

Ministério da Educação

Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica

Instituto Federal de Santa Catarina Câmpus Jaraguá do Sul – Centro

AMANDA MACHADO DOS SANTOS

ANDERSON JOSÉ ECCEL

GIADA SANTA BUSI

GIOVANNA EVANGELISTA

GUILHERME SCHEUER

KEYSI CONRADI

MATHEUS ROYER

**BIOSSORÇÃO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM CROMO A PARTIR DA
MACROALGA *Sargassum cymosum***

JARAGUÁ DO SUL

2019

AMANDA MACHADO DOS SANTOS

ANDERSON JOSÉ ECCEL

GIADA SANTA BUSI

GIOVANNA EVANGELISTA

GUILHERME SCHEUER

KEYSI CONRADI

MATHEUS ROYER

**BIOSSORÇÃO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM CROMO A PARTIR DA
MACROALGA *Sargassum cymosum***

Relatório de pesquisa desenvolvido no eixo formativo diversificado “Conectando Saberes” do curso Técnico Integrado em Química do Instituto Federal de Santa Catarina – Câmpus Jaraguá do Sul.

Orientador: Juliano Maritan Amâncio

Coorientadora: Débora Tomazi Pereira

Coordenador: Roberto João Eissler

JARAGUÁ DO SUL

2019

AGRADECIMENTOS

A concretização de um projeto com esta natureza não se deve apenas aos seus autores, mas antes, a todos aqueles que de forma direta ou indireta se envolveram e colaboraram de forma significativa para a idealização deste.

Posto isso, agradecemos ao espaço educacional do Instituto Federal de Santa Catarina – Câmpus Jaraguá do Sul (Centro), por nos dispor e incentivar à realização de trabalhos e pesquisas de cunho científico, contribuindo significativamente com nossa formação acadêmica, bem como despertando-nos um olhar mais crítico e técnico acerca de questões importantes que fazem parte de nossa sociedade e meio ambiente.

Dedicamos nossos sinceros agradecimentos também aos nossos orientadores, Prof. Juliano Maritan Amâncio e Profa. Débora Tomazi Pereira, pelo suporte dado ao desenvolvimento deste projeto, incluindo todas as orientações, sugestões, tempo dedicado e direcionamentos em todas as fases deste e, que, em suma, foram de grande magnitude e importância para a concretização do projeto.

Por fim, concedemos também nossos agradecimentos especiais à Profa. Dra. Luciana Pinheiro que, de forma voluntária, nos auxiliou na coleta e lavagem das algas; e ao Prof. Giovani Pakuszewski por seus auxílios no FAAS, bem como com orientações extremamente pertinentes ao longo das atividades realizadas.

RESUMO

A utilização de metais pesados em diversos processos industriais tem se mostrado de extrema importância ao considerar a demanda por novos materiais, situação decorrente da evolução das tecnologias em prol de novos produtos. A partir disso, mostra-se relevante a disponibilidade de tratamentos dos efluentes gerados pelas indústrias por métodos de alta eficácia e baixo custo, para que o despejo dos resíduos seja realizado de acordo com a legislação vigente. Neste contexto, a pesquisa visou utilizar macroalgas da espécie *Sargassum cymosum* como bioissorvente do cromo hexavalente presente em soluções aquosas de cromato de potássio, simuladas em laboratório. Para isso, foram inseridas 10 g de biomassa em soluções de cromo com concentração de 10 mg.L^{-1} , enquanto outras 20 g foram inseridas em solução de 20 mg.L^{-1} , verificando a bioissorção realizada pela macroalga. Ademais, foi realizado o estudo cinético da bioissorção com o auxílio da espectrometria de absorção atômica em chama, constatando que a biomassa havia finalizado a bioissorção 2 horas após o início do procedimento. Desta forma observamos que a macroalga possui a capacidade de reter íons metálicos, confirmando sua usabilidade no tratamento de efluentes.

Palavras-chave: tratamento de efluentes; *Sargassum cymosum*; metais pesados.

ABSTRACT

The use of heavy metals in several industrial processes have proved to be extremely important considering the demand for new materials as consequence of the technology evolution in support of new products. From this, it seems relevant the treatment of effluents generated in industries by high efficiency and low cost methods for the disposal of waste to occur in accordance with the current legislation. This research aimed to use the macroalgae *Sargassum cymosum* as biosorbent of hexavalent chromium a in aqueous solutions of potassium chromate. Were introduced 10 g of biomass in chromium solutions in concentration of 10 mg.L⁻¹, while other 20 g were introduced in solution of concentration of 20 mg.L⁻¹, verifying the biosorption executed by the macroalgae. In addition, the kinetic study of the biosorption was realized along with a Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) equipment, noticing that the biomass had finalized the biosorption 2 hours after the process start. We observed that the macroalgae can retain metal ions, confirming its usability in effluent treatment.

Keywords: effluent treatment; *Sargassum cymosum*; heavy metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ciclo biogeoquímico do cromo na natureza.	12
Figura 2: Componentes básicos do FAAS.	14
Figura 3: Esquema do espectrômetro de absorção atômica em chama.	16
Figura 4: Obtenção e tratamento da alga.	18
Figura 5: Local de coleta na Praia de Armação, Florianópolis.	19
Figura 6: Macroalgas <i>Sargassum cymosum</i> dispostas em bancada após a triagem.	20
Figura 7: Macroalga <i>Sargassum cymosum</i> .	20
Figura 8: Algas após segunda secagem.	21
Figura 9: <i>Sargassum cymosum</i> com gramatura menor que 60 mesh.	21
Figura 10: <i>Hypnea musciformis</i> .	25
Figura 11: Outras epífitas (não identificadas) que estavam aderidas nas estruturas na macroalga.	26
Figura 12: Biomassa após a protonação e secagem.	26
Figura 13: Biomassa disposta em bancada após a última secagem.	27
Figura 14: Equipamento analítico - Espectrômetro de Absorção Atômica.	27
Figura 15: Curva padrão de Cr.	29
Figura 16: Chama gerada com átomos no estado gasoso do Cr ⁺⁶ .	31
Figura 17: Curva de absorbância do Cr ⁶⁺ da solução de concentração (-).	33
Figura 18: Curva de absorbância do Cr ⁶⁺ da solução de concentração (+).	35
Figura 19: Cadinho com cinzas obtidas após calcinação.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Planejamento experimental do estudo cinético.	23
Tabela 2: Preparo da curva de calibração do Cr.	28
Tabela 3: Sinais de absorvância da curva de calibração do Cr.	28
Tabela 4: Estudos de sorção do Cr+6.	29
Tabela 5: Média de concentração das amostras e duplicatas..	30
Tabela 6: Análise da bioissorção de Cr+6 da solução de concentração (-).	32
Tabela 7: Análise da bioissorção de Cr+6 nas soluções de concentração (+).	34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
2.1 A relação entre os metais e a poluição	10
2.2 Cromo (Cr)	11
2.3 Biossorção utilizando macroalgas	12
2.4 Análise de efluentes com metais pesados com FAAS	14
2.5 Destinação da alga	16
3 METODOLOGIA	18
3.1 Obtenção e tratamento da alga	18
3.2 Preparação das soluções e do material utilizado	22
3.3 Planejamento experimental da biossorção e estudo cinético	22
3.4 Preparação da biomassa contaminada para a calcinação	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1 Disponibilização das algas como biossorvente.	25
4.2 Biossorção	27
4.3 Estudo cinético	32
4.4 Calcinação	36
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	38
REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o descarte cada vez mais frequente de efluentes químicos vem sendo reconhecido como fonte de metais pesados em corpos hídricos, principalmente quando este ocorre de forma imprópria. Neste contexto, o cromo hexavalente (Cr^{6+}) encontra-se dentre os metais pesados que evidenciam maior toxicidade, proveniente de indústrias de tinturaria, galvanoplastias, processamento de metais, fábricas de couro etc. (PINA, 2011), além de laboratórios de ensino e pesquisas. Os laboratórios do Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC) – Câmpus Jaraguá do Sul (Centro) e o grande número de indústrias têxteis na região de Jaraguá do Sul são exemplos de entidades que utilizam os metais pesados em práticas experimentais e processos de tinturaria, respectivamente.

Para baratear os custos do tratamento de efluentes contaminados com uma concentração de Cr elevada, ($> 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$), observamos através de pesquisas prévias que a biossorção vinha sendo uma opção viável para o tratamento desse tipo de resíduos e que essa prática já vinha utilizando a biomassa de macroalgas como biossorventes, evidenciando que esses organismos detêm a capacidade de sorver íons metálicos e reduzir a concentração dos poluentes. Assim, a pesquisa busca utilizar macroalgas da espécie *Sargassum cymosum* como biossorvente do Cr^{6+} presente em soluções aquosas laboratoriais de cromato de potássio (K_2CrO_4). Para desta forma realizar a quantificação do metal absorvido pela biomassa, como também o estudo cinético da biossorção, e ao final deste sugerir uma destinação para a biomassa.

Portanto, acredita-se que esta pesquisa é relevante e também condizente com a realidade contemporânea e com a cultura local, já que é observável um grande número de indústrias têxteis na região de Jaraguá do Sul, que utilizam não somente o cromo em suas tinturarias como também outros metais pesados, causando problemáticas principalmente de cunho ambiental quando não recebem o devido tratamento.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 A relação entre os metais e a poluição

Os metais pesados, assim classificados por apresentar uma densidade elevada, superior a 5 g.cm^{-3} , são considerados poluentes quando a concentração destes ultrapassa o valor de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, estabelecido como parâmetro pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) na Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 para descarte no ambiente, além de serem tóxicos aos organismos vivos em determinados estados de oxidação (BAIRD, 1998 apud GUEDES; LIMA; SOUZA 2005, p. 132).

Nas últimas décadas, houve um crescente número de pesquisas que visavam avaliar os possíveis efeitos de metais pesados no meio ambiente, visto que as ações antrópicas são responsáveis por adições de até 1,16 milhões de toneladas de metais por ano em ecossistemas terrestres e aquáticos no mundo todo (NRIAGU; PACYNA, 1988, apud MUNIZ, 2006). Esses metais podem ser encontrados na água, solos ou sedimentos de rios, por meio de atividades como mineração, metalurgia, uso de combustíveis e produção e descarte de lixos, ou por meio de processos naturais, como erupções vulcânicas, de acordo com Alloway e Ayres (1993, apud GUEDES; LIMA; SOUZA 2005 p. 132).

