

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

IGOR GERALDO FIUZA COSTA

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA HÍBRIDO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E ALGA
***Chlorella vulgaris* IMOBILIZADOS EM FIBRA OCA DE ALUMINA PARA A**
REDUÇÃO DE CROMO(VI) POR FOTOCATÁLISE

UBERLÂNDIA– MG

2018

IGOR GERALDO FIUZA COSTA

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA HÍBRIDO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E ALGA
Chlorella vulgaris IMOBILIZADOS EM FIBRA OCA DE ALUMINA PARA A
REDUÇÃO DE CROMO(VI) POR FOTOCATÁLISE**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à qualificação para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientadoras: Prof^a. Dr^a. Miria Hespanhol Miranda Reis
Prof^a. Dr^a. Fabiana Regina Xavier Batista

UBERLÂNDIA - MG

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

C837d
2018 Costa, Igor Geraldo Fiuza, 1992-
Desenvolvimento de sistema híbrido de dióxido de titânio e alga *chlorella vulgaris* imobilizados em fibra oca de alumina para a redução de cromo(VI) por fotocatalise [recurso eletrônico] / Igor Geraldo Fiuza Costa. - 2018.

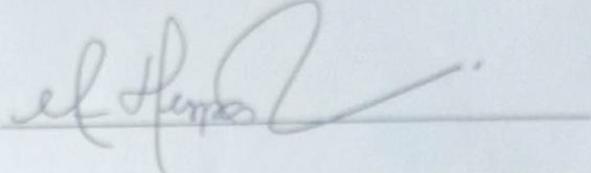
Orientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis.
Coorientadora: Fabiana Regina Xavier Batista.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.6017>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Reis, Miria Hespanhol Miranda, 1978-, (Orient.). II. Batista, Fabiana Regina Xavier, 1976-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

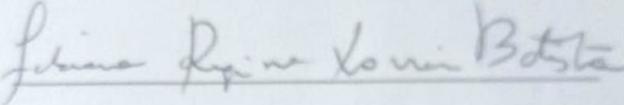
CDU: 66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 12 DE JULHO DE 2018.

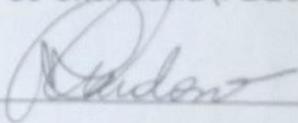
BANCA EXAMINADORA



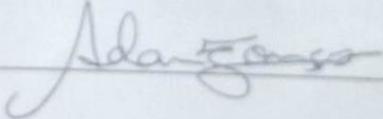
Profa. Dr^a. Miria Hespagnol Miranda Reis
Orientadora (FEQUI/UFU)



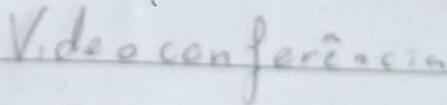
Profa. Dr^a. Fabiana Regina Xavier Batista
Co-Orientadora (FEQUI/UFU)



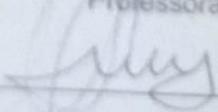
Profa. Dr^a Vicelma Luiz Cardoso
Professora (FEQUI/UFU)



Prof. Adamo Ferreira Gomes
Professor (INFIS/UFU)



Profa. Célia Regina Granhen Tavares
Professora (DEQ/UEM)



Profa. Maria Inês Martins
Professora (DEQ/UFTM)

*Dedico esta dissertação aos meus amigos.
Minha eterna gratidão por me aguentarem
e por tudo que fizeram por mim.*

“Algo só é impossível até que alguém duvide e prove o contrário”

Albert Einstein

Agradecimentos

Aos meus pais Mauricio e Elianamar pela preocupação e cuidado, mesmo quando longe.

À minha irmã Amanda pela paciência e apoio incondicional.

Às minhas orientadoras Prof^a. Dr^a. Miria Hespanhol Miranda Reis e Prof^a. Dr^a Fabiana Regina Xavier Batista por terem me acolhido, pela paciência (principalmente), pela atenção, pelo conhecimento compartilhado e pelos puxões de orelha quando se faziam necessários.

À toda minha família, em especial à minha prima Gleice e minha tia Geusa por terem me recebido em Uberlândia.

Aos professores do NUCBIO da Faculdade de Engenharia Química da UFU, em especial às Prof^a. Dr^a. Miriam Maria de Resende e Prof^a. Dr^a. Vicelma Luiz Cardoso pelas conversas rápidas, mas que me ajudaram muito.

Aos meus amigos Carol e Paloma pela amizade e parceria desde Belo Horizonte e Viçosa.

À Amanda Rodrigues, pelo apoio com os experimentos.

Aos colegas de laboratório pelo companheirismo e pelas experiências trocadas, em especial ao Grupo de Processos de Separação por Membranas.

Ao Franz Berbet, Marlon Bindes, à Natália Terra e à Tamires Almeida pelo apoio e aprendizado em todas as etapas desse trabalho.

A todos os professores e funcionários da FEQUI/UFU e da UFV por tudo que contribuíram em minha trajetória desde a graduação, especialmente pela oportunidade a mim concedida de fazer parte de um Programa de Pós-graduação em Engenharia Química de tão alta qualidade.

À UFU, à CAPES, à FAPEMIG e ao CNPq pela estrutura e aporte financeiro.

Aos grupos Engenharia Integrada e Bolsistas CAPES pelos momentos de descontração.

Aos meus amigos, colegas e todos aqueles que, de alguma forma, colaboraram para esta vitória.

Sumário

Lista de Figuras.....	iv
Lista de Tabelas	vii
Resumo	viii
Abstract.....	ix
Capítulo 1	1
Introdução e objetivos	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Objetivos.....	2
Capítulo 2	4
Revisão Bibliográfica	4
2.1 Metais pesados	4
2.2 O cromo	5
2.3 Impactos do cromo	5
2.4 Tratamentos usuais de efluentes contaminados com cromo	7
2.5 Tecnologias alternativas	9
2.5.1 Bioissorção.....	9
2.5.1.1 Modelos cinéticos de bioissorção.....	10
2.5.1.2. Modelos de equilíbrio de Bioissorção.....	12
2.5.2 Fotocatálise	13
2.6 Membranas.....	15
2.7 Estado da arte dos processos de fotoredução de Cr(VI) com TiO ₂ e algas	18
Capítulo 3	22

Materiais e métodos	22
3.1 Matéria-Prima	22
3.2 Caracterizações.....	23
3.2.1 Caracterização do dióxido de titânio.....	23
3.2.2 Caracterização do cultivo celular algal	24
3.2.2.1 Análises na caracterização do cultivo celular algal	25
3.2.3 Caracterização da lâmpada de tungstênio	25
3.3 Condições iniciais para os ensaios de sorção e de fotocatalise	25
3.4 Ensaios de sorção	26
3.5 Fabricação da fibra com TiO ₂ e alga.....	27
3.6 Ensaios de fotocatalise	30
3.6.1 Fotocatalise somente com TiO ₂	31
3.6.2 Fotocatalise com TiO ₂ e TiO ₂ imobilizado na fibra	31
3.6.3 Fotocatalise com alga <i>C. vulgaris</i> e TiO ₂	31
3.6.4 Fotocatalise com alga <i>C. vulgaris</i> livre e alga e TiO ₂ imobilizado na fibra	32
3.6.5 Reuso das fibras com TiO ₂ e com TiO ₂ e alga na fotocatalise	32
3.7 Análises estatísticas	32
Capítulo 4.....	33
Resultados e discussão.....	33
4.1 Caracterizações.....	33
4.1.1 Caracterização do dióxido de titânio.....	33
4.1.2 Caracterização da alga.....	35
4.1.3 Especificação da lâmpada.....	37
4.2 Adsorção e bioadsorção	37
4.2.1 Adsorção	37

4.3.2 Biossorção.....	42
4.3 Fabricação da fibra com TiO ₂ e alga.....	46
4.3.1 Caracterização das fibras oca de alumina.....	46
4.3.2 Caracterização das fibras oca de alumina com TiO ₂ e alga impregnados	48
4.4 Fotocatálise	50
4.4.1 Fotocatálise somente com TiO ₂	50
4.4.2 Fotocatálise com a microalga <i>C. vulgaris</i>	52
4.4.3 Reuso das fibras no processo de fotocatálise com a microalga <i>C. vulgaris</i>	57
Capítulo 5	59
Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	59
Referências.....	61
Anexos.....	74
Anexo A – Curva de calibração para determinação de densidade celular	74
Anexo B – Curva de calibração para determinação da concentração de fósforo	74
Anexo C – Curva de calibração para determinação da concentração de proteína total	75
Anexo D – Curva de calibração para determinação de cromo (VI).....	75

