)	Ultrassom (%)	Tempo (min)	% E (conc.)
25	0,01	300	0	120	21,41
25	0,01	1000	0	120	33,06
55	0,01	300	0	120	31,51
25	0,01	1000	50	120	21,67
55	0,01	300	50	120	25,50
30:70					
25	0,01	300	0	120	14,71
55	0,01	300	0	120	41,18
25	0,01	1000	0	120	14,56
25	0,1	300	0	30	28,69
55	0,01	1000	50	120	16,65
55	0,01	300	50	120	22,52
25	0,01	300	50	120	13,46
55	1	1000	50	120	23,03
25	0,01	300	100	120	23,57
25	0,01	1000	100	60	15,47
55	0,01	1000	100	30	17,56
55	1	1000	100	10	0,00
10:90					
25	0,01	300	0	120	12,06
25	0,1	300	0	120	86,56
25	0,1	300	0	60	89,90
25	0,1	1000	0	60	83,38
55	0,1	300	0	60	89,27
55	0,1	1000	0	60	90,05
25	0,3	300	0	30	0,00
25	0,5	300	0	60	0,00
25	0,5	1000	0	60	0,00

10:90						
SDS (%)	T (°C)	Agitação (rpm)	Ultrassom (%)	Tempo (min)	% E (conc.)	
55	0,5	300	0	60	0,00	
55	0,5	1000	0	60	0,00	
25	0,5	300	0	12	0,00	
25	0,5	1000	0	12	0,00	
25	0,01	300	50	120	14,89	
25	0,01	300	100	120	13,56	
25	0,1	300	100	60	83,34	
25	0,1	1000	100	60	83,82	
55	0,1	300	100	60	FE	
55	0,1	300	100	12	65,77	
55	0,1	1000	100	60	91,59	
55	0,3	1000	100	30	0,00	
25	0,5	300	100	60	0,00	
25	0,5	1000	100	60	0,00	
55	0,5	300	100	60	0,00	
25	0,5	300	100	12	0,00	
25	0,5	1000	100	12	0,00	

FE – Fase de emulsão

O objetivo dos experimentos com fração mássica 50:50 (fase oleosa:fase aquosa) foi fornecer querosene suficiente para a formação de sistemas micelares. No entanto, não foi observado a formação de uma única fase transparente durante o período de agitação, mas sim uma emulsão branco leitosa. Após a separação das fases emulsão e fase aquosa foi observado o máximo de remoção de Cr(III) da fase aquosa de 33,06 % sem a presença de ultrassom (Tabela 27). Como a eficiência de remoção foi baixa, e pelo objetivo do processo ser tratar o maior volume de efluente reduzindo a quantidade de solventes orgânicos e adição de matéria-prima, optou-se por utilizar frações mássicas com menores teores de querosene para os experimentos seguintes.

Os experimentos com fração mássica 30:70 revelaram que a presença de ultrassom diminuiu a eficiência de remoção do metal. De acordo com os estudos realizados por Abismaíl *et al.* (1999), de um

sistema tri-componente (querosene:água:Tween 60), as emulsões obtidas utilizando a técnica de ultrassom apresentam um tamanho médio de partículas menores que $0,3 \mu\text{m}$ e portanto são menos polidispersivas e mais estáveis. Dessa forma, acredita-se que os experimentos com a presença de ultrassom obtiveram emulsões mais estáveis dificultando a separação das fases. Assim, a análise da fase aquosa foi dificultada pela presença de fase emulsão carregada com metal. O aumento da temperatura também demonstrou um pequeno aumento da eficiência de remoção. Nesses experimentos não foi possível identificar o efeito causado pelo aumento da porcentagem de surfactante no meio, pois o efeito do ultrassom parece ser mais significativo. Porém, observou-se a necessidade de aumentar os teores de surfactante visando uma maior remoção de metal.

Para os experimentos com fração mássica 10:90 observa-se com clareza o aumento de eficiência de remoção do metal de 12,06 % para 86,56 % como o aumento da % SDS de 0,01 % para 0,1 % respectivamente para sistemas sem a presença de ultrassom. Porém, com valores acima de 0,3 % de SDS verifica-se uma queda brusca na remoção de Cr(III). Isso ocorre porque com altos teores de surfactante ocorre a formação de microemulsões estáveis que não separam as fases apenas por gravidade ou diminuição da temperatura, que pode ser observado nos diagramas de fase pseudo-ternários de Roberto *et al*, (2011). Nesses casos, acredita-se que a fase transparente observada é uma região de microemulsão carregada com metal. O aumento da temperatura também demonstrou um pequeno aumento da eficiência de remoção, enquanto que o aumento da agitação promoveu uma ligeira diminuição na remoção do metal. Experimentos com 100 % de potência de ultrassom e 0,1 % de SDS demonstraram eficiência de remoção acima dos 65 % para a fração mássica de 10:90, diferentemente dos casos que foi utilizado ultrassom em outras frações mássicas. Porém o aumento da eficiência de remoção se deve ao aumento da % SDS e mudança da fração mássica e não da presença de ultrassom. O tempo de agitação aparentemente não demonstra efeito significativo na porcentagem de remoção. O tempo de agitação foi determinado de acordo com a % SDS no sistema: quanto menor a % de surfactante, maior o tempo de agitação.

Pode-se concluir nessa etapa que a composição do sistema é o fator mais importante para a remoção de metal de sistemas emulsionados. A utilização de ultrassom não foi efetiva na remoção de Cr(III). Não foi necessário um sistema de agitação que promovesse uma rotação acima 1000 rpm para obter efetividade na remoção do metal.

Portanto, para os experimentos seguintes optou-se pela utilização de um agitador magnético com temperatura, ausência de ultrassom, baixo tempo agitação (apenas o tempo de mistura dos diferentes constituintes é necessário) e variar a composição do meio adicionando cosurfactante ao sistema.

5.10.2.3 Etapa c

Nesta etapa pretendeu-se estudar a remoção de Cr(III) variando temperatura, agitação e concentração de KCl na fase aquosa enquanto a razão C/T permaneceu constante igual a 4. Os resultados são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 - Extração de Cr(III) utilizando agitador magnético com temperatura ($[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 31,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

KCl ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Agitação (rpm)	% E (conc.)
0	25	600	88,63
80	25	600	72,84
0	55	600	71,80
80	55	600	83,78
0	25	1000	86,93
80	25	1000	87,27
0	55	1000	76,87
80	55	1000	72,36

Observou-se nessa etapa que utilizando um sistema de agitação magnético com temperatura foi possível obter maiores eficiências de remoção de Cr(III) para o sistema em estudo. Porém, não ficou clara a influência das variáveis salinidade, temperatura e agitação na eficiência de remoção, pois se observou a presença de precipitado na interface das fases após a separação. Portanto, para a realização do planejamento experimental de extração de cromo em sistemas emulsionados foram estudados as variáveis salinidade, temperatura, agitação e razão C/T para sistemas sem e com correção de pH para 4.

5.10.3 Planejamento experimental para extração de cromo

Os resultados experimentais obtidos para o planejamento fatorial 2^4 completo, realizado para avaliar a extração de Cr(III) através de sistema emulsionado sem correção de pH (pH=7,3), são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 - Resultados do planejamento experimental fatorial 2^4 para extração de Cr(III) utilizando sistema emulsionado sem correção de pH.

Exp.	C/T	KCl ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Agitação (rpm)	[Cr] _f ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	% E (conc.)
1	4	0	25	600	3,55	88,63
2	9	0	25	600	15,64	49,89
3	4	80	25	600	8,47	72,84
4	9	80	25	600	20,33	34,82
5	4	0	55	600	8,8	71,80
6	9	0	55	600	15,2	51,30
7	4	80	55	600	5,06	83,78
8	9	80	55	600	12,22	60,82
9	4	0	25	1000	4,08	86,93
10	9	0	25	1000	15,27	51,07
11	4	80	25	1000	3,97	87,27
12	9	80	25	1000	18,13	41,87
13	4	0	55	1000	7,22	76,87
14	9	0	55	1000	12	61,55
15	4	80	55	1000	8,62	72,36
16	9	80	55	1000	9,64	69,09
17	6,5	40	40	800	6,8	81,21
18	6,5	40	40	800	6,31	82,56
19	6,5	40	40	800	6,82	81,15

Observa-se na Tabela 29 que a melhor extração de Cr(III) encontrada após o processo de extração com emulsão foi observada para o experimento 1, em que se utilizou a maior razão C/T, menor temperatura, agitação e sem sal.

Os resultados obtidos no planejamento (Tabela 29) foram tratados para estimar os coeficientes dos efeitos principais e suas interações. A Tabela 30 mostra os efeitos das variáveis estudadas. Eles foram calculados considerando 2 tipos de interação entre as variáveis.

Tabela 30 - Estimativas dos efeitos principais e suas interações para extração de Cr(III) sem correção de pH.