No Brasil, a portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011, definida pelo Ministério da Saúde (2011), estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Manahan (1994 apud GUEDES; LIMA; SOUZA 2005 p. 132) informa que alguns metais pesados possuem efeito deletério, ou seja, podem ocasionar sérios transtornos à saúde humana quando ingeridos excessivamente. Apesar disso, o descarte não é sempre realizado de forma adequada, e os rios urbanos são os que mais sofrem as agressões, através do despejo de esgoto ou mesmo servindo como área de deposição de lixo de naturezas diversas, tais como: doméstico, hospitalar e/ou industrial (TUCCI, 1994 apud GUEDES; LIMA; SOUZA. 2005 p. 132).

2.2 Cromo (Cr)

O cromo é um metal de transição reconhecido pela baixa maleabilidade e ductibilidade, e por apresentar um elevado grau de dureza e resistência a corrosão (Agency for Toxic Substance and Disease Registry, 2012).

O cromo pode apresentar vários estados de oxidação, já que seus elétrons em seus potenciais de ionização não se diferem significativamente (Dellien, 1976 apud Hayashi, 2011). Segundo Hayashi (2011) os estados de oxidação menos formais, do -2 a 0, são principalmente identificados em carbonilas e compostos organometálicos¹, enquanto os +2, +3 e +6 consideram-se como seus estados de oxidação mais estáveis. Segundo Cheis (2013), já que para transformá-lo em estados mais altos ou baixos de oxidação iria requerer um grande ganho de energia, este pode ser facilmente precipitado.

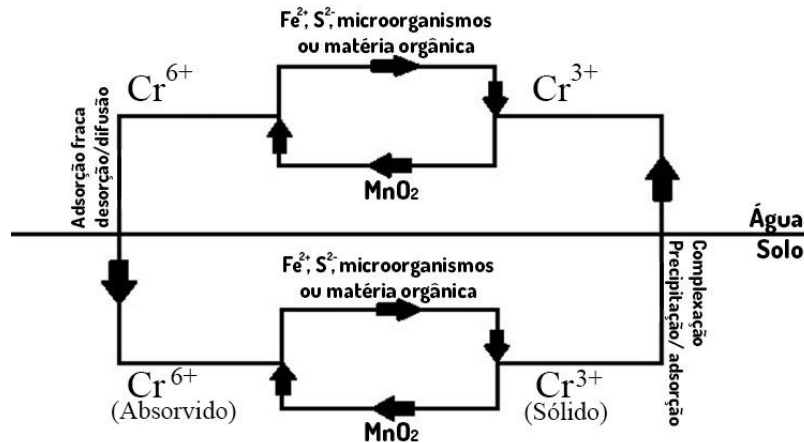
O Cr⁶⁺ é extremamente solúvel, o que proporciona a fácil contaminação de lençóis freáticos e outros corpos hídricos, sendo considerado como agente tóxico e ocasionador de tumores. A toxicidade deste elemento se limita ao Cr⁶⁺ que possui ação corrosiva e de irritação no organismo humano. Apesar da Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelecer o limite para o consumo humano, de 0,05 mg.L⁻¹, os potenciais efeitos do cromo hexavalente podem variar, principalmente, de acordo com as espécies e as quantidades absorvidas na corrente sanguínea, além da rota e a duração da exposição.

Este metal é produzido em larga escala e muito utilizado em ligas com ferro e com metais não ferrosos, e principalmente em revestimentos obtidos por eletrodeposição (Lee, 1999). Podendo ser utilizado em processos industriais para fazer aço inoxidável, assim como placas para as peças do carro, ferramentas, aparelhos de som, fitas de vídeo (Agency for Toxic Substance and Disease Registry, 2012), corantes e/ou pigmentos, escurecimentos de peles e preservação da madeira (CHEIS, 2013).

Na natureza, o ciclo biogeoquímico do cromo pode ser observado na seguinte figura (Figura 1).

¹ Compostos que contêm no mínimo uma ligação entre carbono e um metal.

Figura 1: Ciclo biogeoquímico do cromo na natureza.



Fonte: Roig Marino, 2006, p.14.

Na crosta terrestre é encontrado como constituinte de rochas basálticas, graníticas, podendo ser obtido principalmente através dos minérios cromita (FeCr_2O_4) e crocoíta (PbCrO_4), sendo o segundo menos comum (UNESP, 200-?), contudo também pode ser encontrado em meios hidrófilos e até mesmo no ar.

Em efluentes que contém cromo no estado hexavalente em excesso, é necessário a redução deste para o Cr^{3+} . Essa redução pode ocorrer naturalmente tanto por algumas espécies de plantas, quanto por alguns microrganismos, como pelas chamadas espécies redutoras, substâncias estas orgânicas como o Fe^{2+} e o S^{2-} , mostrados na figura anterior. Mesmo que o Cr^{3+} seja menos tóxico e necessário para o funcionamento e equilíbrio humano, quando lançado na natureza como em meios aquáticos e terrestres, não há garantias que este permanecerá neste estado pois processos como os de oxidação podem formar o Cr^{6+} .

2.3 Biossorção utilizando macroalgas

As algas são seres fotossintetizantes que habitam diferentes meios com a presença de água doce ou salgada, como mares, rios, neve e outros ambientes úmidos, desde que sejam fornecidas luminosidade e umidade suficientes para sobrevivência (VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2004). A alga utilizada nesta pesquisa é a *Sargassum cymosum*, pertencente ao Filo Phaeophyta, que compreende as macroalgas pardas ou feofíceas.

Por conta da crescente preocupação ambiental com a presença de metais pesados em corpos hídricos, observou-se a necessidade de desenvolver alternativas para a separação destes elementos dos efluentes industriais. Neste contexto, novos métodos acabaram ganhando espaço, como a bioissorção, por exemplo, que vem tornando-se uma alternativa mais atrativa para o tratamento de resíduos industriais (COSSICH, 2000, p.15). Levando em conta o ponto de vista econômico, a utilização de algas como bioissorventes acabou mostrando-se bastante vantajosa, já que são encontradas com facilidade na natureza e normalmente em grandes quantidades (PINA, 2011).

Assim, compreende-se por bioissorção como sendo “uma técnica que se fundamenta na ligação dos metais com materiais biológicos [...] para proporcionar a retenção, remoção ou recuperação de metais pesados de um ambiente líquido” (TEDESCO, 2010, p. 3), modificado por ações antropogênicas industriais, mineradoras, entre outras (OLIVEIRA, 2011). Este processo pode acontecer tanto com o uso de células vivas quanto mortas (MURALEEDHARAN; IYENGAR; VENKOBACHAR, 1991). Assim, “a bioissorção de metais não é baseada num único mecanismo. Ela consiste de vários mecanismos que quantitativa e qualitativamente diferem de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e seu processamento” (VOLESKY e HOLAN, 1995 apud COSSICH, 2000, p. 16). São chamados de bioissorventes, por sua vez, os compostos orgânicos que realizam a bioissorção (PINA, 2011).

O mecanismo bioissorvente tratado aqui será a complexação, caracterizado pela retenção dos metais carregados positivamente pelos grupos aniônicos presentes na parte externa da parede celular das células (COSSICH, 2000 e MURALEEDHARAN; IYENGAR; VENKOBACHAR, 1991). Conforme Pina (2011, p.11) o processo de adsorção física realizado pela biomassa de alga durante a complexação consiste em seu âmbito na ligação dos íons metálicos aos chamados sítios ativos presentes na superfície celular do bioissorvente, por intermédio das forças eletrostáticas. Desta forma, os sítios ativos são caracterizados por inicialmente se apresentarem ocupados por outros cátions, de menor afinidade eletrônica e, durante a permuta iônica, esses cátions dão lugar a outros íons metálicos, que neste caso seriam os metais pesados presentes na solução em que a biomassa de alga se encontraria. Considerando a ocorrência das ligações dos grupos aniônicos aos íons metálicos por meio de ligações covalentes dativas, assume-se que a composição molecular da parede celular e as condições experimentais, tais como o pH e temperatura, podem afetar a reatividade dos

grupos aniônicos e a consequente bioissorção (MURALEEDHARAN; IYENGAR; VENKOBACHAR, 1991).

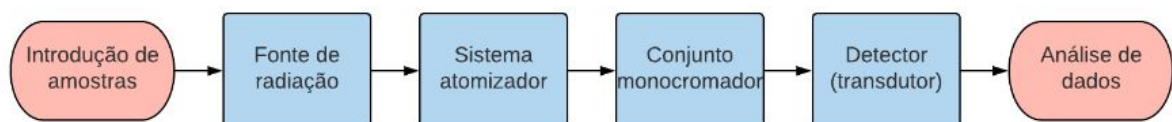
De acordo com Costa et al. (1995 apud MOREIRA, 2007, p. 40) são os polissacarídeos estruturais presentes na parede celular das algas marinhas os principais responsáveis pela captura dos íons metálicos. Segundo Crist et al. (1981, 1992, 1994 apud MOREIRA 2007, p. 40), “(...) os polissacarídeos da parede celular das algas marinhas dispõem de grupos aminos, grupos carboxílicos e grupos sulfatos, disponíveis para realizar ligações características de coordenação com íons metálicos”. As algas marinhas do Filo Phaeophyta são caracterizadas com altos teores de polissacarídeos, podendo ser um fator relevante em uma bioissorção, já que ocorreria uma maior retenção de íons metálicos.

2.4 Análise de efluentes com metais pesados com FAAS

A espectrometria de absorção atômica em chama (no inglês, FAAS – *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) envolve a medida, de absorção da intensidade de radiação eletromagnética (PINA, 2011) através de átomos no estado gasoso, sendo uma das mais utilizadas para explicitar a concentração de algum elemento metálico uma vez que trata-se de uma técnica analítica bem sucedida.

O espectrômetro de absorção atômica em chama é composto por sistemas bem definidos, e esses podem ser verificados na figura abaixo (Figura 2).