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Disposição geométrica das estruturas cristalinas do TiO ₂ (Shang-Di e Ching, 1995)	14
Figura 2.2 – Mecanismo de fotoativação do catalisador (adaptado de Suri et al. (2013)).....	15
Figura 2.3 – Classificação das membranas de acordo com a morfologia. (Baseada em (Scott (1995); Habert et al. (2006); Lalia et al. (2013); Starov (2017))	16
Figura 2.4 – Materiais usualmente empregados na produção de membranas. (Baseada em (Strathmann (1981); Scott (1995); Habert et al. (2006); Beltsios et al. (2008))	16
Figura 3.1 – Esquema das etapas desenvolvidas neste trabalho	22
Figura 3.2 – Reator dos experimentos de sorção	26
Figura 3.3 – Esquema da incorporação de TiO ₂ e alga na fibra oca de alumina ..	28
Figura 3.4 – Esquema da incorporação de TiO ₂ na fibra de alumina	29
Figura 3.5 – Esquema da incorporação da alga <i>C. vulgaris</i> na fibra de alumina com TiO ₂ incorporado	30
Figura 3.6 – Reator da fotocatalise de Cr(VI) pelo TiO ₂	30
Figura 3.7 – Reator de fotocatalise de Cr(VI) pela fibra com TiO ₂ incorporado (a) e fibra no reator (b)	31
Figura 4.1 – Cristalografia do pó de TiO ₂	33
Figura 4.2 – Comparação dos dados obtidos pelo DRX com o banco de dados do <i>software Search-Match</i>	34
Figura 4.3 – Fotomicrografia de MEV do pó de TiO ₂	34
Figura 4.4 – EDS do pó de TiO ₂ (a) com análise de presença de titânio (b)	35
Figura 4.5 – Curva de crescimento da <i>C. vulgaris</i> em meio BBM sob fotoperíodo 12:12 a 22°C sem agitação	35
Figura 4.6 – Microscopia ótica (a) e micrografia eletrônica (b) da <i>C. vulgaris</i>	36

Figura 4.7 – Perfil de densidade luminosa da lâmpada de tungstênio	37
Figura 4.8 – Isoterma de adsorção de Cr(VI) pelo TiO ₂	38
Figura 4.9 – Ajuste dos modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b) para a isoterma de adsorção de Cr(VI) pelo TiO ₂	38
Figura 4.10 – Determinação do fator de separação de Hall em diferentes concentrações iniciais de Cr(VI) para o processo de adsorção	39
Figura 4.11 – Cinética de adsorção de Cr(VI) pelo TiO ₂	40
Figura 4.12 – Ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b), Elovich (c), Bangham(d)e difusão intrapartícula (e) para a adsorção de Cr(VI) pelo TiO ₂	41
Figura 4.13 – Isoterma de biossorção do Cr(VI) pela <i>C. vulgaris</i>	42
Figura 4.14 – Ajuste dos modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b) para a isoterma de biossorção de Cr(VI) pela <i>C. vulgaris</i>	43
Figura 4.15 – Determinação do fator de separação de Hall em diferentes concentrações iniciais de Cr(VI) para o processo de biossorção	44
Figura 4.16 – Cinética de biossorção de Cr(VI) pela <i>C. vulgaris</i>	44
Figura 4.17 – Ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b), Elovich (c), Bangham(d)e difusão intrapartícula (e) para a adsorção de Cr(VI) pela <i>C. vulgaris</i>	45
Figura 4.18 – Micrografias das fibras ocas de alumina: (a) visão geral, (b) seção transversal, (c) seção transversal com superfície interna, (d) superfície externa .	46
Figura 4.19 – Imagem eletrônica dos elementos presentes na fibra pós incorporação de TiO ₂ , onde vermelho (O), azul (Al) e verde (Ti)	48
Figura 4.20 – Imagem eletrônica dos elementos presentes na fibra pós incorporação de TiO ₂ , onde vermelho (O), azul (Al) e verde (Ti)	49
Figura 4.21 – Micrografias obtidas com o MEV da superfície da fibra com alga incorporada com magnitudes de (a) 100 e (b) 500 vezes	49
Figura 4.22 – Fotoredução de Cr(VI) em diferentes sistemas com o TiO ₂	50
Figura 4.23 – Fotoredução de Cr(VI) com o TiO ₂ em pó e na fibra	52
Figura 4.24 – Fotoredução de Cr(VI) em diferentes sistemas com alga <i>C. vulgaris</i>	53
Figura 4.25 – Densidade celular da <i>C. vulgaris</i> durante a fotocatalise em	

diversos sistemas	55
Figura 4.26 – Taxa de aumento da densidade celular da <i>C. vulgaris</i> durante fotocatalise para sistemas somente com alga	55
Figura 4.27 – Fotoredução de Cr(VI) nos sistemas de TiO ₂ e alga livres, TiO ₂ e TiO ₂ com alga imobilizados na fibra cerâmica.....	56
Figura 4.28 – Esquema da fotoredução de Cr(VI) pela fibra com TiO ₂ e alga	57
Figura 4.29 – Reuso das fibras para a fotoredução de Cr(VI) em ciclos de 12h com concentração inicial de 10 mg. L ⁻¹ Cr(VI) e pH 2	58
Figura A.1 – Curva de calibração para a densidade celular de <i>C. vulgaris</i> a 760 nm	74
Figura A.2 – Curva de calibração para a concentração de fósforo a 420 nm	74
Figura A.3 – Curva de calibração para a concentração de proteína a 760 nm	75
Figura A.4 – Curva de calibração para a concentração de Cr(VI) a 540 nm	75

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Principais poluentes de despejos industriais	4
Tabela 2.2 – Limites especificados para cromo total, Cr(III) e Cr(VI) segundo algumas legislações	6
Tabela 2.3 – Comparação da densidade de empacotamento dos diferentes tipos de módulos	18
Tabela 3.1 – Preparação e composição do meio BBM modificado (STEIN, 1973)	24
Tabela 4.1 – Variação de componentes no crescimento de <i>C. vulgaris</i>	36
Tabela 4.2 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cr(VI) pelo TiO ₂	39
Tabela 4.3 – Parâmetros dos modelos cinéticos para a adsorção de Cr(VI) pelo TiO ₂	40
Tabela 4.4 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cr(VI) pelo TiO ₂	43
Tabela 4.5 – Parâmetros dos modelos cinéticos para a adsorção de Cr(VI) pela <i>C. vulgaris</i>	46
Tabela 4.6 – Taxa de fotoredução de Cr(VI) em sistemas com TiO ₂ em diferentes tempos	51
Tabela 4.7 – Taxa de fotoredução de Cr(VI) em sistemas com alga em diferentes	54