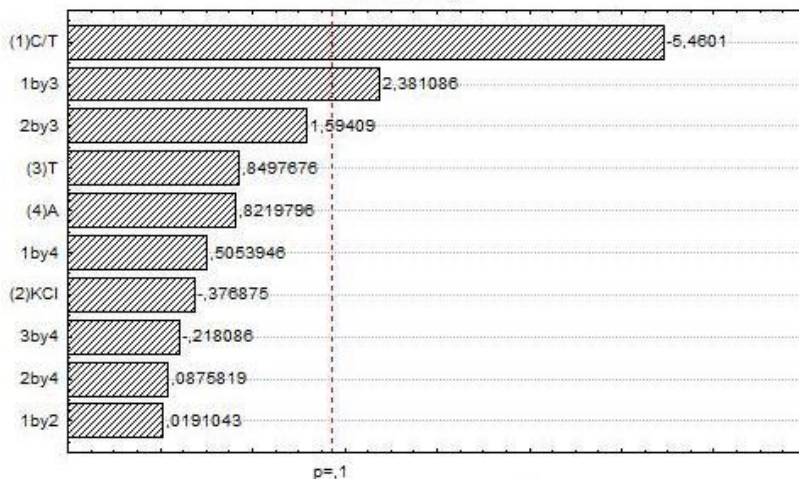
Parâmetros	Efeitos	Desvio padrão	p
Média	68,7268	2,311658	0,000000
C/T	-27,5088	5,038142	0,000601
KCl (g·L ⁻¹)	-1,8987	5,038142	0,716067
Temp. (°C)	4,2813	5,038142	0,420156
Agitação (rpm)	4,1413	5,038142	0,434901
C/T*KCl	0,0962	5,038142	0,985226
C/T*Temp	11,9963	5,038142	0,044470
C/T*Agitação	2,5463	5,038142	0,626909
KCl*Temp	8,0313	5,038142	0,149582
KCl*Agitação	0,4412	5,038142	0,932362
Temp*Agitação	-1,0987	5,038142	0,832822

Analisando os efeitos (Tabela 30) para a extração, observa-se que as variáveis C/T e a interação C/T*Temperatura foram as que apresentaram efeito significativo sobre a variável resposta para um intervalo de confiança de 90 %. Para a extração de Cr(III) através do sistema emulsionado, as variáveis KCl, temperatura e agitação tornam-se estatisticamente não significativas no intervalo de confiança de 90 %.

Contudo, a variável mais significativa para o processo foi a razão C/T, pois apresentou o menor valor para o teste p. A respeito deste comportamento, pode-se dizer que a razão C/T é um dos pontos de vértice dos diagramas pseudo-ternários juntamente com a fase aquosa e fase oleosa. Assim, quando essa razão é variada muda-se a região de emulsão ou microemulsão de trabalho, alterando a composição do sistema.

A Figura 46 mostra o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos coeficientes do modelo linear para a extração de Cr(III) através do sistema emulsionado. Neste gráfico os efeitos estão dispostos por magnitude de significância sobre a variável resposta.

Figura 46 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados do modelo linear para a extração de Cr(III) sem correção de pH.



A partir da análise de regressão linear dos resultados obtidos, foi possível a formulação de um modelo polinomial para descrever a variável resposta. A Equação (40) mostra o modelo de primeira ordem para as variáveis, considerando todos os coeficientes de regressão para 90 % de confiança.

$$\begin{aligned} \%E = & a + b \times \frac{C}{T} + c \times KCl + d \times Temp + e \times Agitação \\ & + f \times \frac{C}{T} \times KCl + g \times \frac{C}{T} \times Temp + h \times \frac{C}{T} \times Agitação \\ & + i \times KCl \times Temp + j \times KCl \times Agitação + k \times Temp \times Agitação \end{aligned} \quad (40)$$

Onde: $a = 68,7268 \pm 2,3117$, $b = -13,7544 \pm 2,5191$, $c = -0,9494 \pm 2,5191$, $d = 2,1406 \pm 2,5191$, $e = 2,0706 \pm 2,5191$, $f = 0,0481 \pm 2,5191$, $g = 5,9981 \pm 2,5191$, $h = 1,2731 \pm 2,5191$, $i = 4,0156 \pm 2,5191$, $j = 0,2206 \pm 2,5191$ e $k = -0,5494 \pm 2,5191$

A Tabela 31 apresenta a análise de variâncias (ANOVA) para a porcentagem de Cr(III) extraído através do sistema emulsionado sem correção de pH.

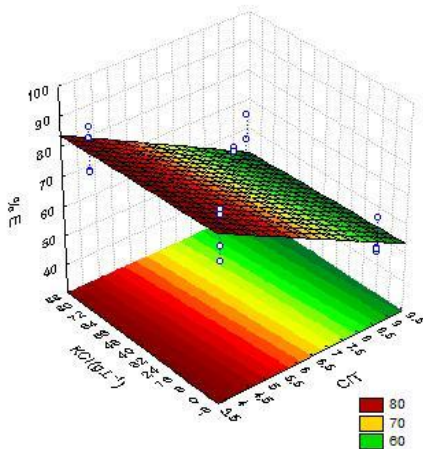
Tabela 31 - ANOVA para a extração de Cr(III) pelo sistema emulsionado sem correção de pH (pH=7,3).

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{cal}	P _{valor}
Regressão	4048,4849	10	404,84849	3,987	0,0070584
Resíduos	812,252	8	101,53151		
Total	4860,737	18			

Verificou-se que o coeficiente de determinação (R^2) obtido pela regressão foi de 0,8329. Para confirmação da significância dos parâmetros do modelo pela análise da ANOVA (Tabela 31), foi realizado o teste F. Para ser significativo estatisticamente, o valor de F obtido da regressão deve ser maior que o valor de F tabelado. Comparando o valor de F calculado para a regressão com o valor de F tabelado ($F_{\text{tabelado}}=2,538$), verifica-se uma regressão significativa. Portanto, os dados experimentais são bem representados pelo modelo ajustado, ou seja, o modelo obtido para as variáveis significativas pode ser utilizado para fins preditivos dentro do domínio dos fatores estudados.

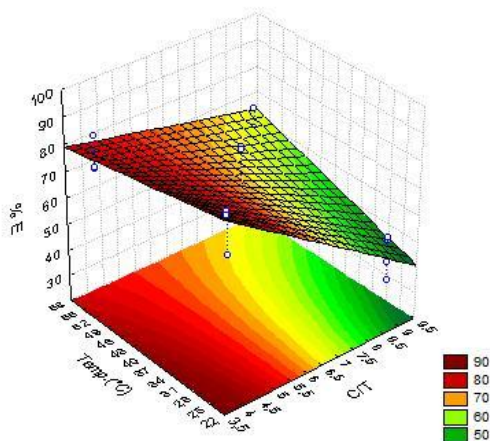
A Figura 47 mostra a superfície de resposta para variável dependente, eficiência de remoção do metal da fase aquosa. Através da análise da superfície de resposta, pode-se verificar a forte influência da razão C/T na extração de Cr(III) através de sistemas emulsionados, pois o resultado indica que quanto menor a razão C/T, maior será a extração. Observa-se também na Figura 47 que o processo não demonstra grande influência da concentração de sal comparado ao efeito da razão C/T.

Figura 47 - Superfície de resposta da razão C/T versus KCl para o sistema de extração de Cr(III) sem correção do pH.



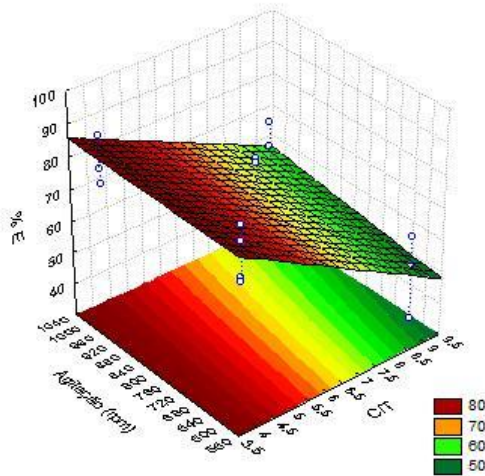
A Figura 48 mostra o comportamento observado para o sistema em que as variáveis independentes são razão C/T versus temperatura. Observa-se que os melhores resultados encontram-se novamente em razões C/T mais baixas. Além disso, observa-se uma maior eficiência de extração em baixas temperaturas.

Figura 48 - Superfície de resposta da razão C/T versus Temperatura para o sistema de extração de Cr(III) sem correção do pH.



A Figura 49 mostra o comportamento observado para o sistema em que as variáveis independentes são razão C/T versus agitação. Observa-se que os melhores resultados encontram-se novamente em razões C/T mais baixas. Além disso, observa-se uma maior eficiência de extração em velocidades de agitação maiores.

Figura 49 - Superfície de resposta da razão C/T versus Agitação para o sistema de extração de Cr(III) sem correção do pH.



Os resultados experimentais obtidos para o planejamento fatorial 2^4 completo, realizado para avaliar a extração de Cr(III) através de sistema emulsionado com correção de pH (pH=4), são apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 - Resultados do planejamento experimental fatorial 2^4 para extração de Cr(III) utilizando sistema emulsionado com correção de pH para 4.