Figura 2: Componentes básicos do FAAS.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Uma vez que é necessária uma fonte de radiação para a emissão de comprimentos de ondas do espectro visível bem como do ultravioleta, utiliza-se lâmpadas de cátodo oco, cada qual com os elementos que deseja-se analisar. Para que isto ocorra, o objeto sofre uma diferença de potencial (ddp) entre o cátodo e o ânodo da lâmpada, constituída por neônio ou argônio, ocasionando uma descarga elétrica e provocando assim, a ionização do gás de enchimento (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004).

A emissão da radiação eletromagnética é dada a partir do momento em que os íons formados (cátions) começarão a colidir entre si e com a superfície interna do recipiente, possibilitando com que estes arranquem átomos que estão no estado de vapor, como também no interior do cátodo oco. Tais átomos irão colidir mutuamente com átomos do gás inerte, o que lhes oferecerá energia suficiente para a transição de elétrons na eletrosfera e posterior emissão da radiação eletromagnética (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004).

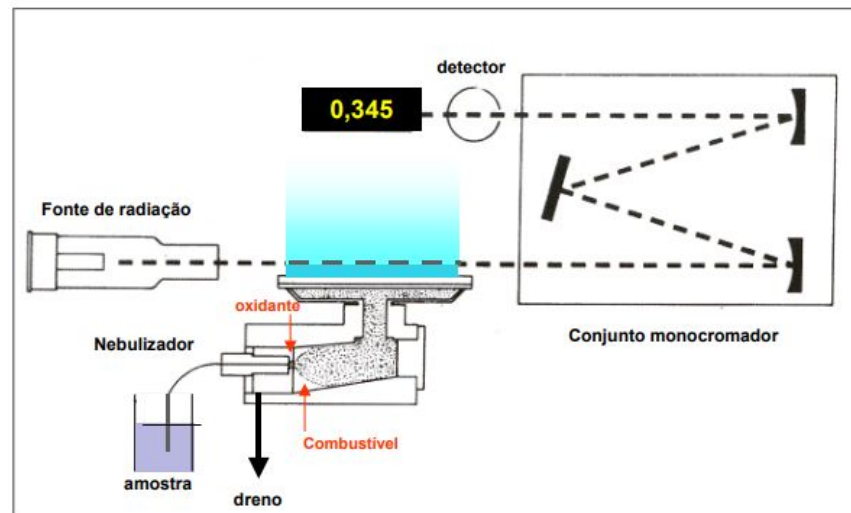
O monocromador é responsável pela seleção dos comprimentos espectrais característicos de cada elemento, e para isto utiliza-se um prisma ou então uma rede de difração que, segundo Krug; Nóbrega; Oliveira (2004), estarão decompondo o feixe de radiação em discretos comprimentos de onda, e por intermédio de uma das fendas do equipamento, selecionando apenas a linha de comprimento de onda desejada. É importante salientar também que o comprimento de onda que foi selecionado para a análise de absorção do Cr^{6+} foi a que o computador indicou.

Para a análise dos dados obtidos no equipamento, explicam Krug, Nóbrega e Oliveira (2004), é enviado um sinal para o computador, através de um detector constituído por válvulas fotomultiplicadoras. Segundo os autores citados anteriormente (2004, p. 16) ,“o sistema de detecção consiste em de amperímetro analítico, ou seja, um dispositivo capaz de medir a corrente proveniente da válvula fotomultiplicadora”.

O instrumento analítico emprega a chama como atomizador, utilizando um nebulizador pneumático para que possa ser gerado átomos no estado gasoso e posterior absorção da energia proveniente da fonte de radiação, sendo que é neste em que a solução da amostra será aspirada e nebulizada na forma de um aerossol na câmara de nebulização (PINA, 2011). Para que o aerossol chegue até o queimador, utiliza-se gases combustível e oxidante, sendo a mistura mais comum ar/acetileno (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004).

O esquema que apresenta os componentes essenciais para a atomização em chama (Figura 3) pode ser conferido abaixo.

Figura 3: Esquema do espectrômetro de absorção atômica em chama.



Fonte: Krug, Nóbrega e Oliveira (2004).

2.5 Destinação da alga

Com os avanços tecnológicos, diferentes técnicas para o tratamento de resíduos vem sendo desenvolvidas, em virtude disto serão citadas algumas possíveis metodologias para o tratamento da biomassa de alga *Sargassum cymosum*, visto que após o processo de biossorção e estudo cinético esta encontraria-se contaminada, já que em seus sítios ativos haveria a presença do Cr^{6+} . Vale salientar que ao final do tratamento ocorreria o descarte dessa biomassa, ou então seu armazenamento para uma futura destinação.

Os primeiros métodos a serem listados e os mais comuns dentre eles é o de redução do Cr^{6+} e a precipitação.

A oxirredução (nesse caso, a redução do Cr^{6+}) pode ser classificada como a perda ou ganho de elétrons, pois os elétrons perdidos por um átomo, íon ou molécula são recebidos imediatamente por outros que estejam juntos do sistema. Já a precipitação seria a formação de um sólido durante uma reação química, sendo este chamado de precipitado, podendo isto ocorrer quando na substância insolúvel, o precipitado, é formado na solução a partir da reação química, ou quando esta for supersaturada por algum dado composto. Majoritariamente este sólido formado decanta, se depositando como corpo de fundo (ROSSINI et al. 2010).

Segundo Billerbeck (2013) utilizando-se o bissulfito de sódio (NaHSO_3) como agente redutor e solução de hidróxido de sódio (NaOH) 45% (p/v) como agente precipitante: poderia adicionar-se numa solução a difenilamina 0,5% (p/v em H_2SO_4) como indicador do Cr; e o bissulfito até que a coloração da solução mudasse de azul escuro para verde escuro, mostrando que o Cr^{6+} foi reduzido para Cr^{3+} ; após essa redução, iniciaria-se o processo de precipitação, adicionando a solução NaOH de 45% (p/v) para atingir os valores de pH, com o objetivo de otimizar a etapa de precipitação (melhor faixa de pH para otimização é de 5 a 10); após o término da precipitação, a solução deveria ser filtrada para separar o precipitado da solução restante. Ao término de todo o processo, o resíduo seco seria destinado para uma empresa especializada em resíduos Classe I.

Outro possível procedimento que poderia ser empregado é o da decomposição das amostras por via úmida, chamado comumente de digestão. De acordo com Sousa et al. (2015) a digestão consiste na decomposição de compostos orgânicos e inorgânicos em seus elementos constituintes empregando ácidos minerais e aquecimento. Os ácidos minerais atuam na decomposição da parte orgânica da amostra e exibem um poder de oxidação de moderado a forte, de acordo com o ácido empregado; por isso, algumas digestões podem ser chamadas de “decomposição oxidativa”. Um exemplo importante de ácido oxidante é o ácido perclórico (HClO_4), que reage fortemente com material orgânico devido ao seu elevado poder de oxidação. Assim, o HClO_4 pode ser usado juntamente com outros ácidos, como o ácido nítrico (HNO_3), a fim de impossibilitar a formação de percloratos instáveis responsáveis por explosões.

As principais vantagens deste tipo de descarte consistem na redução de custos, devido à redução do consumo de dispendiosos ácidos ultrapuros, minimização de impactos ambientais e de perdas por volatilização, redução nas contaminações e erros sistemáticos, além de ser compatível com análises que exigem baixos limites de detecção (SOUSA et al, 2015).

Por sua vez, a calcinação é outra metodologia que poderia ser empregada na destinação da biomassa contaminada. Já que conforme Gonçalo (2016) a calcinação é realizada em pós sintetizados por meios químicos ou em pós já prontos com a finalidade de primeiramente torná-los mais puros, devido a retirada de água, compostos orgânicos e voláteis, que resultam numa perda de massa significativa de pó, e permitir que este assuma uma estrutura cristalina e em alguns casos para a obtenção de óxidos. Com a produção de

óxido podemos utilizar o Cr_2O_3 (óxido de cromo formado com a calcinação da alga contaminada) em experimentos laboratoriais no nosso câmpus, assim achando um meio de reaproveitamento do resíduo produzido.

Os seguintes procedimentos são sugeridos pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) para resíduos por incineração:

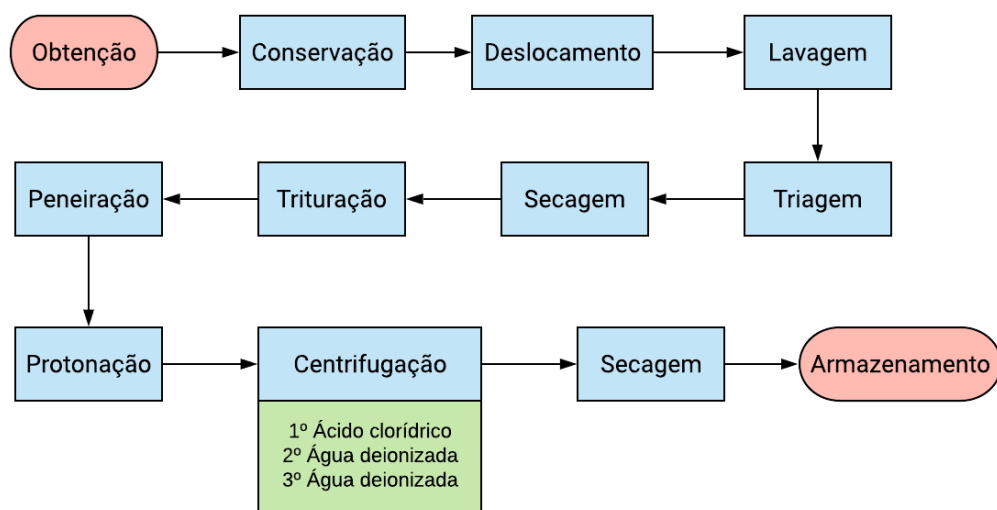
Pese 5 a 10 g da amostra em uma cápsula, previamente aquecida em mufla a 550°C , resfriada em dessecador até a temperatura ambiente e pesada. Caso a amostra seja líquida, evapore em banho-maria. Seque em chapa elétrica, carbonize em temperatura baixa e incinere em mufla a 550°C , até eliminação completa do carvão. Em caso de borbulhamento, adicione inicialmente algumas gotas de óleo vegetal para auxiliar o processo de carbonização. As cinzas devem ficar brancas ou ligeiramente acinzentadas. Em caso contrário, esfrie, adicione 0,5 mL de água, seque e incinere novamente. Resfrie em dessecador até a temperatura ambiente e pese. Repita as operações de aquecimento e resfriamento até peso constante (ZENEBO; PASCUET; TIGLEA, 2008).