Resumo

Devido ao crescimento populacional, têm-se aumentado a síntese de produtos e, conseqüentemente, a geração de efluentes com materiais tóxicos. Dentre eles, destaca-se o cromo. Em seu estado de oxidação 6+, o cromo (Cr) é tóxico e carcinogênico. Os tratamentos tradicionais de cromo demandam uma alta carga química, sendo oportuno o estudo de processos alternativos. Assim, os processos de sorção e de fotocatalise têm ganhado destaque na área científica devido ao aspecto mais sustentável e de bom rendimento. Nessa perspectiva, este trabalho teve como objetivo desenvolver um sistema híbrido de dióxido de titânio (TiO₂) e alga verde *Chlorella vulgaris* imobilizados em fibra oca de alumina com distribuição de poros assimétrica para a redução de cromo hexavalente (Cr(VI)) por fotocatalise. Inicialmente, o TiO₂ foi caracterizado por DRX, MEV e EDS. A alga foi caracterizada em relação ao seu crescimento celular, e a lâmpada do sistema fotofementativo em relação ao seu espectro luminoso. A isoterma e a cinética da sorção do Cr(VI) em titânio e alga foram estudadas. Posteriormente, os sistemas da fibra com dióxido de titânio e alga foram desenvolvidos e avaliados na fotocatalise do Cr(VI). Por fim, a fotoredução do Cr(VI) foi realizada em diversas condições, alterando-se o pH (2 e 7), o meio (água e meio Bold Basal modificado-BBM) e o agente de fotocatalise (TiO₂, TiO₂ incorporado na fibra, alga, e alga e TiO₂). Assim, foi possível verificar que o pó de TiO₂ utilizado está predominante na forma cristalina anatase, que a alga *C. vulgaris* não apresenta uma fase *lag* significativa e que a lâmpada de tungstênio utilizada apresenta um espectro luminoso adequado para o processo de fotocatalise. Em relação aos processos de sorção do Cr(VI), foi verificado que ambos são favoráveis. A adsorção de Cr(VI) pelo TiO₂ foi melhor representada pelo modelo de Freundlich e sua cinética pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Já a biossorção de Cr(VI) pela alga foi melhor representada pelo modelo de Langmuir e sua cinética não apresentou um modelo específico. Nas condições avaliadas, a máxima sorção do Cr(VI) no TiO₂ e na alga foi de 2,87±0,09 mg Cr(VI)/g TiO₂ e 15,933±0,09 mg Cr(VI)/g alga. A partir da metodologia escolhida para a imobilização do TiO₂, foi possível obter o material distribuído nos filamentos da fibra. A metodologia escolhida para a imobilização da alga na fibra também foi satisfatória, obtendo-se uma distribuição de alga pela superfície da fibra sem se desprender em solução. Em relação aos ensaios de fotocatalise com o pó de TiO₂, foi verificado que o pH 2 foi favorável ao processo, enquanto o meio BBM, apesar de não ter um efeito regular, também foi favorável. Para uma concentração inicial de 10 mg/L de Cr(VI) e dosagem de 1g/L de TiO₂, a fibra com o titânio resultou em um rendimento de cerca de 95% de redução de cromo(VI) em pH 2 e água em 3 dias sob iluminação, enquanto o titânio puro reduziu cerca de 90%. Em relação aos ensaios com a alga, foi possível verificar que, novamente, o pH 2 foi favorável ao processo de fotoredução, porém desfavorável em relação ao crescimento da alga. Além disso, foi possível verificar o efeito anti-algal do dióxido de titânio, que também prejudicou o processo de fotocatalise. A fibra com TiO₂ e alga obteve um rendimento de cerca de 100% de redução de cromo em pH 2 e água após 16 h de processo. Por fim, após 5 ciclos de reuso de 12h cada, a fibra com TiO₂ e alga teve sua eficiência reduzida em 9%, mostrando-se viável para o processo de fotocatalise de Cr(VI). Assim, o sistema híbrido formado por TiO₂ imobilizado nos filamentos da fibra oca de alumina com a alga *C. vulgaris* na superfície externa desta fibra mostrou-se favorável para redução do Cr(VI).

Palavras chave: cromo, sorção, fotocatalise, dióxido de titânio, microalga, *Chlorella vulgaris*, fibra oca, alumina.

Abstract

Due to the population growth, the manufacture of products has been increased and, consequently, the generation of effluents with toxic materials. Among them, the chrome stands out. At its 6+ oxidation state, chromium (Cr) is toxic and carcinogenic. Traditional chrome treatments demand a high chemical load, being important the proposal of alternative processes. Thus, sorption and photocatalysis processes have gained prominence in the scientific area due to their more sustainable aspect and good yield. In this perspective, here we propose the development of a hybrid system of titanium dioxide (TiO₂) and the green alga *Chlorella vulgaris* immobilized on asymmetric alumina hollow fibers for the reduction of hexavalent chromium (Cr(VI)) by photocatalysis. Initially, the titanium dioxide powder was characterized by XRD, SEM and EDS, the alga was characterized by its cell growth, and the lamp used in the photo-fermentation system was characterized by its luminous spectrum. Isotherm and kinetic studies of Cr(VI) sorption in titanium and in alga were carried out. Subsequently, the fiber systems with titanium dioxide and alga were developed. Finally, the photoreduction of Cr(VI) was carried out under different conditions, altering the pH (2 and 7), the medium (water and Modified Basal Bold medium-BBM) and the photocatalyst agent (TiO₂, TiO₂ incorporated in the fiber, seaweed, seaweed and TiO₂). Thus, it was possible to verify that the used TiO₂ powder is predominantly in the crystalline anatase form, that the *C. vulgaris* does not present a significant lag phase and that the tungsten lamp used presents a suitable luminous spectrum for the photocatalysis process. In relation to Cr(VI) sorption processes, both were found to be favorable. The adsorption of Cr(VI) by TiO₂ was better represented by the Freundlich model and its kinetics by the pseudo-second order model. The Cr(VI) biosorption by the alga was better represented by the Langmuir model and its kinetics did not present a specific model. At the evaluated conditions, the maximum sorption of Cr(VI) in TiO₂ and in the alga was of 2,87±0,09 mg Cr(VI)/g TiO₂ e 15,933±0,09 mg Cr(VI)/g alga. The applied methodology enabled the immobilization of TiO₂ and alga in the fiber microvoids and in the fiber outer surface, respectively. Related to the photocatalysis tests with the TiO₂ powder, it was verified that the pH 2 was favorable to the process, while the BBM medium, although not presenting a regular effect, was also favorable. For an initial concentration of 10 mg/L Cr(VI) and a dosage of 1g/L of TiO₂, the systems with TiO₂ immobilized in the fiber yielded about 95% reduction of Cr(VI) at pH 2 and water for 3 days under illumination, while pure TiO₂ reduced about 90%. In relation to the tests with the alga it was possible to verify that, again, pH 2 was favorable to the photoreduction process, but unfavorable in relation to alga growth. In addition, it was possible to verify the anti-algal effect of titanium dioxide, which also impaired the photocatalysis process. Fiber with TiO₂ and alga yielded a yield of about 100% Cr(VI) reduction at pH 2 and in water medium after 16 h of process. Finally, after 5 cycles of reuse, the fiber with TiO₂ and alga kept its efficiency reduced by 9%, proving to be viable for the Cr(VI) photocatalysis process. Thus, the development of a hybrid system composed by TiO₂ immobilized in the alumina hollow fiber microvoids with the alga *C. vulgaris* immobilized in the fiber outer surface showed to be a suitable alternative for Cr(VI) reduction.

Key words: chromium, sorption, photocatalysis, titanium dioxide, microalga, *Chlorella vulgaris*, hollow fiber, alumina.

Capítulo 1

Introdução e objetivos

1.1 Introdução

As ações antrópicas têm afetado o meio ambiente, seja melhorando ou prejudicando. De forma negativa, cada vez mais, tem-se poluído o meio ambiente, isto é, tem-se gerado ações de degradação das condições ambientais de seres vivos. Tal problema está diretamente associado ao crescimento populacional, ao aumento do consumo e, conseqüente, geração de efluentes.

O gerenciamento adequado e o tratamento de efluentes industriais tóxicos são de grande importância, a fim de se evitar impactos ambientais negativos. Assim, as indústrias estão em busca de alternativas que atendam às questões ambientais. Apesar da preocupação, há uma geração de custos com os processos de tratamento de efluentes que podem ser minimizados. Logo, processos que sejam econômicos e sustentáveis são de grande interesse.

Os metais pesados estão entre os poluentes que apresentam grande preocupação ambiental devido ao volume de efluente gerado, à natureza tóxica e à escassez de água, já que a concentração de metais pesados é um dos fatores que regulam indiretamente o reuso de efluentes líquidos tratados. Nas indústrias de galvanoplastia e têxtil, destaca-se o cromo.

Raramente, o cromo (Cr) é encontrado em água naturais, estando normalmente presente como um contaminante de águas expostas à poluição de efluentes de curtumes, de indústrias de cromatos e de circulação de águas, onde é usado para controle de corrosão, dentre outros processos (ARAÚJO, 2006; IRIKURA et al., 2018). O cromo pode ser encontrado nos estados de +2 a +6, sendo que o estado mais tóxico do cromo é o 6+ devido a sua alta mobilidade e solubilidade (ABREU, 2006).