Exp.	C/T	KCl ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Agitação (rpm)	[Cr] _f ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	% E (conc.)
1	4	0	25	600	24,43	28,65
2	9	0	25	600	11,64	66,00
3	4	80	25	600	19,03	47,58
4	9	80	25	600	20,04	44,79
5	4	0	55	600	23,59	31,10
6	9	0	55	600	11,41	66,68
7	4	80	55	600	24,27	33,14
8	9	80	55	600	26,04	28,26
9	4	0	25	1000	22,99	32,86
10	9	0	25	1000	10,87	68,25
11	4	80	25	1000	19,19	47,13
12	9	80	25	1000	21,75	40,08
13	4	0	55	1000	22,82	33,35
14	9	0	55	1000	10,97	67,96
15	4	80	55	1000	23,64	34,88
16	9	80	55	1000	25,48	29,81
17	6,5	40	40	800	6,58	82,71
18	6,5	40	40	800	5,97	84,31
19	6,5	40	40	800	7,18	81,13

Observa-se na Tabela 29 que a melhor extração de Cr(III) encontrada após o processo de extração com emulsão foi observada para o experimento 18, em que se utilizou os pontos centrais das variáveis independentes.

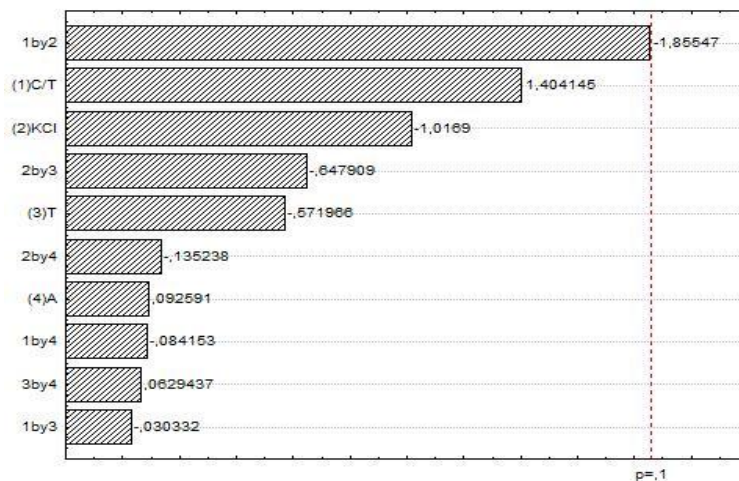
Os resultados obtidos no planejamento (Tabela 32) foram tratados para estimar os coeficientes dos efeitos principais e suas interações. A Tabela 33 mostra os efeitos das variáveis estudadas. Eles foram calculados considerando 2 tipos de interação entre as variáveis.

Tabela 33 - Estimativas dos efeitos principais e suas interações para extração de Cr(III) com correção de pH para 4.

Parâmetros	Efeitos	Desvio padrão	p
Média	49,9300	5,02980	0,000009
C/T	15,3925	10,96219	0,197887
KCl (g·L ⁻¹)	-11,1475	10,96219	0,338963
Temp. (°C)	-6,2700	10,96219	0,583055
Agitação (rpm)	1,0150	10,96219	0,928505
C/T*KCl	-20,3400	10,96219	0,100628
C/T*Temp	-0,3325	10,96219	0,976546
C/T*Agitação	-0,9225	10,96219	0,935003
KCl*Temp	-7,1025	10,96219	0,535192
KCl*Agitação	-1,4825	10,96219	0,895765
Temp*Agitação	0,6900	10,96219	0,951356

Analisando os efeitos (Tabela 33) para a extração, observa-se que nenhuma das variáveis apresenta efeito significativo na extração de Cr(III) a pH 4 para nível de significância de 10 %. Porém, avaliando a Figura 50, que apresenta o gráfico de Pareto para esse caso, observa-se que a interação razão C/T*KCl apresenta uma probabilidade p muito próxima ao nível de significância de 10 %. Portanto, para verificar os efeitos da variável razão C/T e concentração de KCl, foi realizado um planejamento experimental 2^2 mantendo as variáveis temperatura e agitação constante no valor do ponto central, os quais apresentaram maior eficiência de extração conforme observado nos experimentos 17, 18 e 19 da Tabela 32.

Figura 50 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados do modelo linear para a extração de Cr(III) com correção de pH para 4.



Os resultados experimentais obtidos para o planejamento fatorial 2^2 , realizado para avaliar a extração de Cr(III) através de sistema emulsionado com correção de pH (pH=4), são apresentados na Tabela 34.

Observa-se na Tabela 34 que a melhor extração de Cr(III) encontrada após o processo de extração com emulsão foi observada para o experimento 2, em que se utilizou a maior razão C/T, próxima dos pontos centrais do planejamento 2^4 com correção de pH que apresentaram melhor %E, e menor concentração de sal. Para os experimentos sem correção de pH observou-se maior %E para uma menor razão C/T. Isso pode ser justificado pela precipitação que ocorreu em pH 7,3, pois quanto menor a razão C/T maior a concentração de surfactante, o que favoreceu a precipitação de Cr(III).

Tabela 34 - Resultados do planejamento experimental fatorial 2^2 para extração de Cr(III) utilizando sistema emulsionado com correção de pH para 4.

Exp.	C/T	KCl ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	[Cr] _f ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	% E(conc.)
1	2	20	6,68	74,13
2	6	20	2,91	89,21
3	2	50	6,78	75,18
4	6	50	5,16	81,11
5	4	35	6,33	76,44
6	4	35	5,45	79,72
7	4	35	5,96	77,82

Os resultados obtidos no planejamento (Tabela 34) foram tratados para estimar os coeficientes dos efeitos principais e suas interações. A Tabela 35 mostra os efeitos das variáveis estudadas. Eles foram calculados considerando 2 tipos de interação entre as variáveis.

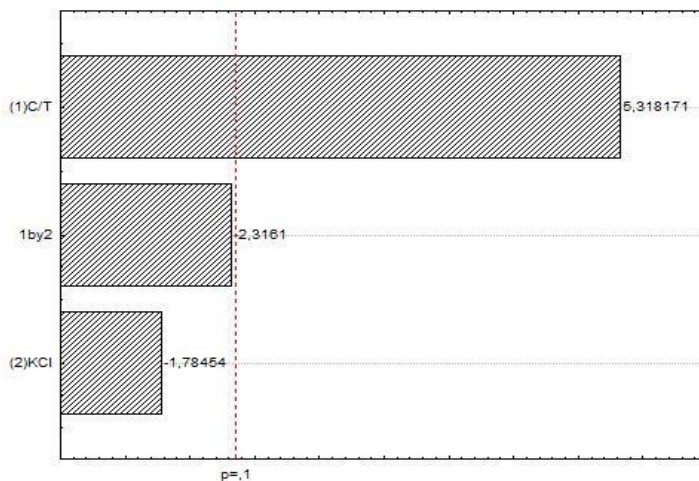
Tabela 35 - Estimativas dos efeitos principais e suas interações para o planejamento 2^2 de extração de Cr(III) com correção de pH para 4.

Parâmetros	Efeitos	Desvio padrão	p
Média	79,08714	0,746594	0,000002
C/T	10,50500	1,975303	0,012987
KCl (g/L)	-3,52500	1,975303	0,172331
C/T*KCl	-4,57500	1,975303	0,103452

Analisando os efeitos (Tabela 35) para a extração, observa-se que a variável razão C/T apresentou efeito significativo sobre a variável resposta para um intervalo de confiança de 90 %. Para a extração de Cr(III) através do sistema emulsionado, a variável concentração de KCl torna-se estatisticamente não significativa no intervalo de confiança de 90 %, bem como a interação C/T*KCl.

A Figura 46 mostra o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos coeficientes do modelo linear para o planejamento experimental 2^2 de extração de Cr(III) através do sistema emulsionado.

Figura 51 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados do modelo linear para o planejamento experimental 2^2 de extração de Cr(III) com correção de pH para 4.



A partir da análise de regressão linear dos resultados obtidos, foi possível a formulação de um modelo polinomial para descrever a variável resposta. A Equação (41) mostra o modelo de primeira ordem para as variáveis, considerando todos os coeficientes de regressão para 90 % de confiança.

$$\%E = a + b \times \frac{C}{T} + c \times KCl + d \times \frac{C}{T} \times KCl \quad (41)$$

Onde: $a = 79,0971 \pm 0,7466$, $b = 5,2525 \pm 0,9877$, $c = -1,7625 \pm 0,9877$ e $d = -2,2875 \pm 0,9877$.

A Tabela 36 apresenta a análise de variâncias (ANOVA) do planejamento experimental 2^2 para a porcentagem de Cr(III) extraído através do sistema emulsionado com correção de pH para 4.

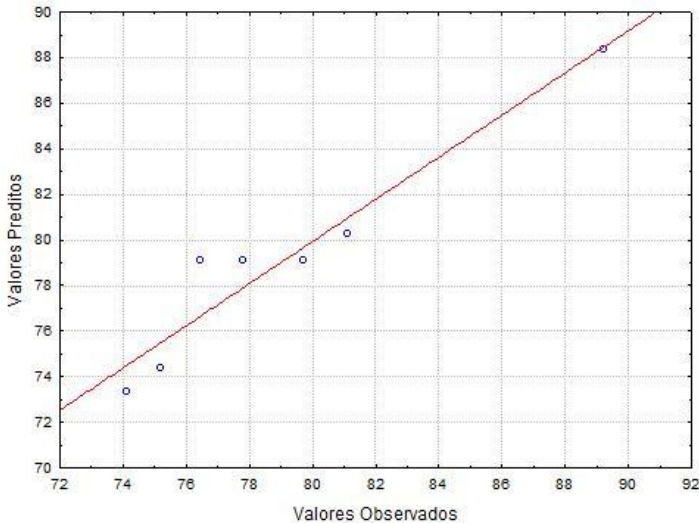
Tabela 36 - ANOVA para a extração de Cr(III) pelo sistema emulsionado para o planejamento experimental 2^2 com correção de pH para 4.