3 METODOLOGIA

3.1 Obtenção e tratamento da alga

Abaixo está o fluxograma geral para a obtenção e o tratamento da alga *Sargassum cymosum*, até o armazenamento da biomassa, para que posteriormente pudesse ser utilizada como bioissorvente (Figura 4).

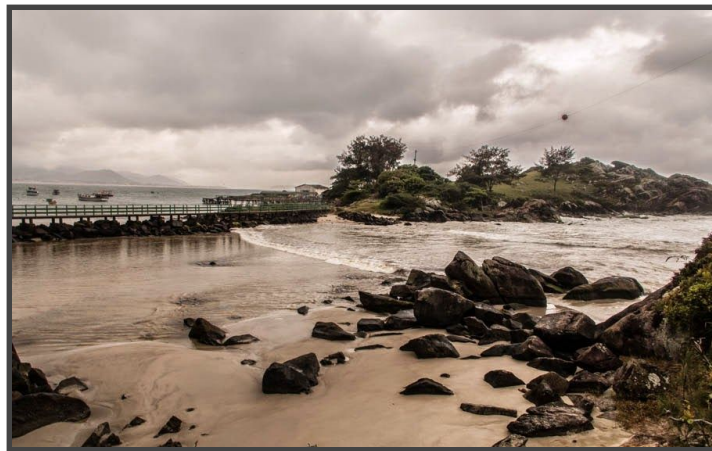
Figura 4: Obtenção e tratamento da alga.



Fonte: Elaborado pelos autores.

A coleta da macroalga *Sargassum cymosum* ocorreu nos costões rochosos da Praia da Armação, em Florianópolis, em 26 de fevereiro de 2019, com o auxílio da Profa. Dra. Luciana Pinheiro. O transporte foi feito por meio de sacos plásticos resistentes, com capacidade de 15 a 30 L, contendo água do mar para conservar a estrutura da macroalga até chegar ao laboratório do Instituto Federal de Santa Catarina – Câmpus Jaraguá do Sul - Centro. Os sacos foram inseridos em caixas térmicas e baldes para evitar os possíveis choques mecânicos.

Figura 5: Local de coleta na Praia de Armação, Florianópolis.



Fonte: Expedição Andando por aí, 2014.²

Já no laboratório, foi dado início ao processo de limpeza da macroalga pela lavagem de suas estruturas com água corrente. O material era posto em bacias para melhor retirada de organismos indesejados e, logo em seguida, passava por uma segunda lavagem com água corrente. Na qual por fim, sucedia-se a triagem, para limpeza completa das estruturas por meio de pinças.

² Disponível em: <<http://www.expedicaoandandoporai.com/2014/11/trilha-armacao-lagoinha-do-leste-ao.html>> . Acesso em mai. de 2019.

Figura 6: Macroalgas *Sargassum cymosum* dispostas em bancada após a triagem.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 7: Macroalga *Sargassum cymosum*.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Posterior à esta etapa, as algas foram preparadas para a secagem em dois períodos: o primeiro consistiu em uma secagem prévia por uma noite, utilizando panos de algodão dispostos em bancada. Após este processo estas foram divididas em porções menores, com cerca de 200 g cada, e congeladas em um freezer em temperatura aproximada de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, para preservar as estruturas até que fosse dada continuidade no processo; no segundo período, parte das algas congeladas foram levadas à estufa em recipientes de vidro ou porcelana, onde ficaram por cerca de 36 h a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

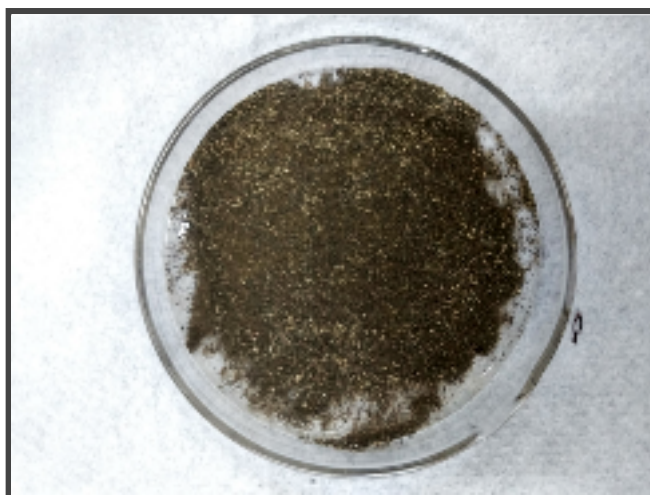
Figura 8: Algas após segunda secagem.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Depois da secagem, a biomassa foi triturada em um multiprocessador de alimentos convencional e peneirada por meio de peneiras da série Tyler para se obter uma gramatura menor que 60 mesh, em fração granulométrica de 0,250 mm.

Figura 9: *Sargassum cymosum* com gramatura menor que 60 mesh.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Já na etapa de protonação, foram utilizados 250 mL de solução aquosa de HCl, em uma concentração de $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ do ácido para cada 9,375 g de alga seca e triturada, estas foram postas em erlenmeyers com capacidade para 250 mL sob agitação orbital em temperatura ambiente durante 1 h e 30 min.

A centrífuga foi utilizada no processo de separação da biomassa de alga, do ácido clorídrico, com a finalidade de retirar a solução utilizada na etapa de protonação. Tal método ocorreu a 4000 rpm durante 3 min. Este processo foi realizado em triplicata para cada uma das amostras de 50 mL contidas em tubos Falcon, as quais recebiam água deionizada nas segundas e terceiras centrifugações e, ao final de cada uma, realizava-se a medição de pH das amostras com o objetivo de se obter um pH neutro.

A última secagem ocorreu em uma estufa no período de 24 h à 60 °C, na qual a biomassa já centrifugada era disposta em placas de Petri, para depois de seca ser armazenada na geladeira em frascos plásticos escuros, que impediam a passagem de luz.

3.2 Preparação das soluções e do material utilizado

Devido a impossibilidade do acesso a efluentes residuais contaminados com o metal pesado, foram utilizadas soluções de cromo obtidas a partir da dissolução de cromato de potássio (K_2CrO_4) em água deionizada. Logo, foram utilizados:

- 800 mL de solução de K_2CrO_4 com 10 mg.L^{-1} para os estudos de bioissorção e estudo cinético;
- 800 mL de solução de K_2CrO_4 com 20 mg.L^{-1} para os estudos de bioissorção e estudo cinético;
- 100 mL de solução de K_2CrO_4 com 10 mg.L^{-1} , que serviu como solução Testemunha 1;
- 100 mL de solução de K_2CrO_4 com 20 mg.L^{-1} , que serviu como solução Testemunha 2;
- Solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e solução de ácido nítrico (HNO_3) $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, para ajuste do pH;
- 105 g de biomassa da alga *Sargassum cymosum* seca e protonada para os estudos cinéticos e de bioissorção.

3.3 Planejamento experimental da bioissorção e estudo cinético

Os experimentos de bioissorção foram feitos em duplicata e realizados em frascos Erlenmeyer com volume de 250 mL. Em dois dos frascos foram colocados 10 g de alga em contato com 200 mL de solução numa concentração de 10 mg.L^{-1} de cromato de potássio (K_2CrO_4), enquanto outros dois receberam 20 g de biomassa seca em contato com soluções de

concentração com 20 mg.L^{-1} , todas ficaram num período de 6 horas em um agitador orbital, a 60°C .

A cada 2 horas era retirado cerca de 20 mL de cada solução, para serem colocadas em tubos Falcon onde em um primeiro momento passariam por uma centrifugação, na tentativa de separar a solução da biomassa de alga, logo após esta, foi feita a filtração com pressão reduzida, para retirar qualquer micropartícula sólida residual que poderia estar presente, utilizou-se então o papel filtro da marca Nalgon com porosidade de 2,0 micras.

Já no estudo cinético, com o objetivo de estar comparando as velocidades de bioadsorção das amostras de alga em diferentes concentrações, preparou-se duas soluções de cromato de potássio com concentração de 10 mg.L^{-1} , uma contendo 7,50 g de alga e outra com 15 g; o mesmo procedimento foi realizado com a concentração de 20 mg.L^{-1} . E com o intuito de investigar a respeito da velocidade reacional, as soluções contendo a biomassa foram deixadas durante 3 horas sob agitação orbital a 60°C .

Sendo que a cada 45 minutos era retirado em média 20 mL de cada solução, para que passassem pela centrifugação e pela filtração a pressão reduzida, como realizada na bioadsorção. Novamente fez-se uso do papel filtro da marca Nalgon, de porosidade de 2,0 micras.

Tanto no estudo de bioadsorção quanto no estudo cinético, os tubos Falcon eram previamente esterilizados com uma primeira lavagem em solução aquosa com HNO_3 (ácido nítrico) de 5%, para logo após passar por uma lavagem rápida com água deionizada, com o objetivo de estar retirando qualquer resquício da solução ácida.

Desejando-se averiguar o estudo cinético da adsorção do Cr^{6+} através das algas utilizadas, foi proposto um planejamento fatorial 2^2 que foi tido através das seguintes variáveis quantitativas: quantidade de biomassa e concentração do Cr^{6+} na solução, conforme a tabela abaixo (Tabela 1).

Tabela 1: Planejamento experimental do estudo cinético.

Experimento	$[\text{Cr}^{6+}]$	Massa
1	-	-
2	-	+
3	+	-
4	+	+

Fonte: Elaborada pelos autores.

As situações que transcorreram-se mediante o estudo cinético foram dadas a partir de dois casos distintos: um que apresentou uma quantidade de biomassa correspondente a 7,5 g (-) e outro, a 15 g (+), e desta forma, para os dois casos, a avaliação se deu a partir das soluções de 10 mg.L⁻¹ (-) e 20 mg.L⁻¹ (+) respectivamente, de K₂CrO₄ já anteriormente citadas.