Dentre os principais processos de tratamentos utilizados, têm-se os físico-químicos e biológicos. As indústrias têxteis tratam seus efluentes empregando a tecnologia de lodos ativados, sendo necessária a aplicação de tratamentos

adicionais para a redução da cor. Já as indústrias de galvanoplastia trabalham com métodos que envolvem a redução química de Cr(VI) a Cr(III), seguida de neutralização e precipitação. No entanto, são processos que requerem alta carga química ou geram um novo dejetos a ser tratado. (ARAÚJO, 2006; IRIKURA et al., 2018).

Dentre os processos em fase de pesquisa para o tratamento de efluentes, os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm atraindo grande interesse devido, principalmente, ao baixo custo e à sustentabilidade a longo prazo. (SURI et al., 2013). A fotocatalise heterogênea tem sido estudada, principalmente envolvendo o dióxido de titânio (PENG et al., 2012; XU et al., 2015, WANG et al., 2016; ACHARYA et al., 2018) e microalgas (SIBI, 2016; LIU et al., 2016; SUZUKI et al., 2017; ARDILA et al., 2017) como fotocatalisadores.

Contudo, é de interesse imobilizar os fotocatalisadores a fim de se possibilitar o seu reuso e reduzir custos com a sua recuperação (WANG et al., 2017, GARCIA-GARCIA e LI, 2013). Logo, as membranas são uma possível alternativa para tal questão. Dentre os diversos tipos de membranas, têm-se destaque as membranas cerâmicas do tipo fibra oca. Isso se deve ao material cerâmico que apresenta maior resistência em meios mais quimicamente agressivos, e a sua geometria que apresenta uma alta densidade de empacotamento. Ainda, as fibras ocas cerâmicas podem ser fabricadas pelo método de inversão de fases seguido de sinterização que confere a membrana uma distribuição de poros assimétrica (TERRA et al., 2016; TERRA et al., 2017; LEE et al., 2016). Nesta assimetria, tem-se uma região externa esponjosa ideal para deposição de camadas de compostos de interesse e uma região interna filamentosa onde pode-se depositar compostos de interesse no interior dos filamentos.

1.2 Objetivos

Este trabalho teve como objetivo geral desenvolver um sistema híbrido composto por TiO₂ e alga *C. vulgaris* imobilizados em fibra oca assimétrica de alumina para a redução de cromo(VI) por fotocatalise. E, como objetivos específicos, tem-se:

- Verificar as isotermas e cinética de sorção de Cr(VI) em TiO₂ e em alga;
- Avaliar a influência do tempo de processo, pH e meio (água e BBM) na fotocatalise do Cr(VI) para Cr(III) com TiO₂ e alga;
- Verificar o crescimento celular da alga durante o processo de fotocatalise;
- Propor uma metodologia para imobilização de TiO₂ e alga em fibra oca de alumina;
- Aplicar o sistema com TiO₂ somente e com TiO₂ e alga imobilizados na fibra de alumina para fotoredução de Cr(VI);
- Avaliar o reuso das fibras com TiO₂ somente e com TiO₂ e alga para a fotoredução de Cr(VI).

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Este capítulo é constituído pela revisão bibliográfica que dá fundamentação a esse trabalho. Nas seções a seguir serão expostas informações sobre o cromo, os métodos de tratamento usuais, adsorção e biossorção, fotocatalise e membranas.

2.1 Metais pesados

Os metais pesados são elementos que possuem número atômico superior a 20 ou peso específico maior que 5 g cm^{-3} . Eles estão presentes em diversos meios, sendo utilizados industrialmente por diversos segmentos. Apesar de essenciais para a fisiologia de plantas e animais, grande parte dos metais pesados são poluentes, visto que não são biodegradáveis e tendem a se acumular em organismos vivos, gerando doenças (BAILEY et al., 1999).

Os metais pesados compreendem cerca de 65 elementos metálicos. Dentre os mais frequentes estão Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Ni, Cd e Hg, e elementos radioativos como U (GONÇALVES JR et al., 1999). A Tabela 2.1 apresenta a origem de despejo com a presença de alguns metais. O problema específico associado com metais pesados no ambiente é o seu acúmulo na cadeia alimentar e sua persistência na natureza.

Tabela 2.1 – Principais poluentes de despejos industriais

POLUENTES	ORIGEM DOS DESPEJOS
Cromo (hexavalente)	Decapagem de metais, galvanização, curtumes, tintas, explosivos, papéis, águas de refrigeração, mordente, tinturaria em indústrias têxteis, fotografia e cerâmica
Cobre (cloreto)	Galvanoplastia do alumínio, tintas indelévels
Cobre (nitrato)	Tinturas têxteis, impressões fotográficas, inseticidas
Cobre (sulfatos)	Curtimento, tintura, galvanoplastia
Mercúrio (cloreto)	Fabricação de monômeros
Mercúrio (nitrato)	Explosivos
Níquel (cloreto)	Galvanoplastia e tinta invisível
Níquel (sulfato amoniacal)	Banhos de galvanoplastia
Níquel (nitrato)	Galvanização
Zinco	Galvanização
Zinco (cloreto)	Fábrica de papel, tintas

Fonte: adaptado de Braille e Cavalcanti (1993).

Dentre os metais pesados, o cromo apresenta um interesse de estudo devido à sua ação tóxica sobre os sistemas biológicos e à sua ampla aplicação industrial, conforme observado na tabela 2.1.

2.2 O cromo

O cromo, em seu estado puro à temperatura ambiente, é um metal cinza, muito resistente à corrosão (SILVA, 1998). O elemento foi descoberto por Nicolas Louis Vauquelin em 1797 na Sibéria e isolado em 1798 (ROCHA, 1983). Sua descoberta partiu de um minério de coloração avermelhada, crocoita, contendo cromato de chumbo ($PbCrO_4$). É o sétimo metal mais abundante no planeta. Seu nome tem origem no grego (*chroma* = cor), visto que, devido ao estado de oxidação variável, seus compostos apresentam cores intensas e distintas (ROCHA, 1983). O cromo tem variação de oxidação de +2 a +6, sendo as formas trivalente e hexavalente as mais estáveis (VAZ, 2007).

Na natureza, o cromo pode ser encontrado tanto na água, no solo e no ar. Em sistemas aquosos, ele tem origem de fontes naturais, como constituintes de rochas que se dissolvem, estando presente nas formas tri e hexavalente. No solo, o cromo está presente na forma de $Cr(OH)_3$ insolúvel ou Cr(III) adsorvido nos componentes do solo. O cromo é, principalmente, encontrado no minério cromita ($FeO.Cr_2O_3$). Em suspensão no ar, a presença de cromo se deve cerca de 60 a 70% à ação do homem (KOTAS e STASICKA, 2000). Por fim, nos materiais biológicos encontra-se principalmente na forma trivalente aparecendo também na forma bivalente, que é muito mais instável (SILVA, 1998).

2.3 Impactos do cromo

O cromo(VI), encontrado, principalmente, na forma de cromatos e dicromatos, possui propriedades carcinogênicas ao ser humano. A fumaça contendo tal elemento pode causar doenças respiratórias. O contato da pele pode causar dermatite alérgica, e cicatrizes. Há também a possibilidade de afetar o sistema

imunológico de seres humanos (ABREU, 2006). Existem legislações que estabelecem os limites máximos de cromo em diversos meios, conforme Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Limites especificados para cromo total, Cr (III) e Cr (VI) segundo algumas legislações

LEGISLAÇÃO	MEIO	LIMITES
NBR 10004	Sólido (extrato lixiviado)	5 mg/L (Cr total)
	Solo	100 mg/Kg (Cr VI)
CONAMA	Água	0,50 mg/L (Cr III)
		0,05 mg/L (Cr VI)
U.S. EPA	Sólido (extrato lixiviado)	5 mg/L (Cr VI)
	Água para consumo humano	50 µg/L (Cr total)
	Água para ambientes aquáticos	100 µg/L (Cr total)
California Code of Regulations	Resíduo sólido ou solo	2500 mg/kg (Cr III)
		500 mg/kg (Cr VI)
República Federativa da Alemanha	Água (dejetos industriais)	560 mg/L (Cr VIII)
		5 mg/L (Cr VI)
Legislação Europeia	Solo	100 mg/kg (Cr total)
	Água	2 mg/L (Cr total)
Legislação da Inglaterra	Solo (agricultura)	0,5 mg/L (Cr VI)
		1-5 mg/m ³ (Cr total)
Legislação da Inglaterra	Solo (seco)	0,2-0,5 mg/L (Cr VI)
		150-250 mg/kg (Cr III)
Legislação da Inglaterra	Solo (agricultura)	5000 mg/kg solo ácido (Cr III)
		1000 mg/kg solo alcalino (Cr III)

Fonte: (ABREU, 2006)

O cromo trivalente, por sua vez, é essencial ao ser humano. Recomenda-se o consumo de 50 a 200 µg de Cr(III)/dia. O peixe, a lagosta, o frango e o levedo de cerveja estão entre os alimentos mais ricos em Cr(III). Sua ingestão tem papel importante no metabolismo da glicose, lipídios e proteínas. Contudo, a ausência deste elemento na alimentação pode provocar distúrbios em relação ao metabolismo

da glicose, gerando sintomas da diabete, neuropatia periférica, perda de peso e elevados níveis de colesterol (SCHENEIDER et al., 2001).