Fonte de variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{cal}	P _{valor}
Regressão	143,71128	3	47,903758	12,277	0,0056879
Resíduos	11,7055	3	3,9018226		
Total	155,4167	6			

Verificou-se que o coeficiente de determinação (R^2) obtido pela regressão foi de 0,9247. Para confirmação da significância dos parâmetros do modelo pela análise da ANOVA (Tabela 36), foi realizado o teste F. Para ser significativo estatisticamente, o valor de F obtido da regressão deve ser maior que o valor de F tabelado. Comparando o valor de F calculado para a regressão com o valor de F tabelado ($F_{\text{tabelado}}=0,186$), verifica-se uma regressão significativa. Portanto, os dados experimentais são bem representados pelo modelo ajustado, ou seja, o modelo obtido para as variáveis significativas pode ser utilizado para fins preditivos dentro do domínio dos fatores estudados.

A Figura 52 apresenta a comparação entre os valores observados experimentalmente e aqueles preditos pelo modelo ajustado. Observa-se, pela análise da Figura 52, um bom ajuste do modelo, justificado pela aglomeração de pontos próximos da reta representativa.

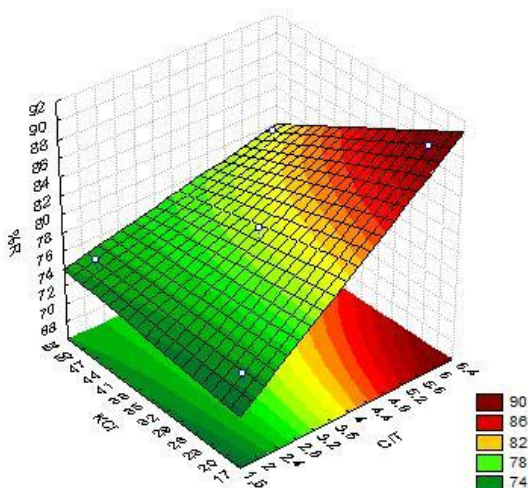
Figura 52 - Valores preditos pelo modelo polinomial de 1ª ordem *versus* valores observados experimentalmente para resposta da extração de Cr(III) através do sistema emulsionado para o planejamento experimental 2^2 com correção de pH para 4.



A Figura 53 mostra a superfície de resposta para variável dependente, eficiência de remoção do metal da fase aquosa. Através da análise da superfície de resposta, pode-se verificar a forte influência da razão C/T na extração de Cr(III) através de sistemas emulsionados, pois

o resultado indica que quanto maior a razão C/T, maior será a extração. Observa-se na Figura 53 que o processo demonstra também que há uma maior extração de Cr(III) quanto menor for a concentração de KCl na mistura.

Figura 53 - Superfície de resposta da razão C/T versus KCl para o sistema de extração de Cr(III) para o planejamento experimental 2^2 com correção de pH para 4.



Os resultados experimentais obtidos para o planejamento fatorial 2^2 , realizado para avaliar a extração de Cr(VI) através de sistema emulsionado com correção de pH (pH=4), são apresentados na Tabela 37.

Na Tabela 37 é possível observar que não ocorreu extração de Cr(VI) pelo sistema emulsionado solução de Cr(VI):querosene:álcool iso-amílico:SDS. Esse resultado já era esperado visto que, espécies de Cr(VI) podem se encontrar nas formas HCrO_4^- , CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em solução aquosa, portanto espécies aniônicas. Para obter a sua recuperação, a adição de surfactantes catiônicos são necessários para que ocorra uma troca iônica entre as micelas e íons livres da solução (SADAUI; HEMIDOUCHE; ALLALOU, 2009). Portanto o SDS (surfactante aniônico) não é indicado para a extração de Cr(VI) em sistemas emulsionados.

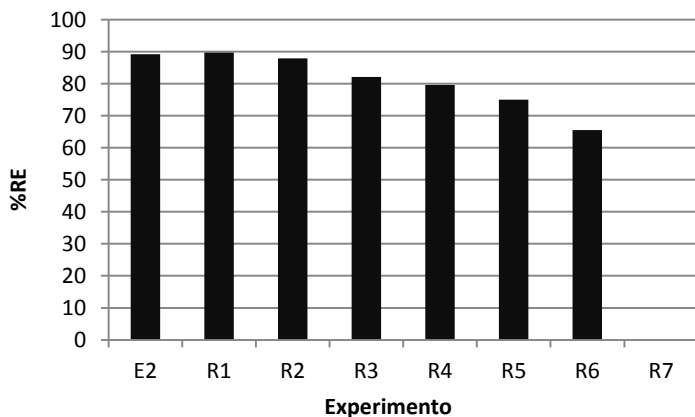
Tabela 37 - Resultados do planejamento experimental fatorial 2^2 para extração de Cr(VI) utilizando sistema emulsionado com correção de pH para 4.

Exp.	C/T	KCl ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	[Cr] _f ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	% E (conc.)
1	2	20	32,02	-9,73
2	6	20	29,10	0,26
3	2	50	35,24	-3,61
4	6	50	33,86	0,45
5	4	35	29,64	-1,31
6	4	35	29,41	-0,52
7	4	35	30,10	-2,89

5.10.4 Reutilização da emulsão

A fase de emulsão (FE) do experimento 2 apresentado na Tabela 34 foi armazenada para ser reutilizada em outros processos de extração. A FE consiste da fase orgânica + álcool iso-amílico + SDS, ou seja, apenas a fase aquosa foi removida depois da separação de fase. A massa da FE recuperada depois da primeira extração foi 20,173 g, a qual foi adicionada a 30 g de solução de $26,98 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr(III) + $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de KCl e agitado como descrito no tópico 3.2.4.3. Esse procedimento foi repetido por 7 vezes e os resultados são apresentados na Figura 54.

Figura 54 – Reextração de Cr(III) em sistemas emulsionado com correção de pH para 4.



A Figura 54 demonstra a capacidade de extração da FE do experimento 2 apresentado na Tabela 34. Observa-se que após a primeira extração (E2) é possível reutilizar a FE por 6 vezes obtendo índices de remoção de Cr(III) acima de 65 %. No experimento R7 não foi possível quantificar o metal, pois foi observado que, ao transferir a mistura para um funil de separação, uma fase transparente foi obtida na parte de baixo em equilíbrio com uma pequena quantidade de fase orgânica (1,886 g) na parte de cima. Ao diluir a fase mais pesada, com a adição de água destilada, ocorreu a formação de uma fase branco leitosa. Acredita-se que uma microemulsão foi obtida e com adição de água destilada, houve a desestabilização da mesma formando uma emulsão.

Após a extração, duas possibilidades podem ocorrer: a fase de emulsão pode ser reutilizada em novas extrações conforme demonstrado acima, ou sofrer uma reextração do metal. Na reextração, o metal é extraído da fase de emulsão, concentrando-se em um pequeno volume de fase aquosa. Portanto, sugere-se que após a saturação da fase emulsão (após a sexta reutilização) a fase de emulsão passe por um processo de reextração do Cr(III), onde este pode ser recuperado e reutilizado e a fase emulsão seja regenerada.

5.11 COMPARAÇÃO DAS METODOLOGIAS APLICADAS

Na Tabela 38 é apresentada as capacidades dos processos de adsorção em carvão ativado, bioadsorção em *Sargassum c.* e sistemas emulsionados para remoção das espécies Cr(III) e Cr(VI) de efluentes sintéticos. Em termos de capacidade observa-se que os processos de bioadsorção em *Sargassum c.* demonstram ser mais eficientes removendo maiores quantidades de cromo dos efluentes. Entretanto, para concluir qual o melhor processo de tratamento seria necessária uma análise de custos levando em consideração as questões de logística para aplicação dos processos, visto que os processos que utilizam sistemas emulsionados têm a vantagem de serem realizados no local sem a necessidade de transporte e armazenamento de grandes quantidades de adsorventes, além do tempo de tratamento ser muito menor. No entanto, a grande vantagem dos processos emulsionados é ambiental, pois é possível reduzir os volumes de solventes orgânicos utilizados e reutilizá-los no processo, enquanto que os processos de adsorção e bioadsorção requerem uma etapa de dessorção para reutilização dos adsorventes e bioadsorventes e ainda geram resíduos contaminados com metal no final do processo, porém ainda são mais eficientes na remoção de Cr(III) e Cr(VI).