Uma vez estabelecidos os parâmetros acima, a análise das amostras da solução com cromo foram dadas utilizando-se o espectrômetro de absorção atômica PerkinElmer modelo AAnalyst 400.

3.4 Preparação da biomassa contaminada para a calcinação

Como forma de estar corroborando com um de nossos objetivos, foi realizada a calcinação das algas após o estudo cinético e de biossorção, já que estas estavam contaminadas com o cromato de potássio (K₂CrO₄). Para a realização da calcinação, os procedimentos metodológicos foram tidos com referência no material Métodos Físico - Químicos para Análise de Alimentos (edição IV) do Instituto Adolfo Lutz (2008).

Posterior às análises das amostras para o estudo cinético, obteve-se certa quantidade de biomassa que continha o metal pesado em sua estrutura biológica. Do material biossorvente, foram pesados em balança semi-analítica, 10 g do mesmo em um cadinho, com massa igual a 35,23 g, totalizando uma massa total (cadinho + biomassa) igual a 45,23 g. Após isso, o cadinho foi levado até a mufla do laboratório a uma temperatura de 550 °C às 07h30min, onde ficou por quatro horas, ou seja, até às 11h30min.

Após este período, os cadinhos foram retirados da mufla, e a massa conhecida foi pesada novamente, para realização dos cálculos de teor de cinza e umidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Posterior às análises realizadas no IFSC – Jaraguá do Sul (Centro), foi possível obter os resultados que seguiram a metodologia estabelecida, a fim de cumprir os objetivos também já expostos. Os dados serão apresentados e discutidos a seguir.

4.1 Disponibilização das algas como bioissorvente.

Uma vez que as algas marinhas pardas são comumente encontradas em costões rochosos, a obtenção da alga *Sargassum cymosum* transcorreu-se na Praia da Armação, em Florianópolis, local onde o Laboratório de Biologia Celular Vegetal da Universidade Federal de Santa Catarina coleta a espécie desde o ano de 2010, além de ter a presença de cerca de 31 espécies de algas pardas, identificadas pelo Instituto de Pesquisas Jardim Botânico do Rio de Janeiro (JBRJ) em 2010. A escolha da data (26/02/2019) para coleta das algas foi feita a partir da disponibilidade da professora citada, e do coeficiente da maré, já que, caso sua amplitude³ estivesse acima dos 0,4 metros, dificultaria a coleta, pelo fato da alga encontrar-se anexa às formações rochosas submersas na água.

Uma vez no laboratório, as algas passaram por uma lavagem com água corrente para então dar sequência ao processo de triagem, objetivando a remoção de epífitas que estavam associadas às ramificações da estrutura da alga por meio de pinças. Foi observada a presença considerável de algas vermelhas da espécie *Hypnea musciformis* (Figura 10) agregadas entre as *Sargassum cymosum*, entre outras epífitas (Figura 11).

Figura 10: *Hypnea musciformis*.



Fonte: Elaborado pelos autores.

³ Esta medida é obtida através da diferença de altura entre as consecutivas preias-mar e baixas-mar.

Figura 11: Outras epífitas (não identificadas) que estavam aderidas nas estruturas na macroalga.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Ao ser realizado a secagem em estufa, foi possível notar que houve uma diminuição considerável na massa das algas, com redução de até 90%, já que houve evaporação de substâncias voláteis presentes em sua estrutura. Em um dos recipientes levados para secagem havia inicialmente 126,25 g de alga *in natura*, sendo que após esta a massa que se obteve foi de 12,68 g da alga seca, o que demonstra a sentença anterior.

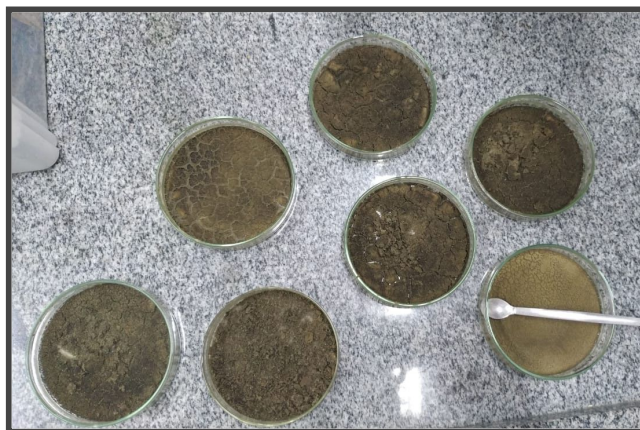
Para que se atingisse melhor eficácia na sorção do metal Cr^{6+} , foi realizada a protonação da biomassa seca, lavagem em meio ácido, com o propósito de eliminar metais leves como sódio (Na), cálcio (Ca), potássio (K) e magnésio (Mg) que poderiam interferir no processo de biossorção, competindo pelos sítios ativos nas estruturas da macroalga.

Figura 12: Biomassa após a protonação e secagem.



Fonte: Elaborada pelos autores

Figura 13: Biomassa disposta em bancada após a última secagem.



Fonte: Elaborada pelos autores

4.2 Biossorção

Como já era previsto na metodologia do presente projeto, o estudo de sorção do Cr^{+6} pela biomassa de alga protonada, foi realizado no equipamento analítico, espectrômetro de absorção atômica (Figura 14) no dia 17 de maio de 2019, entre às 08h00min e 14h00min. Para que todos os dados obtidos fossem possíveis, foi realizado previamente o planejamento da curva de calibração do Cr^{+6} , o qual foi analisado no equipamento no mesmo dia, às 11h40min.

Figura 14: Equipamento analítico - Espectrômetro de Absorção Atômica.



Fonte: Elaborada pelos autores.

O planejamento da curva de calibração do elemento metálico transcorreu-se mediante informações disponibilizadas no próprio software do equipamento (WinLab32). Uma vez que objetivava-se adquirir uma curva com o melhor R^2 possível, ou seja, mais próximo de 1,

priorizou-se a concentração mínima ($0,078 \text{ mg.L}^{-1}$), máxima ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$) e de checagem ($4,0 \text{ mg.L}^{-1}$), expostas na tabela de recomendações do programa. Desta forma, utilizou-se o padrão de 1.000 ppm ou mg.L^{-1} de Cr e, a partir deste, com cálculos de diluição, foram preparados 8 padrões com concentrações distintas, cada qual em um tubo Falcon diferente. Para a transferência dos volumes, utilizou-se duas pipetas volumétricas com ponteiros específicas, onde uma foi empregada para concentrações entre $1 - 10 \mu\text{L}$ e a outra, para concentrações entre $10 - 100 \mu\text{L}$. É importante salientar que o volume total no tubo Falcon foi preenchido até a marcação de 50 mL com água ultra pura, pois acreditava-se que esta teria um maior grau de pureza em comparação com a água deionizada. Abaixo, verifica-se na tabela as concentrações, volumes e pipetas utilizadas no preparo da curva.

Tabela 2: Preparo da curva de calibração do Cr.

Padrão de Cr	Concentração (mg.L^{-1} ou ppm)	Volume pipetado (μL)	Pipeta volumétrica utilizada
Padrão 1	0,08	4	1-10 μL
Padrão 2	0,1	5	1-10 μL
Padrão 3	0,5	25	10-100 μL
Padrão 4	1	50	10-100 μL
Padrão 5	2	100	10-100 μL
Padrão 6	3	150	10-100 μL (100+50)
Padrão 7	4	200	10-100 μL (2x100)
Padrão 8	5	250	10-100 μL (2x100 + 50)

Fonte: Elaborada pelos autores.

Posterior ao preparo dos padrões, estes foram passados no equipamento analítico, juntamente com a amostra branca, que, neste caso é identificada apenas com a água ultra pura, gerando os sinais de absorvância observados na Tabela 3 abaixo. O gráfico que relaciona a concentração dos padrões e seus respectivos sinais também pode ser averiguado, na Figura 13.

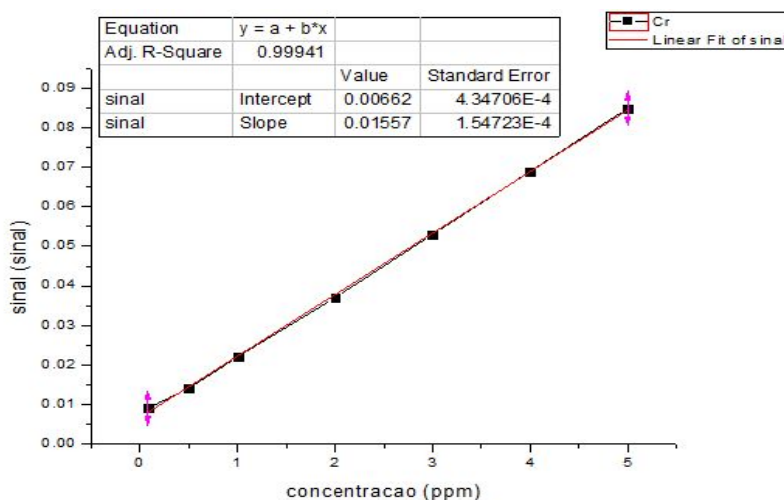
Tabela 3: Sinais de absorvância da curva de calibração do Cr.

Concentração (mg.L^{-1} ou ppm)	Sinal de absorvância
0,08	0,009
0,5	0,014
1	0,022

2	0,037
3	0,053
4	0,069
5	0,085

Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 15: Curva padrão de Cr.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Posterior ao preparo e análise dos padrões da curva, deu-se início ao estudo de sorção do Cr^{+6} . Para isso, utilizou-se as soluções de cromato de potássio (K_2CrO) que foram preparadas e separadas em recipientes distintos, seguindo-se o planejamento experimental proposto na metodologia. Posto que as amostras foram passadas no equipamento analítico individualmente, na Tabela 4 é possível analisar os sinais obtidos. Vale ressaltar que a legenda está organizada de forma a denotar, para cada amostra, primeiramente o tempo em que a biomassa esteve em contato com a solução, seguidas da letra A ou B que identificam as concentrações de 10 mg.L^{-1} e 20 mg.L^{-1} respectivamente, sendo que as amostras que apresentam o número 1 posteriormente, são as duplicatas.

Tabela 4: Estudos de sorção do Cr^{+6} .