2.4 Tratamentos usuais de efluentes contaminados com cromo

Os efluentes podem ser lançados em corpos de água receptores, desde que, previamente tratados. Devido ao grau poluente e a baixa degradabilidade, o descarte de efluentes com metais é um problema. Assim, buscando meios de reduzir a geração de resíduos bem como o reuso com o menor custo e a maior benefício, a indústria tem grande interesse em tecnologias que satisfaçam esta demanda.

Diversas tecnologias são empregadas para a remoção de cromo de resíduos industriais. Algumas já são utilizadas há décadas, enquanto outras são inovações mais recentes. Dentre os fatores que afetam a escolha do tratamento, têm-se a forma e a concentração do cromo, a presença de outros constituintes, a extensão de remoção, o custo de operação, as normas de descarga, a geração de resíduos e o custo de disposição.

Os processos de tratamento utilizados são classificados em função das características do material (CIMM, 2005):

- Processos físicos: dependem das propriedades físicas do contaminante, tais como peso específico, viscosidade, tamanho de partícula, dentre outros. Exemplos: gradeamento, sedimentação, filtração, flotação, regularização ou equalização.
- Processos biológicos: a eliminação dos contaminantes é feita a partir de reações bioquímicas, podendo ser anaeróbicos ou aeróbicos. Exemplos: lodos ativados, lagoas aeradas, filtro percolador, dentre outros.
- Processos químicos: dependem das propriedades químicas dos reagentes incorporados ou das propriedades químicas dos contaminantes. Exemplos: coagulação, precipitação, troca iônica, oxidação, neutralização, osmose reversa, ultrafiltração.

As principais técnicas de remoção de cromo hexavalente de efluentes industriais são redução, precipitação, troca iônica e técnicas evaporativas

(TOCCHETTO, 2004). Basicamente, estes métodos envolvem a redução química de Cr(VI) a Cr(III), seguida de neutralização e precipitação.

Os tratamentos do tipo físico-químico aplicam-se a águas residuárias geradas pelos processos de tratamento de superfícies.

A redução de cromo hexavalente é um processo efetuado pela adição de um agente redutor, como o bissulfito de sódio (NaHSO_3), num meio ácido, como o ácido sulfúrico (H_2SO_4), necessário para que a reação ocorra (CIMM, 2005).

Os principais objetivos do tratamento físico-químico são a recuperação de metais por precipitação química, a redução da toxicidade, a oxidação de cianetos a cianatos e a redução de cromo hexavalente a cromo trivalente.

O tratamento físico-químico origina lodos com metais que devem que ser encaminhados para aterros controlados para resíduos industriais perigosos (CIMM, 2005). Os lodos galvânicos gerados após o tratamento dos efluentes também deve ser tratado. O cromo, quando presente em forma solúvel (hexavalente, cromato ou dicromato) representa um risco ambiental e os resíduos galvânicos dispostos em aterros, normalmente, são reduzidos, na presença de matéria orgânica, para a forma trivalente, precipitando como hidróxido em pH neutro, comumente existente nos aterros (LABUSKA et al., 2000).

Os métodos mais utilizados para secagem e desidratação de lodos são a centrifugação, os filtros-prensa, a filtragem a vácuo e os leitos de secagem.

Além dos processos citados, a evaporação é uma alternativa amplamente utilizada para a recuperação de sais metálicos e água das soluções, sendo uma alternativa de baixo consumo de energia. O uso de evaporadores a vácuo proporciona vantagens econômicas e ambientais. Neste sistema, as águas são concentradas por meio de destilação. A água destilada pode ser reaproveitada no processo, e o concentrado retorna para o respectivo banho, a fim de manter a concentração ideal. Quando operados adequadamente, os evaporadores podem alcançar uma razão de recuperação de 99% dos metais presentes. Evaporadores à pressão atmosférica são os mais comuns e menos dispendiosos. São também bastante usados para recuperar águas de lavagem e de banhos de recobrimento (TOCCHETTO, 2004)

2.5 Tecnologias alternativas

Os processos usuais têm como principal desvantagem o alto custo de instalação e operação. Assim, diversos estudos têm sido feitos, buscando-se alternativas que viabilizem o processo de remoção de metais pesados de efluentes industriais. Uma das tecnologias mais recentemente estudadas e que tem apresentado resultados experimentais atrativos é a biossorção. Sua principal vantagem é a combinação de um processo de remoção de baixo custo, com uma boa eficiência de remoção e menor agressão ao meio ambiente (COSTA et al., 1995).

Outra tecnologia que tem ganhado grande destaque em pesquisas e estudos são os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA). Estes processos apresentam uma maior sustentabilidade a longo prazo. Além disso, devido à formação de radicais hidroxila, os POA podem ser usados para o tratamento de uma grande variedade de classes de compostos, gerando substâncias não prejudiciais como CO₂ e água (CANDAL et al. 2001)

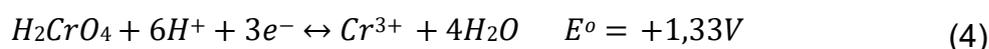
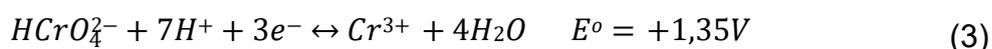
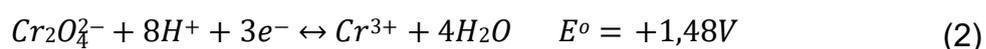
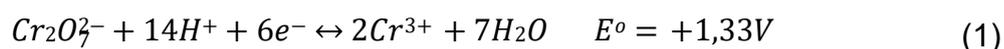
2.5.1 Biossorção

A biossorção é um processo de adsorção passiva ou de complexação de íons metálicos em altas quantidades através de determinados tipos de biomassa microbiana, podendo esta biomassa estar metabolicamente inativa (VOLESKY, 1995). Este processo se baseia no potencial de captação de íons metálicos apresentado por microrganismos biológicos. A remoção consiste num processo de contato sólido-líquido utilizando como adsorvente material biológico. Há uma grande variedade de materiais biológicos de composições estruturais distintas (fungos, bactérias, organismos aquáticos, dentre outros) sendo utilizados na biossorção de metais pesados. O potencial de remoção de metais destes materiais era conhecido há tempo, sendo muito comum o seu uso como indicador de poluição de águas (GADD, 1990; VOLESKY, 1995; MURALEEDHARAN et al., 1991; KRATOCHVIL E VOLESKY, 1998).

Dentre os principais mecanismos de bioadsorção, incluem-se a captura por adsorção física, permuta iônica, complexação química por grupos funcionais presentes na célula microbiana, microprecipitação, quelatação e bioacumulação (MURALEEDHARAN et al., 1991). Dentre as principais vantagens da bioadsorção, destacam-se os baixos custos de investimento e operação, a boa capacidade de remoção, a possibilidade de utilização de subprodutos de processos industriais como biomassa, a rapidez na remoção de íons em soluções diluídas, a produção de pequenos volumes de lamas e a possibilidade de recuperação dos metais (VOLESKY, 2001; KRATOCHVIL et al., 1998; CABATINGAN et al., 2001; VOLESKY E HOLAN, 1995; KADUKOVA E VIRCIKOVA, 2005).