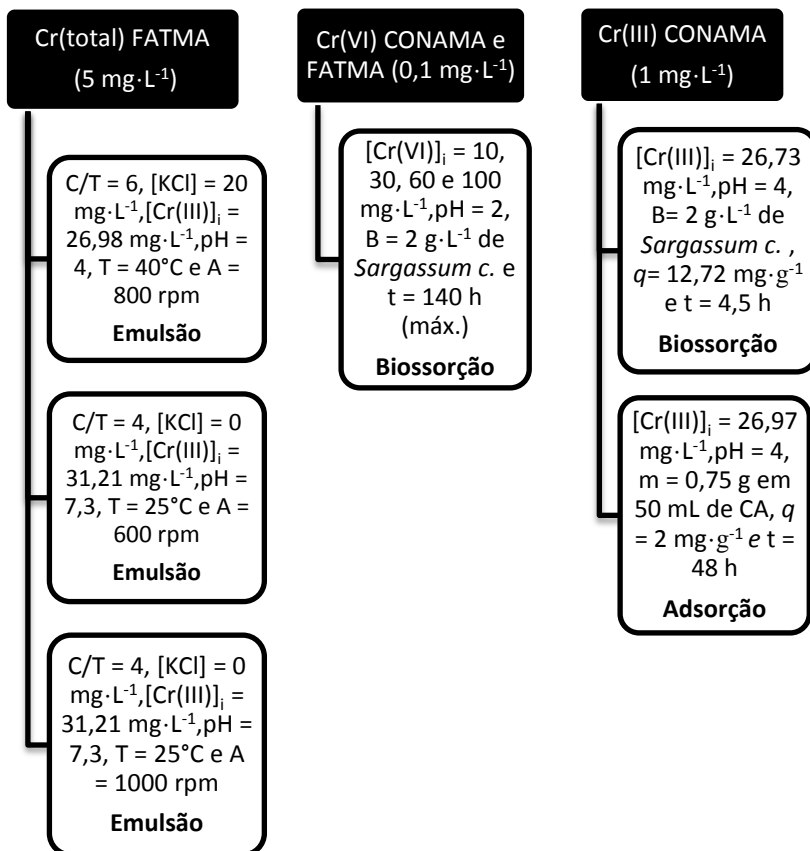
Tabela 38 – Capacidade dos processos aplicados para remoção de cromo de efluentes sintéticos.

	Adsorção em carvão ativado	Biossorção em <i>Sargassum c.</i>	Sistemas emulsionados
Cr(III)	$q = 0,13 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (pH = 4, t = 48 h)	$q = 0,68 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (pH = 4, t = 4,5 h)	0,313 mmol Cr(III)/g SDS
Cr(VI)	$q = 0,17 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (pH = 4, t = 48 h)	Capacidade máxima $3 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, (pH = 2, B $= 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, t = 989 h)	Não eficiente com SDS

Além de apresentar uma boa capacidade de remoção de um contaminante os processos de tratamento de efluentes devem obedecer aos limites estabelecidos pela legislação ambiental para descarte de efluentes nos corpos d'água. A Figura 55 mostra os casos estudados individualmente que obedeceram aos limites estabelecidos pela legislação vigente no Brasil e estado de Santa Catarina. Observa-se que alguns casos dos processos em sistemas emulsionados obedeceram ao limite imposto por FATMA (1981) para Cr(total). Para cumprimento da legislação do CONAMA (2008) e FATMA (1981) para Cr(VI) alguns casos do processo de biossorção em *Sargassum c.* foram capazes de alcançar os limites estabelecidos. Já para o Cr(III), tanto o processo de adsorção em carvão ativado (CA) como biossorção em *Sargassum c.* alcançaram os limites estabelecidos por CONAMA (2008).

É importante afirmar que processos que envolvam pré e pós-tratamentos com diferentes metodologias visando uma melhor remoção de determinado contaminante, cumprindo a legislação ambiental e diminuindo custos, já vem sendo aplicadas nos processos de tratamento de efluentes. Portanto, avaliando os resultados obtidos nesse trabalho é possível concluir que para remoção de Cr(III), a utilização de um pré-tratamento com sistemas emulsionados para remoção da maior quantidade da espécie e um pós-tratamento com biossorção em *Sargassum c.* para remoção dos traços, pode ser mais eficiente do que a utilização dos processos individuais e cumprir com os limites estabelecidos pela legislação ambiental. Para o Cr(VI), ensaios com surfactantes catiônicos devem ser realizados para avaliação dos sistemas emulsionados. Porém, a biossorção em *Sargassum c.* tem-se mostrado eficiente, visto que na mesma biomassa pode ocorrer a redução da espécie de Cr(VI) para Cr(III) e posterior adsorção de Cr(III).

Figura 55 – Esquema para alguns casos que obedeceram aos limites de descarte de efluentes nos corpos d'água em relação às concentrações de cromo.



6 CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou alternativas para a remoção de Cr(VI) e Cr(III) de efluentes petroquímicos sintéticos através dos processos individuais de adsorção em carvão ativado, biossorção em *Sargassum c.* e sistemas emulsionados. Sendo assim, as principais conclusões obtidas com o estudo são apresentadas a seguir:

- a titulação potenciométrica revelou que, além de os grupos hidroxílicos da biomassa *Sargassum c.* serem mais abundantes do que os grupos carboxílicos, grupos hidroxílicos são mais heterogêneos ($Q_{\max,1} = 1,894 \text{ mmol g}^{-1}$, $Q_{\max,2} = 2,4 \text{ mmol g}^{-1}$ respectivamente);
- ambas as biomassas *Sargassum c.* e *Hypnea m.* apresentaram capacidade de remoção de Cr(VI) de 99,9 %, porém a *Sargassum c.* apresentou uma velocidade de reação maior e apresenta maior eficiência de remoção de cromo total (70,8 %);
- o modelo aplicado para a biossorção de Cr(III) que considera a hidrólise do cromo em solução aquosa foi capaz de prever o comportamento da biossorção de equilíbrio como uma função do pH de equilíbrio, concentração da biomassa, concentração inicial de Cr (III) e concentração de grupos ligantes da biomassa;
- a biossorção/redução de Cr(VI) pelas algas marinhas é fortemente dependente do pH e a capacidade de biossorção/redução do Cr(VI) cresce com o decréscimo do pH;
- a biossorção do Cr total tem seu pH ótimo em torno de 2,5;
- a alga *Sargassum c.* apresentou uma capacidade máxima de biossorção/redução de 153 mg de Cr (VI) por grama de alga e 35,3 mg de Cr (III) por grama de alga;
- o mecanismo que governa a remoção de Cr(VI) por biomassa de algas marinhas mortas *Sargassum c.* foi uma reação redox. Cr(VI) foi reduzido para Cr(III) através de mecanismos diretos e indiretos. O Cr(III) convertido apareceu na fase aquosa ou foi parcialmente ligado à biomassa;
- uma vez que prótons foram necessários para a redução de Cr (VI), o pH da solução aumentou durante a redução de Cr(VI);
- a taxa de remoção de Cr (VI) aumenta com o decréscimo do pH da solução, aumento da concentração inicial de Cr(VI) e biomassa;

- a utilização de biomassa de algas marinhas mortas apresenta as vantagens de serem abundantes e muito baratas, sendo às vezes consideradas rejeito em regiões litorâneas; o processo não requer um fornecimento contínuo de nutrientes para manter as células em boas condições fisiológicas e a biomassa morta não está sujeita a restrições fisiológicas, tais como toxicidade de metais;
- testes preliminares de adsorção em carvão ativado revelaram que as melhores condições experimentais foram: granulometria na faixa de 0,841 mm e 1 mm, 0,75 g de carvão ativado e pH = 4;
- os maiores percentuais de adsorção de Cr(III) e Cr(VI) em carvão ativado ocorreram num período de 48 horas, com concentração inicial de Cr(III) ou Cr(VI) de $0,58 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo 2ª ordem, com um coeficiente de correlação de 0,968 e 0,979 para Cr(III) e Cr(VI), respectivamente. Além disso, os valores teóricos de q_e obtidos através do modelo de pseudo 2ª ordem ajustaram-se perfeitamente aos valores experimentais obtidos, $0,0385\pm 0,0001 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ e $0,0198\pm 0,0008 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ para Cr(III) e Cr(VI), respectivamente;
- no estudo de equilíbrio de adsorção de Cr(III) em carvão ativado pode-se concluir que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais ($R^2=0,735$); para a adsorção de Cr(VI) observou-se um formato linear das isotermas sendo que, para a equação de Freundlich, o valor de n obtido foi de $1,03 \pm 0,03$, o que demonstra um caso especial de isoterma linear. O melhor coeficiente de correlação foi obtido pela isoterma de Freundlich ($R^2=0,996$);
- a análise dos resultados obtidos no planejamento experimental fatorial 2^4 de remoção de Cr(III) para o sistema emulsionado em pH 7 mostrou que as variáveis razão C/T e a interação C/T*Temperatura foram estatisticamente significativos para o intervalo de confiança estudado (90 %). A melhor condição estudada é na razão C/T de 4, ausência de KCl, temperatura de 25 °C e 600 rpm de agitação, a qual se obtém uma extração de 88,6 % de Cr(III);
- a análise dos resultados obtidos no planejamento experimental fatorial 2^2 de remoção de Cr(III) para o sistema emulsionado

em pH 4 mostrou que a variável razão C/T foi estatisticamente significativa para o intervalo de confiança estudado (90 %). A melhor condição estudada é na razão C/T de 6, concentração de KCl de $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, mantendo as variáveis temperatura em $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação em 800 rpm constantes, a qual se obtém uma extração de 89,2 % de Cr(III);

- o modelo linear proposto para a resposta extração de Cr(III) mostrou-se significativo, principalmente para o planejamento experimental fatorial 2^2 para o sistema emulsionado em pH 4, com uma boa concordância entre os valores preditos e os observados;
- a partir da análise dos resultados obtidos no planejamento experimental fatorial 2^2 de remoção de Cr(VI) para o sistema emulsionado em pH 4, conclui-se que não ocorreu extração de Cr(VI) devido à utilização de surfactante aniônico;
- a reutilização da fase emulsão foi realizada por 6 vezes, obtendo-se índices de remoção de Cr(III) acima de 65 %;
- os processos estudados foram eficientes na remoção de cromo de efluentes sintéticos sendo que, em termos de capacidade, os processos de biossorção em *Sargassum c.* demonstram ser mais eficientes removendo maiores quantidades de cromo dos efluentes.