Amostra	Sinal analítico (abs)	Concentração (mg.L^{-1})
2A	0,228	14,2184
2A - 1	0,228	14,2184

2B	0,232	14,4753
2B - 1	0, 235	14,6680
4A	0, 230	14,3468
4A - 1	0, 228	14,2184
4B	0, 236	14,7322
4B - 1	0, 231	14,4110
6A	0, 234	14,6037
6A - 1	0, 231	14,4110
6B	0, 244	15,2460
6B - 1	0, 237	14,7964
AT	0,332	20,8979
BT	0,397	25,0726

Fonte: Elaborada pelos autores.

A partir dos resultados expostos acima, é possível constatar a efetivação do fenômeno de bioissorção das algas como material bioissorvente. Cerca de 68% para amostras A, de 2 e 4 horas, e, 69%, para a mesma em 6 horas. Enquanto isso, para amostras B, o percentual é expresso por 58% em 2 e 4 horas, sendo que na amostra de 6 horas, este eleva-se para 60%.

Os valores de concentração encontrados foram dados mediante a substituição dos sinais analíticos obtidos em cada uma das amostras, na equação da reta gerada na curva de calibração, a qual é tida por $y = 0,00662 + 0,01557x$, onde y expressa o sinal analítico (absorbância), x , a concentração, e os coeficientes linear e angular são representados pela letra a e b , respectivamente. Desta forma, fazendo-se a média dos dados de concentração com suas duplicatas, para as amostras A e B em diferentes intervalos de tempo, tem-se:

Tabela 5: Média de concentração das amostras e duplicatas..

Tempo (h)	Concentração da Amostra A (mg.L ⁻¹)	Concentração da Amostra B (mg.L ⁻¹)
2 h	14,2184	14,57165
4 h	14,2826	14,5716
6 h	14,50735	15,021

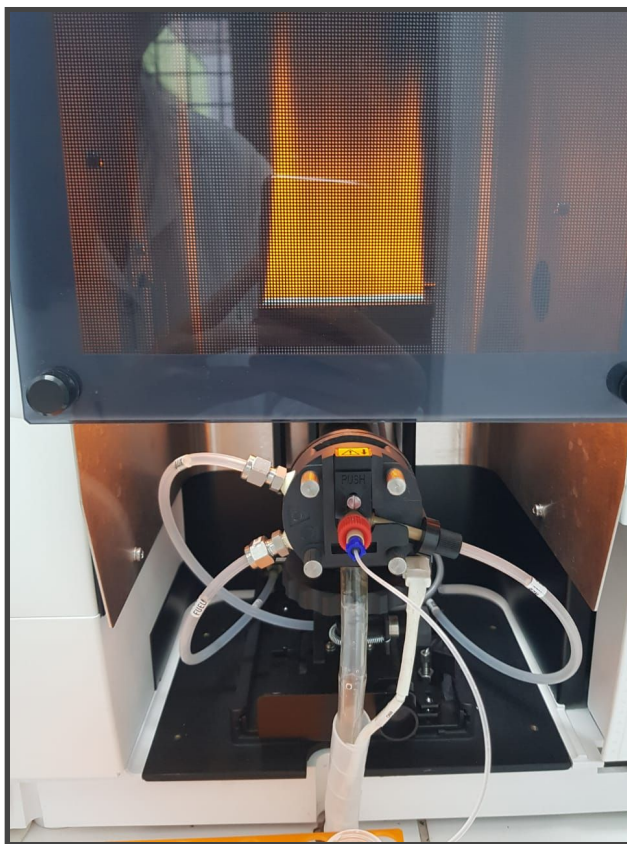
Fonte: Elaborada pelos autores.

Observa-se que os valores de concentração de Cr⁺⁶ para com as duas situações aumentaram mediante transcorrer do tempo, isso significa que a capacidade de absorbância dada pela biomassa decresce gradualmente. A partir desta observação, é possível então apurar

que são nas horas iniciais em que ocorre a maior parte da remoção do metal em solução. Segundo Pina (2011), isto justifica-se devido à grande disponibilidade de sítios ativos livres na biomassa. Portanto, os resultados de absorção tornam-se inferiores uns aos outros porque, à medida que o tempo evolui, estarão disponíveis nas algas apenas os sítios de menor afinidade para a fixação dos íons metálicos.

Observando a tabela acima, nota-se que a quantidade de Cr^{+6} absorvida aumenta conforme observa-se o aumento da concentração inicial deste em solução. Isto, por sua vez, ocorre até um limite de absorção, que é equivalente à capacidade máxima do material biossorvente no processo de remoção, uma vez que todos os centros ativos presentes na superfície destes encontram-se ocupados. Esta constatação pode ser analisada na amostra A, na qual as concentrações do metal atingem equilíbrio em torno de 14 mg.L^{-1} . Por outro lado, na Amostra B é perceptível a variação da concentração das primeiras 4 horas com a de 6 horas. Esta pequena mudança pode estar atrelada à possíveis erros na hora do preparo da amostra para análise no equipamento analítico.

Figura 16: Chama gerada com átomos no estado gasoso do Cr^{+6} .



Fonte: Elaborada pelos autores.

4.3 Estudo cinético

Objetivando-se analisar a velocidade em que transcorreu-se o processo de bioissorção, foram realizadas as análises para o estudo cinético que embasaram-se no planejamento experimental descrito na metodologia do projeto.

Após 3 horas de contato da biomassa com as soluções de K_2CrO_4 de 10 mg.L^{-1} (-) e 20 mg.L^{-1} (+), as amostras preparadas foram analisadas no equipamento analítico nas mesmas condições em que este foi utilizado no estudo de bioissorção. Abaixo, na Tabela 6 e Tabela 7, são apresentados os sinais de absorbância e concentração para cada uma das amostras. Vale recordar que neste caso, cada uma das soluções esteve em contato, separadamente, com duas quantidades de biomassa distintas — 10 (-) e 20 (+) — para que posteriormente fosse observado a velocidade do processo de remoção do elemento metálico que segue-se nas discussões logo abaixo.

Tabela 6: Análise da bioissorção de Cr^{+6} da solução de concentração (-).

Tempo (min)	Sinal analítico (abs)	Concentração (ppm ou mg.L^{-1})
(I) 45 min (7,5 g de alga)	0,465	29,4399
(I) 45 min (15 g de alga)	0,442	27,9627
(II) 90 min (7,5 g de alga)	0,419	26,4855
(II) 90 min (15 g de alga)	0,404	25,5222
(III) 135 min (7,5 g de alga)	0,387	24,4303
(III) 135 min (15 g de alga)	0,372	23,4669
(IV) 180 min (7,5 g de alga)	0,382	24,1092
(IV) 180 min (15 g de alga)	0,369	23,2742

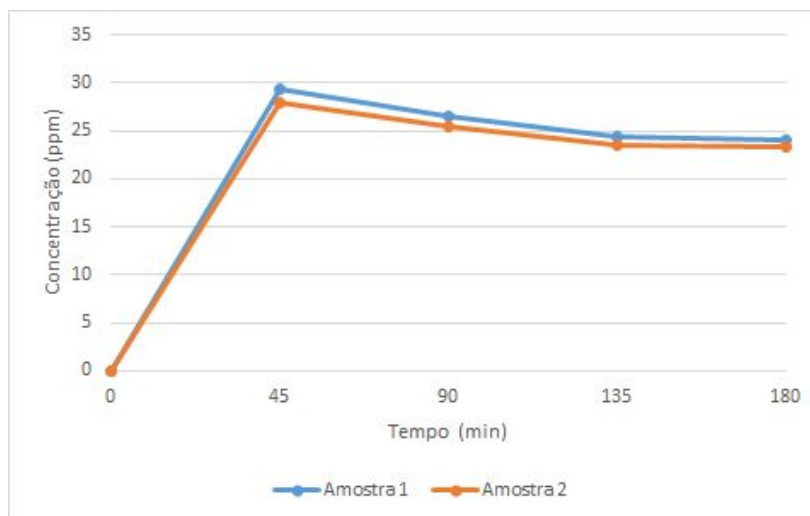
Fonte: Elaborada pelos autores

Visto os resultados obtidos acima, calculou-se então o valor que expressa o percentual de bioissorção do metal nas amostras utilizando a equação da reta já apresentada, os quais são dados por:

- (I) 7,5 g de alga: 92%
- (II) 7,5 g de alga: 82%
- (III) 7,5 g de alga: 76%
- (IV) 7,5 g de alga: 75%
- (I) 15 g de alga: 87%
- (II) 15 g de alga: 80%
- (III) 15 g de alga: 73%
- (IV) 15 g de alga: 72%

Na Figura 17 pode-se observar o gráfico que explicita a bioissorção em função do tempo para as amostras de concentração (-).

Figura 17: Curva de absorvância do Cr^{6+} da solução de concentração (-).



Fonte: Elaborada pelos autores.

Ao analisar os percentuais, constata-se que é no intervalo de tempo mais curto que obtêm-se a maior bioissorção do Cr^{6+} na amostra. Como já havia sido observado e comentado no estudo de bioissorção, à medida que a quantidade de biomassa fica exposta à solução em maior tempo, seus sítios ativos vão ficando carregados, o que acaba por, conseqüentemente, provocar o menor percentual de sorção do metal.

Com os valores obtidos, é possível calcular a velocidade em que ocorre o processo de bioissorção, relacionando a variação da concentração com a variação do tempo. Para isso, é importante salientar que este cálculo é tido em módulo, uma vez que a concentração do elemento metálico vai diminuindo por estar sendo absorvido pela biomassa, o que implicaria, portanto, em um valor de velocidade negativo. Desta forma, tem-se para a concentração de 10 mg.L^{-1} (-) com 7,5g e 15g, do material bioissorvente as respectivas velocidades de $|0,0395 \text{ mg.L}^{-1}/\text{min}|$ e $|0,0347| \text{ mg.L}^{-1}/\text{min}$. As velocidades entre 45 e 90 minutos e, 135 e 180 minutos também podem ser verificadas abaixo.