Do ponto de vista econômico, a utilização de algas como bioadsorventes constitui uma alternativa bastante vantajosa, uma vez que estes materiais estão disponíveis em grandes quantidades na natureza, sendo obtidos com relativa facilidade. Além disso, as algas apresentam uma elevada eficiência na remoção de íons metálicos de efluentes muito diluídos. Segundo Pina (2011), as algas marinhas mais estudadas são as clorofíceas (algas verdes), rodofíceas (algas vermelhas) e feofíceas (algas marrons).

Durante a bioadsorção, em meio ácido, o cromo(VI) é reduzido a cromo(III) de acordo com as seguintes equações (YUN et al. 2004):



Observa-se que as algas utilizam os prótons existentes no meio aquoso no processo de redução. Os elétrons necessários à redução de cromo(VI) são fornecidos pela própria biomassa, resultando na oxidação dos compostos orgânicos, que são parcialmente libertados para a solução (YUN et al., 2004)

2.5.1.1 Modelos cinéticos de bioadsorção

A utilização de modelos para ajuste dos resultados experimentais de bioadsorção

é útil visto que permite estudar a influência dos diferentes fatores físico-químicos na cinética de bioissorção. Contudo, é necessário considerar que estes modelos são apenas expressões capazes de descrever os resultados experimentais, podendo não refletir de forma objetiva os mecanismos de bioissorção existentes.

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

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

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (5)$$

Na qual, q_t representa a quantidade de material no bioissorvente por unidade de massa de bioissorvente no instante t (mg/g), q_e a quantidade de material no bioissorvente por unidade de massa de bioissorvente no equilíbrio (mg/g), e k_1 a constante de bioissorção de pseudo-primeira ordem de Lagergren (min^{-1}).

O modelo de pseudo-segunda ordem foi obtido assumindo que a bioissorção de uma espécie metálica ocorre em dois centros ativos da superfície do bioissorvente e que todos os sítios ativos têm igual afinidade para o íon metálico (HUANG e STUMM, 1973).

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

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

Como o processo de adsorção ocorre, em geral, através das etapas de difusão externa, difusão na superfície e difusão nos poros, o mesmo pode ser descrito pelo modelo de difusão intrapartícula (ALLEN et al., 1989). A equação a seguir descreve este modelo:

$$q_t = k_{dif} t^{0.5} + C \quad (7)$$

Na qual, k_{dif} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg/g min}^{1/2}$) e C (mg/g) a

constante de espessura da camada limite (ALLEN et al., 1989). Para este modelo, considera-se um processo de difusão em geometria cilíndrica ou esférica e difusão convectiva na solução do adsorbato. Além disso, assume-se que a resistência à transferência de massa externa é significativa apenas no começo do processo.

O modelo cinético de Elovich é aplicado para cinética de quimiossorção e em processos de adsorção lenta (BRASIL et al., 2006). Sua forma linearizada é dada por:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (8)$$

Na qual, α é a taxa inicial de adsorção (mg/g min) e β é uma constante relacionada ao grau de cobertura e à energia de ativação do processo (g/mg).

O modelo de Bangham também expressa o transporte do adsorbato pelos poros do adsorvente (TUTEM et al., 1998). Sua linearização e representação mais simples é dada por:

$$\ln q_t = \ln k_b + \frac{1}{M} \ln t \quad (9)$$

Na qual, k_b é a constante de velocidade do modelo Bangham (mg/g min^{1/M}) e $1/M$ é a ordem da cinética.

2.5.1.2. Modelos de equilíbrio de Biossorção

Existem vários modelos matemáticos que permitem descrever a relação entre as concentrações de equilíbrio de adsorbato na fase sólida e na fase líquida. Mais uma vez, é de referir, que estes modelos são apenas expressões capazes de descrever os resultados experimentais não dando necessariamente uma indicação direta dos mecanismos de biossorção.

Os modelos de Langmuir e de Freundlich são os mais aplicados no estudo do equilíbrio de biossorção, por serem simples e representarem bem os resultados na maior parte dos casos.

O modelo de Langmuir é representado pela seguinte expressão:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_e} + \frac{C_e}{q_m} \quad (10)$$

Na qual, q_e representa a quantidade de espécies bioadsorvidas no equilíbrio (mg/g), q_m a capacidade máxima de bioadsorção (mg/g), C_e a concentração de equilíbrio do metal na solução (mg/L) e K_e a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a energia de bioadsorção (L/mg).

Este modelo foi inicialmente desenvolvido por meio de estudos de adsorção de gás em carvão ativado, partindo dos seguintes pressupostos:

- cada centro ativo da superfície só pode acomodar um composto adsorvido;
- os compostos adsorvidos estão ligados à superfície em locais fixos;
- a adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada de moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente;
- a adsorção é energeticamente idêntica em todos os centros ativos e independente da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança.

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

O modelo de Freundlich foi obtido assumindo que a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas, isto é, os sítios ativos possuem diferentes afinidades para o íon metálico. O modelo de Freundlich é representado pela seguinte equação:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (11)$$

Na qual, $1/n$ representa a intensidade de bioadsorção e K_F representa a constante do modelo de Freundlich [(mg/g)(L/mg)^{1/n}].

2.5.2 Fotocatálise

Dentre os novos processos de descontaminação ambiental em estudo, os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo. Estes processos são baseados na formação de radicais hidroxila (OH·), agentes altamente oxidantes.

Os POA podem ser sistemas homogêneos e heterogêneos com a geração de radicais hidroxila com ou sem a irradiação ultravioleta. Nos processos heterogêneos,

há a presença de catalisadores semicondutores, geralmente, na forma sólida, que produzem um sistema com mais de uma fase. Dentre exemplos de POA, têm-se a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação foto-Fenton) e semicondutores como dióxido de titânio (fotocatálise heterogênea).

Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada com aplicação ao tratamento de efluentes. Fujishima e Honda (1972) descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, produzindo hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos.

A possibilidade de aplicação da fotocatalise no tratamento de efluentes foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis (1983a, 1983b). Nestes trabalhos, foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 .

Os principais fotocatalisadores utilizados na fotocatalise heterogênea são óxidos de metais de transição, tais como Fe_2O_3 , ZnO , ZnS , CdS e TiO_2 . O dióxido de titânio é o mais utilizado devido à alta foto sensibilidade, natureza não-tóxica, valor de “band-gap” ideal para utilização com radiação UV, podendo também ser usada a luz solar, elevada estabilidade química, empregabilidade à temperatura e pressão ambientes, apresenta custo relativamente baixo, fácil obtenção e dispensa o uso de reagentes coadjuvantes (SAKTHIVEL et al., 2004; ALBERICI e JARDIM, 1997). O TiO_2 possui três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookita (Figura 2.1). A anatase é a forma que apresenta a maior fotoatividade e estabilidade (CANDAL et al., 2001).

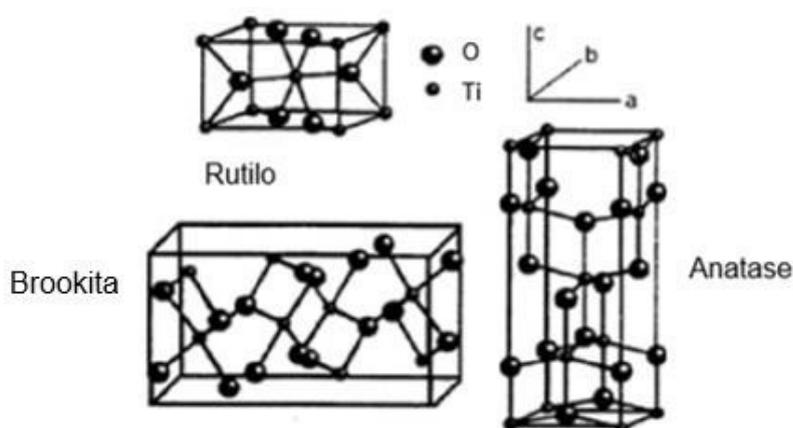


Figura 2.1 – Disposição geométrica das estruturas cristalinas do TiO₂ (SHANG-DI E CHING, 1995)

De forma geral, o processo de fotocatalise heterogênea se baseia na geração de radicais hidroxila ao se irradiar um sólido semiconductor (fotocatalisador) com uma radiação de energia igual ou superior ao *band-gap* do sólido (Figura 2.2). Ao se absorver a energia do fóton, um elétron é transferido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) formando sítios oxidantes e redutores na sua superfície. Os sítios oxidantes podem oxidar a água adsorvida na superfície do catalisador, gerando radicais hidroxila, que catalisam reações químicas e reduzem metais dissolvidos. Já os sítios redutores reagem com o O₂ dissolvido, gerando espécies reativas como peróxido e ânions superóxidos, que oxidam compostos orgânicos até CO₂ e H₂O (FERREIRA, 2004). A eficiência deste processo depende principalmente da alta probabilidade da recombinação elétron/lacuna, que compete com a separação entre as cargas fotogeradas (DOMENÈCH et al., 2001) e da concentração de oxigênio dissolvido (SAUER, 2002).