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, sugere-se para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- promover estudos de equilíbrio e cinéticos para o processo de adsorção em carvão ativado variando a concentração inicial de metal e temperatura para poder avaliar parâmetros termodinâmicos, tais como energia livre de Gibbs e entropia;
- realizar estudos cinéticos de biossorção em *Sargassum c.* em diferentes temperaturas para poder avaliar parâmetros termodinâmicos, tais como energia livre de Gibbs e entropia;
- realizar estudos de adsorção e biossorção em colunas de leito fixo;
- obter as regiões de microemulsão dos sistemas estudados através da construção de diagramas de fase pseudo-ternários;
- estudar a extração de Cr(VI) por sistemas emulsionados com surfactantes catiônicos;

- realizar o dimensionamento de escala piloto para a extração de Cr(III) em sistemas emulsionados com reutilização da fase emulsão;
- estudar os processos de adsorção, biossorção e extração em sistemas emulsionados multicomponentes;
- estudar os processos de adsorção, biossorção e extração em sistemas emulsionados de forma sequencial designando pré e pós-tratamentos.

REFERÊNCIAS

ABISMAİL, B.; CANSELIER, J. P.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H.; GOURDON, C. Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. **Ultrasonics Sonochemistry** v. 6, p. 75–83, 1999.

AGUIAR, M. R. M. P de; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v.25, p. 1145-1154, 2002.

AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T. V.; KANAMADI, R. D. Biosorption of heavy metals. **Res. J. Chem. Environ.** v. 7, p. 71-78, 2003.

AKSU, Z. Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of the Batch Biosorption of Nickel(II) Ions onto *Chlorella Vulgaris*. **Process Biochemistry**, v.38, p.89-99, 2002.

AKSU, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. **Biochemical Engineering Journal**, v. 7, p. 79–84, 2001.

AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 431–439, 2000.

AKSU, Z.; SAG, Y.; KUTSAL, T. The biosorption of copper by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*. **Environment Technology**. v.13, p.579-586, 1992.

ANP, 2012. *On Line*. Disponível na internet em: <http://www.anp.gov.br/?pg=60580&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1341269898156>. Acessado 20 de Junho de 2012.

APHA-AWWA-WPCF, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th Edition. American Public Health Association, Washington, DC, 1995.

ANSEL, H.C., ALLEN, L.V., POPOVICH, N.G. **Pharmaceutical dosage forms and drug delivery systems**. Lippincott-Williams & Wilkins, Philadelphia, Pa, 1999.

ATTWOOD, D.; FLORENCE, A. T. **Surfactants Systems**, first ed., Chapman and Hall, London, 1983.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 47-52, 2004.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Editora Bookman, 2a ed. Porto Alegre, 2002.

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, p. 361-377, 2011.

BARAL, A.; ENGELKEN, R.D. Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA, **Environmental Science & Policy**, v. 5, p. 121-133, 2002.

BARBETTA, P. A. (2001). **Estatística Aplicada às Ciências Sociais**. 4ª ed. Florianópolis, Editora da UFSC, 283 p.

BARBOSA, D. C. **Identificação de bactérias halofílicas/halotolerantes com potencial uso no tratamento de água de produção**. Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2005.

BARROS NETO, E. L. **Extração de Cobre Utilizando Microemulsões: Otimização e Modelagem**. 138p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPGEQ, 1995.

BELTRAME, L. T. C. **Sistemas microemulsionados aplicados à remoção da cor de efluentes têxteis**. Tese (Doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Natal: DEQ/PPGEQ, 2006.

BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, n. 1-3, p. 97-109, 2004.

BICUDO, C. E. M.; BICUDO, R. M. T. **Algas de águas continentais brasileiras**, São Paulo: Ed, USP, 230p., 1970.

BLANCO, M. M. F. S. **Remoção de Fenol em Solução Aquosa com Carvão Mineral**. Dissertação Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BONEY, A. D. **A biology of marine algae**. London: Hutchinson Educational, 215 p., 1966.

BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M. Analytical applications of emulsions and microemulsions. **Talanta**, v. 96, p. 11– 20, 2012.

BRANDWEIN. D. I.; BROOKMAN. G. T. **Regulations of heavy metal in chemical industry**. **Environmental Progress**. v.1, n.1, p. 455-470, 1982.

BROWER, J. B.; RYAN, R. L.; PAZIRANDEH, M. Comparison of Ion-Exchange Resins and Biosorbents for the Removal of Heavy Metals from Plating Factory Wastewater. **Environmental Science & Technology**, v. 31, p. 2910-2914, 1997.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CAMERA, A. S. **Estudo da especiação do cromo no processo de adsorção por carvão ativado usando a espectroscopia de emissão de raios X Kb**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2011.

CARBOMAFRA. **Boletim Técnico Carvão Ativado 119 Granulado**, Curitiba, Paraná, 2006.

CASTILLA, M. C. **Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón**, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España, 2004.

CASTRO DANTAS, T. N., DANTAS NETO, A. A., MOURA, M.C.P.A., BARROS NETO, E. L., FORTE, K. R., LEITE, R.H.L. Heavy metals extraction by microemulsions. **Water Research**, v. 37, p. 2709–2717, 2003.

CASTRO DANTAS, T. N., de LUCENA NETO, M. H, DANTAS NETO, A. A. Gallium extraction by microemulsions, **Talanta**, v. 56, p. 1089–1097, 2002

CASTRO DANTAS, T. N., DANTAS NETO, A. A. e MOURA, E. F. Microemulsions systems applied breakdown petroleum emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, n 32, p.145-149, 2001.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Editora Moderna, 1981.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CHAPRA, S.C.; CANALE, R.P. **Numerical Methods for Engineers**, Third ed., McGraw-Hill, 1998.

COLLINS, A. G., **Geochemistry of Oilfield Waters**. Elsevier Scientific Publ., New York, 1975.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução do CONAMA nº 397. **IBAMA**, Brasília, 2008.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução do CONAMA nº 357. **IBAMA**, Brasília, 2005.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**, Lewis Publishers, USA, 1999.

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

COSTA, A. C. A.; GONÇALVES, M. M. M.; MESQUITA, L. M. S.; GRANATO, M. Tratamento de efluentes para remoção de metais pesados utilizando uma resina biológica. **Metalurgia & Materiais**, v. 51, n. 446, p. 872-877, 1995.

CRUZ, C. C. V., COSTA, A. C. A. d., HENRIQUES, C. A., LUNA, A. S. Kinetic Modeling and Equilibrium Studies During Cadmium Biosorption by Dead *Sargassum Sp.* Biomass. **Bioresource Technology**, v. 91, p. 249-257, 2004.

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

DAVIS, T.A.; VOLESKY, B.; VIEIRA, R.H.S.F. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals, **Water Research**, v. 34, p. 4270-4278, 2000.

DAS, P., MUKHERJEE, S., SEN, R. Biosurfactant of marine origin exhibiting heavy metal remediation properties, **Bioresource Technology**, v. 100, p. 4887-4890, 2009.

DITTERT, I.M.; VILAR, V.J.P.; da SILVA, E.A.B.; de SOUZA, S.M.A.G.U.; de SOUZA, A.A.U.; BOTELHO, C.M.S.; BOAVENTURA, R.A.R. Adding Value to Marine Macro-Algae *Laminaria digitata* through its use in the Separation and Recovery of Trivalent Chromium Ions from Aqueous Solution, **Chemical Engineering Journal**, v. 193-194, p. 348-357, 2012.

DEAN, J.A. **Lange's Handbook of Chemistry**, in, McGraw-Hill Book Company, New York, 1979.

DeINUNZLO, M. J.. Tensoativos e suas aplicações básicas. **Aerosol & Cosméticos**, p. 14-24, 1990.

EKINS, P.; VANNER, R.; FIREBRACE, J. Management of Produced Water on Offshore Oil Installations: a Comparative Assessment Using Flow Analysis. **Policy Studies Institute (PSI)**. London, 2005.

FATMA – Decreto nº 14.250, de 5 de junho de 1981 – Regulamenta os dispositivos da lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980 referentes à proteção e melhoria da Qualidade Ambiental.