7,5g da biomassa	15g da biomassa
- Variação entre (I) e (II)	- Variação entre (I) e (II)
$\Delta [\text{Cr}^{6+}] / \Delta t \rightarrow (26,4855 - 29,4399) \text{ mg.L}^{-1}$ / (90 - 45) min = 0,0657 mg.L ⁻¹ /min	$\Delta [\text{Cr}^{6+}] / \Delta t \rightarrow (25,5222 - 27,9627)$ mg.L ⁻¹ / (90 - 45) min = 0,0542 mg.L ⁻¹ /min
- Variação entre (III) e (IV)	- Variação entre (III) e (IV)
$\Delta [\text{Cr}^{6+}] / \Delta t \rightarrow (24,1092 - 24,4303) \text{ mg.L}^{-1}$ / (180 - 135) min = 0.0071 mg.L ⁻¹ /min	$\Delta [\text{Cr}^{6+}] / \Delta t \rightarrow (23,2742 - 23,4669) \text{ mg.L}^{-1}$ / (180 - 135) min = 0.0042 mg.L ⁻¹ /min

De forma semelhante, realizou-se os cálculos de velocidade de sorção das amostras que continham a biomassa com a solução de concentração (+), conforme resultados extraídos da Tabela 7. Neste caso, obteve-se as velocidades para 7,5g e 15g de biomassa respectivamente, | 0,0500 | mg.L⁻¹/min e | 0,0423 | mg.L⁻¹/min.

Abaixo, as velocidades entre os diferentes intervalos de tempo:

7,5g da biomassa	15g da biomassa
- Variação entre (I) e (II)	- Variação entre (I) e (II)
$\Delta [\text{Cr}^{6+}] / \Delta t \rightarrow (27,7701 - 30,7245) \text{ mg.L}^{-1}$ / (90 - 45) min = 0,0657 mg.L ⁻¹ /min	$\Delta [\text{Cr}^{6+}] / \Delta t \rightarrow (26,2286 - 29,5684) \text{ mg.L}^{-1}$ / (90 - 45) min = 0,0742 mg.L ⁻¹ /min
- Variação entre (III) e (IV)	- Variação entre (III) e (IV)
$\Delta [\text{Cr}^{6+}] / \Delta t \rightarrow (23,9807 - 24,4945) \text{ mg.L}^{-1}$ / (180 - 135) min = 0,0114 mg.L ⁻¹ /min	$\Delta [\text{Cr}^{6+}] / \Delta t \rightarrow (23,8523 - 24,1734) \text{ mg.L}^{-1}$ / (180 - 135) min = 0.0071 mg.L ⁻¹ /min

Tabela 7: Análise da biossorção de Cr⁺⁶ nas soluções de concentração (+).

Tempo (min)	Sinal analítico	Concentração (ppm ou mg.L ⁻¹)
(I) 45 min (7,5 g de alga)	0,485	30,7245
(I) 45 min (15 g de alga)	0,467	29,5684
(II) 90 min (7,5 g de alga)	0,439	27,7701

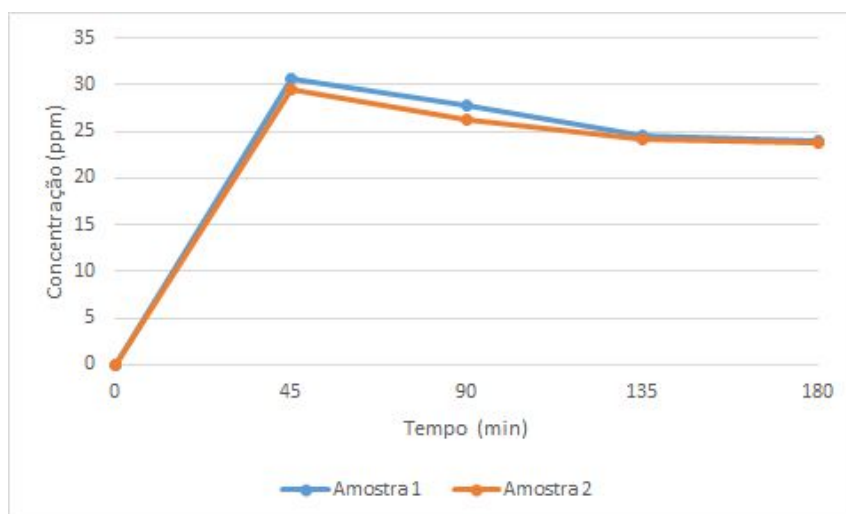
(II) 90 min (15 g de alga)	0,415	26,2286
(III) 135 min (7,5 g de alga)	0,388	24,4945
(III) 135 min (15 g de alga)	0,383	24,1734
(IV) 180 min (7,5 g de alga)	0,380	23,9807
(IV) 180 min (15 g de alga)	0,378	23,8523

Fonte: Elaborada pelos autores.

Da mesma forma, realizou-se também os cálculos para os percentuais de bioissorção das amostras com solução (+):

- (I) 7,5 g de alga: 85%
- (II) 7,5 g de alga: 77%
- (III) 7,5 g de alga: 68%
- (IV) 7,5 g de alga: 66%
- (I) 15 g de alga: 82%
- (II) 15 g de alga: 72%
- (III) 15 g de alga: 67%
- (IV) 15 g de alga: 66%

Figura 18: Curva de absorvância do Cr^{6+} da solução de concentração (+).



Fonte: Elaborada pelos autores.

Levando-se em consideração todos os resultados alcançados, conclui-se, portanto, que inerente à capacidade de bioissorção das algas utilizadas como material bioissorvente nos estudos realizados, esta foi atingida com um valor bastante expressivo quando considera-se os valores de menor intervalo de tempo. Entretanto, vale ressaltar que tanto no estudo de bioissorção, quanto no estudo cinético, após o término das análises, as amostras que

contiveram a biomassa por maior tempo chegaram à percentuais próximos, constatando a observação de que existe um equilíbrio no nível de bioadsorção dos metais.

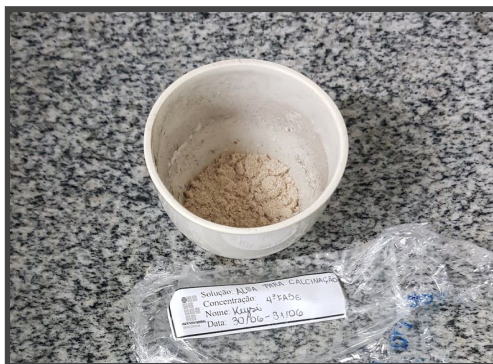
No que diz-se respeito às velocidades reacionais calculadas, pôde-se constatar que, nos dois casos de concentração, os melhores resultados em relação à velocidade de bioadsorção corresponderam à menor quantidade de biomassa utilizada, sendo assim, a de 7,5g.

4.4 Calcinação

Uma vez que já foram apresentadas possíveis alternativas para o descarte correto do material bioadsorvente, optou-se por realizar a calcinação, com o objetivo de averiguar sua aplicabilidade, bem como obter alguns dados como teor de cinzas e teor de umidade, verificando assim, a quantidade obtida do produto posterior ao processo de decomposição da matéria orgânica.

A temperaturas elevadas como a que ficou exposta, todo o material orgânico que continha no cadinho foi decomposto e transformado em gás carbônico (CO_2) e/ou água, obtendo-se assim como produto as cinzas de óxidos fixos não voláteis. Segundo a metodologia Adolfo Lutz, as cinzas deveriam apresentar aspecto de coloração branco ou ligeiramente acinzentado.

Figura 19: Cadinho com cinzas obtidas após calcinação.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Após a calcinação, o cadinho foi levado até à balança analítica, onde foi possível obter uma massa de 35,43 g. Desta forma, o teor de cinzas pode ser expresso por $(100 \times N) / P$,

onde N representa o nº de gramas de cinzas obtidas e P, o nº de gramas da amostra. Sendo assim:

$$(100 \times N) / P \rightarrow 100 \times 0,2\text{g} / 10\text{g} = 2\% \text{ m/m}$$

Com o intuito de conhecer a quantidade de massa seca, seguiu-se também os métodos propostos no material já citado anteriormente, e calculou-se o teor de umidade em duas cápsulas de porcelana.

As cápsulas de porcelanas identificadas como A e B foram pesadas, vazias e úmidas, na balança analítica, e apontaram uma massa de 39,0212 g e 43,2104 g respectivamente. Posterior a isso, foi transferido de um dos cadinhos armazenados no laboratório que continha o material biossorvente após o estudo cinético, cerca de 1,0294 g e 1,0091 g para A e B, totalizando uma massa total (cápsula de porcelana + biomassa) equivalente a 40,0497 g e 44,2189 g, respectivamente. Posto isso, deu-se início ao processo de secagem direta na estufa à 105°C, e, abaixo, é possível averiguar os passos que se seguiram.

- 1ª etapa:

- cápsulas de porcelana foram colocadas na estufa às 08h:00 min e retiradas às 08h:40 min;
- foram transferidas para o dessecador de sílica, onde permaneceram por 15 min;
- posterior ao passo acima comentado, foram pesadas novamente em balança analítica.

$$A \rightarrow 39,3871 \text{ g}$$

$$B \rightarrow 43,5480 \text{ g}$$

- 2ª etapa:

- cápsulas de porcelana foram colocadas na estufa às 09h:00min e retiradas às 09h:30min;
- foram transferidas para o dessecador de sílica, onde permaneceram por 15 min;
- posterior ao passo acima comentado, foram pesadas novamente em balança analítica.

$$A \rightarrow 39,3722 \text{ g}$$

$$B \rightarrow 43,5115 \text{ g}$$

- 3ª etapa:

- cápsulas de porcelana foram colocadas na estufa às 10h:20 min e retiradas às 10h:40 min;
- foram transferidas para o dessecador de sílica, onde permaneceram por 15 min;

- posterior ao passo acima comentado, foram pesadas novamente em balança analítica.

$$A \rightarrow 39,3630 \text{ g}$$

$$B \rightarrow 43,5033 \text{ g}$$

- 4ª etapa:

- cápsulas de porcelana foram colocadas na estufa às 11h:20 min e retiradas às 11h:30 min;

- foram transferidas para o dessecador de sílica, onde permaneceram por 15 min;

- posterior ao passo acima comentado, foram pesadas novamente em balança analítica.

$$A \rightarrow 39,3630 \text{ g}$$

$$B \rightarrow 43,5033 \text{ g}$$

Após a massa das duas cápsulas de porcelana terem estabilizado, foi possível considerá-las para os cálculos posteriores de perda por dessecação. Segundo a metodologia Adolfo Lutz, o teor de umidade pode ser dado por $(100 \times N) / P$, onde N explicita o n° de gramas de umidade (perda de massa em g) e P, n° de gramas da amostra. Desta forma, temos que para A e B:

$$A : (100 \times N) / P \rightarrow 100 \times 39,3630\text{g} / 40,0497\text{g} = 98\%$$

$$B : (100 \times N) / P \rightarrow 100 \times 43,5033\text{g} / 44,2189\text{g} = 98\%$$

Portanto, considerando os procedimentos realizados nestes tópicos, pode-se concluir que as amostras continham cerca de 2% de massa seca e, 98% de massa úmida.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente pesquisa realizou a análise da capacidade de bioadsorção da alga *Sargassum cymosum*, objetivando utilizar esta como bioadsorvente do Cr^{6+} presente em efluentes industriais e/ou laboratoriais.