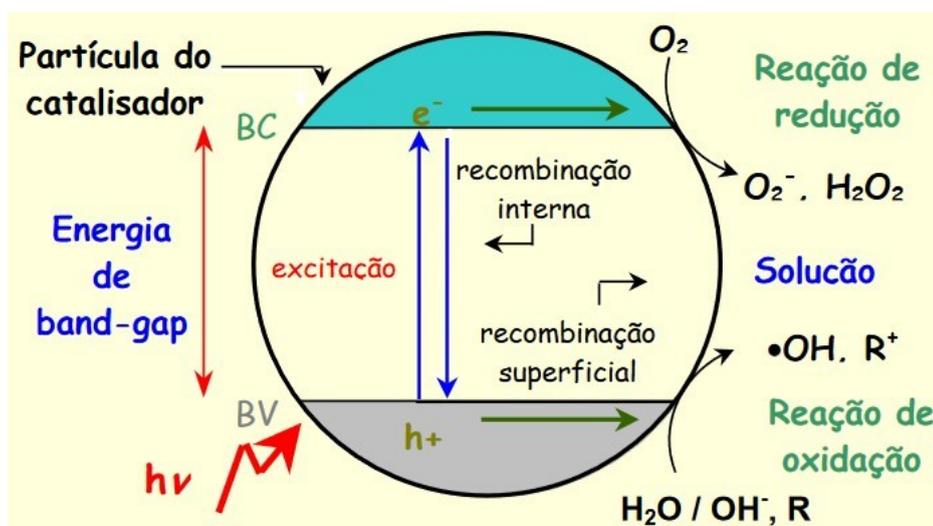


Figura 2.2 – Mecanismo de fotoativação do catalisador (adaptado de Suri et al., 2013)

2.6 Membranas

A membrana é uma barreira semipermeável que separa duas fases e restringe parcial ou totalmente o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes nas fases. A aplicação das membranas e sua eficiência estão diretamente relacionadas às suas características.

As membranas podem ser classificadas de acordo com a morfologia, conforme Figura 2.3.

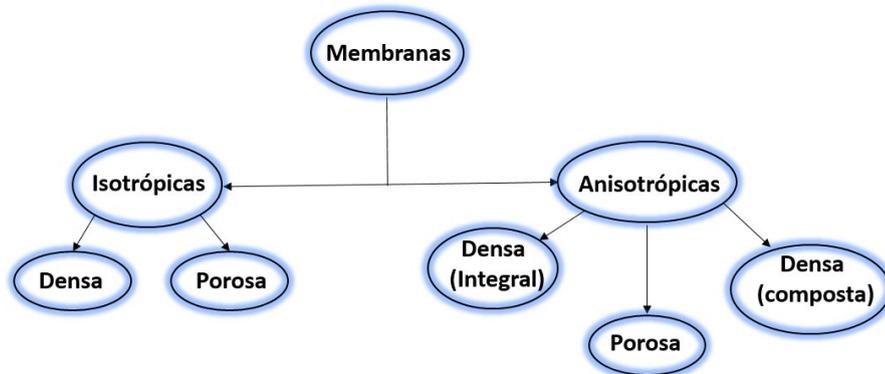


Figura 2.3 – Classificação das membranas de acordo com a morfologia. (Baseada em Scott, 1995; Habert et al., 2006, Lalia et al., 2013; Starov, 2017)

As membranas podem ser divididas em dois grandes grupos: biológicas e sintéticas. As membranas comerciais, ou mesmo as produzidas em escala de laboratório, são sintéticas e são classificadas pelas constituídas por materiais poliméricos (orgânicos) e por aquelas constituídas por materiais não-poliméricos (inorgânicos) (MULDER, 1996). Todavia, as membranas não-poliméricas são de mais fácil limpeza e apresentam maior durabilidade devido à resistência a condições como alta temperatura e pH ácido (HABERT et al., 2006). Na Figura 2.4, é apresentado um esquema com alguns dos materiais comumente utilizados na produção de membranas sintéticas.



Figura 2.4 – Materiais usualmente empregados na produção de membranas. (Baseada em Strathmann, 1981; Scott, 1995; Habert et al., 2006; Beltsios et al., 2008)

As membranas apresentam geometrias distintas e são acondicionadas em módulos, que são definidos como a parte central de um sistema de membranas. Eles devem ser escolhidos de acordo com fatores, tal como a densidade de empacotamento.

As membranas em geometria plana são obtidas por precipitação de uma solução polimérica. O processo de fabricação já está bem difundido e deve contemplar todas as etapas necessárias ao processo de inversão de fase. No processo de fabricação, a membrana é condicionada em rolos ou cortada em fatias, para posterior montagem de módulos de permeação (HABERT, 2006).

Os módulos mais utilizados para membranas planas são placa e quadro e espiral. No módulo placa e quadro, as membranas são dispostas paralelamente intercaladas por espaçadores e suportes. Este módulo apresenta custo elevado de fabricação e baixa relação entre a área de permeação e o volume do módulo, conforme apresentado na Tabela 2.3 (HABERT, 2006).

Já no módulo espiral, a membrana está entre dois espaçadores, sendo que um atua como um canal coletor para o permeado, enquanto o outro fornece espaço para escoar a solução de alimentação. Todo o conjunto é enrolado em torno de um duto perfurado para o qual o permeado escoar, sendo selado externamente com resina epóxi. Este módulo apresenta um custo de fabricação baixo e uma relação entre área de permeação e volume do módulo mais elevado (HABERT, 2006).

Em relação à geometria cilíndrica, os principais módulos são fibra oca, capilar e tubular. A técnica de extrusão a frio com precipitação por imersão é a técnica mais utilizada para a fabricação de membranas na forma de fibras ocas e capilares, pois possibilita maior flexibilidade à membrana. A diferença entre fibras e capilares é baseada no diâmetro externo, de modo que, se ele for menor que 0,5 mm, tem-se uma fibra; caso esteja entre 0,5 e 3,0 mm, capilar. A principal vantagem desta geometria é a não necessidade de um suporte, o que representa redução do custo de produção do módulo (HABERT, 2006).

Já as membranas tubulares são produzidas de forma semi-contínua depositando um filme de solução polimérica sobre a superfície de um tubo poroso e levando este filme a precipitação. O tubo poroso pode ser de material cerâmico ou um tipo de papel poroso. O módulo preparado a partir de membranas tubulares é

similar ao de fibras ocas e capilares. Devido à utilização de um suporte para fornecer resistência mecânica, o custo de fabricação é bem mais elevado (HABERT, 2006).

Tabela 2.3 – Comparação da densidade de empacotamento dos diferentes tipos de módulos

MÓDULO	DENSIDADE DE EMPACOTAMENTO (m ² /m ³)
Tubular	30
Placa/Quadro	500
Espiral	900
Capilar	1000
Fibra oca	10000

Fonte: (HABERT, 2006)

2.7 Estado da arte dos processos de fotoredução de Cr(VI) com TiO₂ e algas

Na fotoredução de Cr(VI), os trabalhos mais recentes em relação ao TiO₂ têm focado, principalmente, na fabricação e na dopagem do material. WANG et al. (2016) estudaram a influência da temperatura de calcinação na fabricação de partículas de AgI/TiO₂ e o seu efeito na fotocatalise de Cr(VI). O resultado mais promissor foi obtido na temperatura de 350°C com cerca de 100% de redução de Cr(VI) nas condições de 1 g/L fotocatalisador, 160 µmol/L Cr(VI) e pH 2. Além disso, o catalisador continuou estável após 5 reciclos de 30 min cada. Guo et al. (2012), por sua vez, já estudaram a dopagem de TiO₂ com Ag/AgCl e Dozzi et al. (2012) com nanopartículas de ouro.