FORD, C. W.; PERCIVAL, E. The carbohydrates of *Phaeodactylum tricornutum*. Part II. A sulphated glucuronomannan. **J. Chem. Soc.** v. 1299, p. 7042-7046, 1965.

FOUREST, E.; ROUX, J. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-product: mechanisms and influence of pH. **Appl. Microbiol. Biotechnol.** v. 37, p. 399–403, 1992.

FOUREST, E.; VOLESKY, B. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. **Environ. Sci. Technol.** v. 30, p. 277-282, 1996.

FOUST, A. S. **Princípios das operações unitárias**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, p. 670, 1982.

FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; NUNES, A. A.; ALVES, C. C. O. Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents. **Bioresource Technology**, v.101, p. 1068–1074, 2010.

FREUNDLICH, H. Über Die Adsorption in Lösungen. **Zournal Physikal Chemie**, v. 57, p. 385-470, 1907.

FROST, T.K., JOHENSEN, S., UTVIK, T. R. Produced water discharges to the North Sea: **Fate and effects in the water column**. Summary Report. The Norwegian Oil Industry Association, Hydro, Statoil. Disponível em: < <http://www.olf.no3> >. 39p. 1998.

GADD G. M., *et al.*, Heavy metal and radionuclide by fungi and yeasts. In: P.R. Norris and D. P. Kelly (Editors), **Biohydrometallurgy**, A. Rowe, hippenham, Wilts, U.K., 1988.

GABARDO, I.T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar**. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GHOSH, P.K. Hexavalent chromium [Cr(VI)] removal by acid modified waste activated carbons, **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 116-122, 2009.

GLUECKAUF, E.; COATES, J.I. 241. Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of

chromatograms and on the effectiveness of separation, **Journal of the Chemical Society** (Resumed), 1947.

GONZÁLEZ BERMÚDEZ, Y.; RODRÍGUEZ RICO, I.L.; GUIBAL, E.; CALERO de HOCES, M.; MARTÍN-LARA, M.Á. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Sargassum muticum* brown alga. Application of statistical design for process optimization, **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 68-76, 2012.

GUÉRING, P.; LINDMAN B. Droplet and bicontinuous structures in microemulsions from multi-component self-diffusion measurements. **Langmuir**, v.1, p. 464, 1985.

GULNAZ, O.; SAYGIDEGER, S.; KUSVURAN, E. Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. **Journal of Hazardous Materials**, B120, p. 193–200, 2005.

GUPTA, V.K.; RASTOGI, A. Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions, **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 396-402, 2009.

GUPTA, R.; AHUJA, P.; KHAN, S.; SAXENA, R. K.; MOHAPATRA, H. **Microbial Biosorbents: Meeting Challenges of Heavy Metal Pollution in Aqueous Solutions**. 1998

HAMLEY, I. W.. **Introduction to Soft Matter - Polymers, Colloids, Amphiphiles and Liquid Crystals**. Chichester, J. Wiley, 342 p., 2000.

HAN X., WONG, Y. S., WONG M. H., TAMA, N. F. Y. Biosorption and bioreduction of Cr(VI) by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 65–72, 2007.

HELFFERICH, F. **Ion Exchange**. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1995.

HINZE, W. L.; MITTAL, K.L. **Solution chemistry of surfactants**. Ed Plenn Press, N.Y, 1979.

HOMEM, E. M. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado**. Dissertação (Mestrado) -

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2001.

HOSEA, M.; GREENE, B.; McPHERSON, R.; HENZL, M.; ALEXANDER, M. D.; DARNALL, D. W. Accumulation of Elemental Gold on the Alga *Chlorella Vulgaris*. **Inorganic Chimica Acta**, v. 123, p. 161-165, 1986.

IBILCE-UNESP-CISQ. **Segurança química: álcool isoamílico**, 2004. Disponível em: <http://www.qca.ibilce.unesp.br/prevencao/produtos/alcool_i.html>. Acesso em: 14 novembro 2012.

KAWAGUTI, H.Y.; SATO, H.H. Produção de isomaltulose, um substituto da sacarose, utilizando glicosiltransferase microbiana, **Química Nova**, v. 31 p. 134-143, 2008.

KOUYOUMDJIEV, M. S. **Kinetics of Adsorption from Liquid Phase on Activated Carbon**. Thesis of Doctor at the Eindhoven University of technology, December 1992.

KRISHNAN, K. A.; ANIRUDHAN, T. T. Removal of Cadmium(II) from Aqueous Solutions by Steam-Activated Sulphurised Carbon Prepared from Sugar-Cane Bagasse Pith: Kinetics and equilibrium Studies. **Water SA**, v. 29, p. 147-156, 2003.

KUYUCAK, N., VOLESKY, B. Desorption of Cobalt-Laden Algal Biosorbent. **Biotechnology and Bioengineering**, v.33, p.815-855, 1988.

LACHMAN, L., LIEBERMAN, H.A., KANIG, J.L. **Teoria e prática na indústria farmacêutica**. Fundação Galouste Goubenkian, Lisboa, 2001.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LINDMAN. B.; DANIELSSON, I. The definition of microemulsion. **Colloids and Interface Science**, n. 3, 391-392, 1981.

LODEIRO, P.; BARRIADA, J.L.; HERRERO, R.; SASTRE de VICENTE, M.E. The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: Kinetic and equilibrium studies, **Environ. Pollut.**, v. 142, p. 264-273, 2006.

LYSSANT, Kenneth. **Emulsions and Emulsions Technology; Surfactant Science Series**. Volume 6, New York, 1974.

LYUBCHIK, S.I.; LYUBCHIK, A.I.; GALUSHKO, O.L.; TIKHONOVA, L.P.; VITAL, J.; FONSECA, I.M.; LYUBCHIK, S.B. Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes, **Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects**, v. 242, p. 151-158, 2004.

MARCUS, Y. E KERTES, A.S. **Ion exchange and solvent extraction of metal complexes**. London, Wiley-Interscience, 1969.

MILANI, E.J., BRANDÃO, J.A.S.L., ZALÁN, P.V., GAMBOA, L.A.P. Petróleo na Margem Continental Brasileira: Geologia, Exploração, Resultados e Perspectivas. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18, 2000.

MIRBAGHERI, S. A.; HOSSEINI, S. N. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. **Desalination**, v. 171, p. 85-93, 2005.

MOHAN, D.; PITTMAN Jr, C.U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 762-811, 2006a.

MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbons derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth, **Journal of Hazardous Materials B 135**, p. 280-295, 2006b.

MOHAN, D.; SINGH, K. P. Single- and Multi-Component Adsorption of Cadmium and Zinc Using Activated Carbon Derived from Bagasse-an Agricultural Waste. **Water Research**, v.36, p.2304-2318, 2002.

MONTGOMERY, D. C. **Design an analysis of experiments**. 6. ed. USA : John Wiley & Sons, 2005.

MORAES, S.L.d.; REZENDE, M.O.O. Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia, **Quim. Nova**, v. 27, p. 701-705, 2004.

MORRISON, R.; BOYDE, R. **Química orgânica**. 6ª ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1972.

MOULIK, S. P., PAUL, B.K. Structure, dynamics and transport properties of microemulsions. **Advances in Colloidal and Interface Science** 78: 99-195, 1998.

MOURA, E. F. **Síntese de novos tensoativos aminados do óleo de mamona e estudo de soluções micelares e microemulsionadas na inibição de corrosão de aço-carbono**. 233p. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 2002.

MUKERJEE, P.; MYSELSs, K. J. Critical micelles concentration of aqueous surfactant systems. Washington: U.S. Gov. Printing Office, **Superintendent of Documents**, (NSRDS-NBS 36.) 1971.

NASRIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLÁS, J. Production of micro and mesoporous activated carbon from paper mill sludge - I Effect of zinc chloride activation. **Carbon**, v. 38, p. 1905-1915, 2000.

NEFF, J. M. Effect of contaminants from oil well produced water. **Bioaccumulation of marine organism**. Elsevier, London, 2002.

NUNES, A. A.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1786-179, 2009.

OLIVEIRA, L. F. C.; LEMKE-DE-CASTRO, M. L.; RODRIGUES, C. R.; BORGES, J. D. Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 7, p.776-782, 2010.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. ; OLIVEIRA, V.F.; SALLES, A. Use of Crambe Abyssinica Press Cake as a Biosorbent for Wastewater Treatment. In: PROCEEDINGS OF THE 2009 INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL, BIOLOGICAL & ENVIRONMENTAL ENGINEERING, Cingapura, 2009. p. 25-28.

PANDAY, K. K.; PRASAD, G.; SINGH, V. N. Copper(II) Removal from Aqueous Solutions by Fly Ash. **Water Research**, v. 19, p. 869-873, 1985.

PARK, D.; YUN, Y.-S.; KIM, J.Y.; PARK, J.M. How to study Cr(VI) biosorption: Use of fermentation waste for detoxifying Cr(VI) in aqueous solution, **Chemical Engineering Journal**, v. 136, p. 173-179, 2008a.

PARK, D.; LIM, S.-R.; YUN, Y.-S; PARK, J.M. Development of a new Cr(VI)-biosorbent from agricultural biowaste, **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8810-8818, 2008b.