Através da fundamentação teórica realizada houve a averiguação em literatura a respeito da capacidade de retenção de Cr^{6+} pela biomassa pré-tratada de macroalga, bem como de uma

forma analítica para determinação de sua concentração, corroborando então com nossos objetivos.

Discorreu-se também a respeito de possíveis procedimentos metodológicos que poderiam ser aplicados à biomassa de alga contaminada após a biossorção e estudo cinético, sendo que um destes foi realizado como forma de verificação para sua real viabilidade, e, uma vez que obteve-se um resultado positivo, se comprovou sua eficácia.

Uma das questões hipotetizadas inicialmente pelo projeto da vigente pesquisa, era a de que o uso da macroalga como biossorvente auxiliaria de forma significativa o tratamento do efluente simulado; isto foi possível ser demonstrado através dos resultados obtidos após os estudos de biossorção, bem como estudo cinético, visto que nestes houve a constatação do fenômeno, uma vez que no estudo cinético observou-se a biossorção pela biomassa de cerca de 92% do metal na amostra no menor intervalo de tempo, demonstrando com isso, seu potencial como biossorvente, e, evidenciando assim, sua relevância como um tratamento otimizado e de menores custos para efluentes contaminados com Cr^{6+} .

Quanto à hipótese que trata acerca da quantidade de massa de alga utilizada, discorrendo que esta removeria todo o Cr^{6+} da solução, foi refutada visto que, como citado acima, a biomassa não biossorveu 100% do cromo presente, mesmo tendo uma eficácia expressiva.

A terceira hipótese proposta enunciava que o Cr^{6+} seria biossorvido mais rapidamente nas primeiras 6 horas de contato com a alga, pois inicialmente o projeto visava realizar um estudo de biossorção de 12 horas, de forma a estar seguindo o procedimento metodológico proposto por Eneida Sala Cossich, em sua tese de doutorado, “Biossorção de Cromo(III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp.”, contudo, pela inviabilidade da permanência nos laboratório do Instituto Federal de Santa Catarina - Câmpus Jaraguá do Sul (Centro) durante 12 horas para esses estudos, o tempo fora reduzido, visando atender os horários disponibilizados por este. Desta forma, o estudo de biossorção foi realizado em 6 horas, e observamos, tanto através destes, quanto nos estudos cinéticos que foram realizados em 3 horas, que a alga atingia seu ápice da capacidade de biossorção nos tempo iniciais, demonstrando assim a rapidez do processo. Conclui-se então que esta hipótese foi indeferida, já que o tempo do estudo foi diminuído e a biomassa conseguiu biossorver grande parte do cromo presente, isso em cerca de $\frac{1}{4}$ do tempo proposto inicialmente.

Por fim, devemos ressaltar a relevância desta pesquisa por ser condizente com a realidade contemporânea e com a cultura local, já que além de propor um procedimento menos custoso também pode ser passível de aplicação em um grande número de indústrias têxteis na região de Jaraguá do Sul, que utilizam não somente o cromo em suas tinturarias, como também outros metais pesados, causando problemáticas principalmente de cunho ambiental quando não recebem seu devido tratamento. Outro ponto a destacar, é o fato de que para além da tentativa de reduzir a quantidade do metal pesado de um local, o presente projeto também propôs uma forma alternativa para tratamento dos resíduos gerados que, neste caso era a biomassa que continha o mesmo, verificando ao final sua aplicabilidade e eficácia.

REFERÊNCIAS

BILLERBECK, Tiago Nunes. **REMOÇÃO DE METAIS DE EFLUENTE DE LABORATÓRIOS DE ANÁLISE DE SOLO POR MEIO DA BIODISSORÇÃO COM RESÍDUO DE *Saccharomyces cerevisiae***. 2013. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Meio Ambiente Urbano e Industrial, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013. Disponível em: <<https://www.tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2017/05/remocao-de-metais-biosorcao-com-residuo.pdf>>. Acesso em: 02 abr. 2019.

CHEIS, Daiana. **Os danos que o Cromo Hexavalente pode causar à saúde**. Revista TAE. 04 de dezembro de 2013. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/6928-noticias>>. Acesso em: 08 out. 2018.

COSSICH, Eneida Sala. **BIODISSORÇÃO DE CROMO(III) PELA BIOMASSA DA ALGA MARINHA *SARGASSUM* SP.** 2000. 139 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Sistemas de Processos Químicos e Informática, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/267646>>. Acesso em: 29 set. 2018.

GONÇALO, Débora Aparecida Cunha (2016). **CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE MATERIAIS CERÂMICOS ESPECIAIS TRATADOS TERMICAMENTE PELO MÉTODO DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS**. Disponível em: <<http://mtc-m21b.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/01.03.17.55/doc/Debora%20Aparecida%20Cunha%20Gon%C3%A7alo.pdf>>. Acesso em: 05 de jun. de 2019.

GUEDES, Josiel de Alencar; LIMA, Raquel Franco de Souza; SOUZA, Laécio Cunha de. Metais pesados em água do rio Jundiá - Macaíba/RN. **Revista de Geologia**. Rio Grande do Norte, vol. 18, nº 2, 131-142, 31 de mar. 2005.

Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos** /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea -- São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008 p. 1020

KRUG, Francisco José; NÓBREGA, Joaquim Araújo; OLIVEIRA, Pedro Vitoriano de. **Espectrometria de Absorção Atômica**: Parte 1. Fundamentos e atomização com chama. [São Paulo]: 2004. 39 p. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>>. Acesso em: 18 nov. 2018.

MARINO, Blanca Roig. **Evaluación de las tecnologías de tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con Cromo**. 2006. 14 p. Disponível em: <<https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/3153/54347-1.pdf?sequence=1&isAllowed=y>> Acesso em: 18 nov. 2018.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Portaria n. 2914, de 12 de dezembro de 2011.

MOREIRA, Albina da Silva. **BIOSSORÇÃO UTILIZANDO ALGA MARINHA (SARGASSUM sp.) APLICADA EM MEIO ORGÂNICO**. 2007. 103 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007. Disponível em: <http://www.nupeg.ufrn.br/documentos_finais/teses_de_doutorado/teses/albina.pdf>. Acesso em: 10 out. 2018.

MUNIZ, Daphne Heloisa de Freitas; OLIVEIRA-FILHO, Eduardo Cyrino. **Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente**. Ciências da Saúde, v. 4, n. 1 / 2, p. 83-100, 2006. Disponível em: <<https://www.publicacoesacademicas.uniceub.br/cienciasaude/article/view/24/40>>. Acesso em: 15 out. 2018.

MURALEEDHARAN, T. R., IYENGAR, L., VENKOBACHAR, C. Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery. **Current Science**, n. 61, n. 6, p. 379-385, 1991. Disponível em: <<http://www.currentscience.ac.in/php/toc.php?vol=061&issue=06>>. Acesso em: 29 set. 2018.

OLIVEIRA, Robson Caldas de. **Biossorção de terras-raras por Sargassum sp.: estudos preliminares sobre as interações metal-biomassa e a potencial aplicação do processo para a concentração, recuperação e separação de metais de alto valor agregado em colunas empacotadas**. 2011. 188f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, 2011. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/100743/oliveira_rc_dr_araiq.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 13 set. 2018.

PINA, Frederico Duarte de Souza. **Tratamento de águas contaminadas com crômio(VI) por biossorção em algas marinhas**. Julho de 2011. 51p. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal. Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/61695/1/000149215.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2018.

ROSSINI, Rafael; RODRIGUES, Ranniere; ALVES, Rhaiza. **Reações de precipitação**. 2010. 6 f. Universidade Federal do Tocantins, Araguaína, 2010.

SOUSA, Rafael Arromba de; CAMPOS, Náira da Silva; ORLANDO, Ricardo. **PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE ELEMENTAR**. Juiz de Fora: Departamento de Química UFJF, 2015. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/07/Apostila-PREPARO-DE-AMOSTRAS-Anal%C3%ADtica-Avan%C3%A7ada.pdf>>. Acesso em: 02 maio 2019.

TEDESCO, Cristiane. **REMOÇÃO DE CROMO VI PELA MICROALGA *Spirulina platensis***. 2010. 55 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Engenharia e Arquitetura, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2010. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422013000800011>. Acesso em: 29 set. 2018.

UNESP. **Cromo.** [200?]. Disponível em: <http://www2.fc.unesp.br/lvq/LVQ_tabela/024_cromo.html>. Acesso em: 10 maio 2019.

VIDOTTI, Eliane Cristina; ROLLEMBERG, Maria do Carmo E. **Algas:** da economia nos ambientes aquáticos à bioremediação e à química analítica. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 27, n. 1, p.139-145, fev. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422004000100024>. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422004000100024&script=sci_abstract&tlng=es>. Acesso em: 30 set. 2018. <http://www.splabor.com.br/blog/forno-mufla-2/mufla-de-laboratorio-cuidados-e-precacoes-ao-utilizar/>

ZENEBON, Odair; PASCUET, Neus Sadocco; TIGLEA, Paulo. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos.** 4. ed. São Paulo: Instituto Adolf Lutz, 2008. 1000 p. Disponível em: <http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_3_19/analisedealimentosial_2008.pdf>. Acesso em: 05 jun. 2019.