PARK, D.; YUN, Y.-S.; AHN, C.K.; PARK, J.M. Kinetics of the reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass, **Chemosphere**, v. 66. p. 939-946, 2007a.

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

PARK, D.; YUN, Y.-S.; HYE JO, J.; PARK, J.M. Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*, **Water Research**, v. 39, p. 533-540, 2005a.

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

PARK, D., YUN Y. S., PARK J. M. Reduction of Hexavalent Chromium with the Brown Seaweed *Ecklonia* Biomass. **Environmental Science Technology**, v. 38, p. 4860-4864, 2004.

PATTERSON, J. W. **Industrial Wastewater Treatment Technology**. Second edition. Butterworth, Boston, 1985.

PEDROZO, M. F. M.; BARBOSA, E. M.; CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; LINHARES, M. M., **Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo**. Centro de Recursos Ambientais – CRA, Série de Cadernos de Referência Ambiental, v. 12, 2002.

PERUCH, B. M. G., **Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**. Dissertação Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 1997.

PETROBRAS, 2011. *On Line*. Disponível na internet em: <http://fatosedados.blogspot.com.br/?m=201101>. Acessado 25 de Janeiro de 2011.

PETROBRAS, 2009. *On Line*. Disponível na internet em: [http://www.petrobras.com.br/rs2009/pt/relatorio-de-sustentabilidade/meio ambiente/emissoes-efluentes-e-residuos/efluentes-e-residuos/default.aspx](http://www.petrobras.com.br/rs2009/pt/relatorio-de-sustentabilidade/meio%20ambiente/emissoes-efluentes-e-residuos/efluentes-e-residuos/default.aspx). Acessado 25 de Janeiro de 2011.

PETROBRAS, 2004. *On Line*. Disponível na internet em: <http://www.petrobras.com.br> Acessado 4 de Dezembro de 2007.

PETZOLD, L. Automatic Selection of Methods for Solving Stiff and Nonstiff Systems of Ordinary Differential Equations, **SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing**, v. 4, p. 136-148, 1983.

RANGUEL-YAGUI, C. O., PESSOA-Jr, A., BLANKSCHTEIN, D. Two-Phase Aqueous Micellar Systems - an Alternative Method for Protein Purification. **Brazilian Journal of Chemical Engineering** 21(4): 531-544, 2004.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. **The Properties of Gases & Liquids**, in, McGraw-Hill Book Company, New York, 1987.

RITCHIE, A. G. Alternative to the Elovich Equation for the Kinetics of Adsorption of Gases on Solids. **Journal of Chemical Society Faraday Transactions**, v. 73, p. 1650-1653, 1977.

ROBERTO, E. C.; CASTRO DANTAS, T. N.; WANDERLEY NETO, A. O.; HUIITE, C. A. M. Sistemas microemulsionados com CTAB e SDS aplicados como inibidores de corrosão em oleodutos. **6° PDPETRO**, Florianópolis, 2011.

RODRIGUES, M. I., IEMMA, A. F. (2005). **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. 1ª ed. Campinas, Casa do Pão.

RODRIGUES-REINOSO, F.; SÁBIO-MOLINA, M. Textural and chemical characterization of carbons microporous. **Advances in colloid and interface Science**, v. 76-77, p. 271-294, 1998.

ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**, John Wiley & Sons Inc., USA, 1978 .

RUTHVEN, M. D. **Encyclopedia of Separation Technology**, v. 1, p. 94-126, 1997.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SADAOU, Z.; HEMIDOUCHE, O.; ALLALOU, O. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by micellar compounds. **Desalination** **249**, p. 768–773, 2009.

SÂG, Y.; KUTSAL, T. Determination of the Biosorption Activation Energies of Heavy Metal Ions on *Zoogloea Ramigera* and *Rhizopus Arrhizus*. **Process Biochemistry**, v.35, 2000.

SAKAGUCHI, T.; NAKAJIMA, A. Accumulation of heavy metals such as uranium and thorium by microorganisms In: R. W. Smith and M. Misra (Editors), **Mineral Bioprocessing. The Minerals Metals and Materials Society**, 1991.

SAKAGUCHI, T.; NAKAJIMA, A.; HORIKOSHI, T. Studies on the Accumulation of Heavy Metal Elements in Biological Systems XVII. Accumulation of Molybdenum by Green Microalgae. **European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 12, p. 84-89, 1981.

SANTANA, D. C. **Extração de metais pesados de efluentes da indústria de petróleo utilizando derivados de óleos vegetais como extratantes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SCHIEWER, S.; WONG, M. H. Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae. **Chemosphere**, v. 41, p. 271-282, 2000.

SCHNEIDER, R. M. **Adsorção de Cr(III) em Carvão Ativado**. 107p. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá: PEQ, 2006.

SCHULMAN, J. H. e COCKBAIN, E. G. Molecular interactions at oil/water interfaces I. Molecular complex formation and the stability of oil-in-water emulsions. **Transactions of the Faraday Society**, v.36, p. 651-660, 1940.

SCHULMAN, J. H.; MONTAGUE, J.M. Trans Faraday Soc., No 42B, p. 165, 1976. In: ROBB, I. D. **Microemulsions**. 1a Ed., New York Plenum Press, 1982.

SENTHILKUMAR, M; GOVINDASAMY, V; DUREJA, P; ANNAPURNA, K. Purification and partial characterization of antifungal peptides from soybean endophyte-Paenibacillus sp strain HKA-15. **Journal of Plant Biochemistry and Biotechnology**. v. 16, n. 2, p. 131-134, 2007.

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

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490-495, 1948.

SOARES, A. G. **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina**. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

SPEIGHT, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. M. Dekker, New York, 1999.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering, **Chemical Engineering Monographs**, v. 25, Copublished by Kodansha Ltd., Tokyo, and Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, p. 35, 1990.

TAKESHITA, E. V. **Inchamento de borrachas vulcanizadas sob a ação de solventes orgânicos**. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

TAVARES, J. K. **Remoção de compostos de BTEX de soluções aquosas por adsorção**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

THACKER, U.; PARIKH, R.; SHOUCHE, Y.; MADAMWAR, D. Hexavalent chromium reduction by *Providencia sp*, **Process Biochemistry**, v. 41, p. 1332-1337, 2006.

TIEN, C. J. Biosorption of Metal Ions by Freshwater Algae with Different Surface Characteristics. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 605-613, 2002.

TOBIN, J. M.; COOPER, D. G.; NEUFELD, R. J. Influence of Anions on Metal Adsorption by *Rhizopus Arrhizus* Biomass. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 30, p. 882-886, 1987.

TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**. 3rd ed., New York: McGraw-Hill, 1980.

TSEZOS, M. **Engineering Aspects of Metal Binding by Biomass**. McGraw-Hill, New York, 1990.

TSEZOS, M.; VOLESKY, B. The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*. **Biotechnology Bioengineering**, v. 24, p. 385-401, 1982.

VIGNOLA, F. **Aplicação de processos adsortivos para a remoção de contaminantes de efluentes petroquímicos sintéticos**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

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

VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S., BOAVENTURA, R. A. R., Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: biosorbents characterization and process behaviour. **J. Hazard. Mater.** v. 147 (1e2), p. 120- 132, 2007.

VILAR, V. J. P. **Remoção de iões metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria da extração de Agar**. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2006.

VOLESKY, B. **Sorption and Biosorption**. BV Sorbex, Inc., Quebec, 2003.

VOLESKY, B. **Biosorption of Heavy Metals**. CRC Press, Montreal, 1990.

ZAMBON, G. A. **Remoção de chumbo (Pb²⁺) utilizando Zeolita natural clinoptilolita**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas-SP, 2003.

ZHENG, Y.-M.; LIU, T.; JIANG, J.; YANG, L.; FAN, Y.; WEE, A.T.S., CHEN, J.P. Characterization of hexavalent chromium interaction with *Sargassum* by X-ray absorption fine structure spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and quantum chemistry calculation. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 356, p. 741-748, 2011.

YAN-ZHAO, Y.; TAO, Z.; CHUAN-BO, X.; XUE-MEI, X.; LING, L.; ZHAN-YU, L. Study on the extraction of cobalt and nickel from NH₄SCN solution by Winsor II microemulsion system. **Separation and Purification Technology**, v. 60, p. 174–179, 2008.

YUE, Z.; BENDER, S. E.; WANG, J.; ECONOMY, J. Removal of chromium Cr(VI) by low-cost chemically activated carbon materials from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 74–78, 2009.

YUN, Y.; PARK, D.; PARK, J. M.; VOLESKY, B. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. **Environ. Sci. Technol.** v. 35, p. 4353-4358, 2001.

WASE, J.; FORSTER, C. **Biosorbents for Metal Ions**. Taylor & Francis, London, 1997.

WEBER, W. J. **Phycochemical Processes for Water Quality Control**. Wiley-Interscience, New York, 1972.

WEINBERG, R.; **Practical capillary electrophoresis**, Academic Press, In.: New York, 1993, p. 305.

WIGMANS, T. Industrial Aspects of Production and use of Activated Carbons. **Carbon**, v. 27, n. 1, p. 13-22, 1989.

WINSOR, P. A. . Hydrotrophy, solubilization and related emulsification process I to VIII. **Trans. Faraday Society**, 1948.