Xu et al. (2015) estudaram a fotoredução de Cr(VI) e a remoção de Cr a partir do uso de esferas ocas de TiO₂ dopadas com Fe(II). A metodologia utilizada envolveu um processo fácil termicamente. Uma emulsão com TiOSO₄·2H₂O (1,46 g), álcool absoluto (22 mL), água deionizada (4 mL), glicerol (9 mL) e FeSO₄·7H₂O (0,2 g) foi misturada e agitada por 1h. A emulsão foi então movida para uma autoclave e mantida a 110°C por 24h, seguida de resfriamento a temperatura ambiente. Por fim, o precipitado foi retirado da autoclave, lavado com álcool e seco a 60°C por 1h. A massa de FeSO₄·7H₂O foi variada em 0; 0,1; 0,3 e 0,4 g). Cerca de 99,99% de Cr(VI) foi reduzido na condição inicial de 102,3 ppm e 99,01% para 153,4 ppm sob 3 h de iluminação solar. A sinergia entre os fotoelétrons gerados pelo TiO₂, os íons de Fe(II) e o Fe⁰ reduzido contribuem para a redução do Cr(VI).

Acharya et al. (2017) realizaram a fotoredução de Cr(VI) utilizando a dopagem com óxido de grafeno reduzido. A modificação no TiO₂ resultou no melhoramento da superfície, aumento da absorção de luz e promoção do elétron nas bandas do catalisador. O aumento da superfície aumentou a adsorção de Cr(VI), facilitando o transporte de elétrons e reduzindo a recombinação das cargas. Neste trabalho, foram definidas condições ótimas para máxima redução de pH ≤ 5,5, concentração inicial de Cr(VI) 5,0–50,0 mg/L, dosagem de catalisador 0,2–1,0 g/L e tempo de iluminação 15–360 min.

Zhao et al. (2017) fabricaram esferas ocas de TiO₂ e estudaram o efeito deste catalisador na fotoredução de Cr(VI). As esferas foram obtidas por um processo de indução química com álcool e meio ácido e apresentaram distribuição de diâmetro uniforme e alta área específica. Além disso, elas apresentaram uma ótima atividade em reduzir o Cr(VI), 100% em 30 min a pH 2 e concentração inicial de 2,0 µg/mL e alta resistência à ação de interferentes.

Wu et al. (2013) produziram um filme com TiO₂ e realizaram a fotocatalise de Cr(VI) sob luz visível. A eficiência de redução de Cr(VI) foi maior em condições ácidas na ausência de compostos orgânicos e com o tempo de 1h de processo. O filme apresentou uma alta duração e grande capacidade, podendo ser utilizado em condições ambientais favoráveis.

Jiang et al. (2012) fabricaram nanotubos de TiO₂ e estudaram o efeito da temperatura de calcinação na adsorção e na atividade fotocatalítica. Os resultados mostraram que ambos dependem fortemente da temperatura de calcinação. O processo fotocatalítico seguiu o modelo cinético de primeira ordem e os nanotubos calcinados a 400 °C apresentaram maior eficiência.

Em relação à alga, ainda não se tem um mecanismo estabelecido para a sua atividade, sendo ainda estudados fenômenos de biossorção e fotocatalise.

Ardila et al. (2017) estudaram a capacidade de sorção da *C. vulgaris* e da *Scenedesmus acutus* na remoção de Cr em efluente têxtil. Pelos resultados experimentais, foi verificado que o pH e a concentração de microalga e Cr são fatores significativos na biossorção de Cr(VI). A maior remoção em água sintética foi de 88,2% com a *C. vulgaris* nas condições de pH 4,5, 2,34 g/L de microalga, 27°C e 20 mg/L de Cr(VI), enquanto para a *S. acutus* apresentou 87,1% de remoção em pH

5,34, 2,0 g/L de microalga, 27°C e 20 mg/L de Cr(VI). Já em relação ao efluente têxtil, a redução foi de 30,01% para a *C. vulgaris* e 26,41% para a *S. acutus* nas mesmas condições. Tal queda foi explicada devido à maior interação entre grupos funcionais da alga com compostos do efluente. A alga imobilizada apresentou remoção de 57% para *C. vulgaris* e 50% para *S. acutus*. Tal fenômeno foi explicado devido ao recobrimento e destruição de parte dos sítios ativos da microalga devido ao processo de imobilização.

Já Sibi (2016) estudou a biosorção de Cr de efluente da indústria de galvanoplastia sob condições extremas usando *C. vulgaris*. Neste trabalho, biomassa seca de alga foi utilizada como biossorvente. As condições ótimas encontradas em experimentos em batelada foram de 1 g/L biomassa, 4 h de contato, pH 2 e 2,893 mS/cm de condutividade. A biosorção foi estritamente dependente do pH, tendo máxima remoção de Cr(VI) a 63.2 mg/L e pH 2. A isoterma de Freundlich foi o modelo que melhor se adequou aos resultados experimentais.

El-Sikaily et al. (2007) estudaram a remoção de Cr(VI) de soluções aquosas, água salgada e efluente utilizando biomassa seca da alga *Ulva lactuca* e o carbono ativado. A ativação do carbono foi realizada a partir de decomposição ácida. A eficiência de remoção foi dependente do pH e da concentração inicial de Cr, com pH 1,0 sendo o pH ótimo. A eficiência máxima de remoção foi de 92 e 98% para a *U. lactuca* e seu carbono ativado, respectivamente. A capacidade adsorviva máxima foi de 10,61 e 112,36 mg/g de alga seca e carbono ativado, respectivamente. Foram necessárias 2 h para alcançar o equilíbrio de sorção. As eficiências não foram afetadas pela solução, dependendo apenas da concentração inicial de Cr e do pH. O modelo cinético que melhor explicou a adsorção foi o de pseudo-segunda ordem.

Javadian et al. (2013) utilizaram algas marrons *Sargassum bevanom* modificadas para a remoção de Cr(VI) de soluções aquosas e efluente industrial. A alga foi tratada para adaptação a meios ácidos, sendo preparada pela transferência da *S. bevanom* a frascos com soluções 0,5 M HCl e agitação a 300 rpm por 6 h a temperatura ambiente. As condições ótimas de biosorção obtidas foram de 0,7 g de biomassa por 100 mL de Cr(VI), 110 min de tempo de contato e pH 3, sendo obtida uma eficiência de remoção de 89.64%. Foi verificado que a temperatura apresenta um efeito positivo na eficiência de remoção. Segundo análise termodinâmica, o processo

de biosorção de Cr(VI) pela *S. bevanom* tratada em meio ácido foi espontâneo e endotérmico. Em relação ao efluente industrial, cerca de 83,92% de Cr(VI) foi removido, tendo como concentração inicial 112 ppm Cr(VI).

Chen et al. (2016) ao invés de trabalharem com a alga, estudaram a redução de Cr(VI) por organelas da *C. vulgaris* em meios aquosos. Verificou-se o cloroplasto apresenta uma capacidade adsortiva de Cr total, tendo removido 21.18% Cr, como também um potencial de redução, de Cr(VI), tendo reduzido 70% de Cr(VI).

Deng (2006) estudaram a fotoredução de Cr(VI) na presença da alga *C. vulgaris*. Neste trabalho, utilizou-se uma lâmpada de halogeneto metálico ($\lambda = 365$ nm, 250 W). A taxa de fotoredução aumentou com o aumento da concentração de alga, o aumento do tempo de exposição à luz, a redução da concentração inicial de Cr(VI) e a redução do pH. Em pH 6, não foi observada remoção significativa de Cr(VI).

Em relação a sistemas híbrido, ainda não há muitos trabalhos abordando o tratamento de Cr. Destaca-se Wang et al. (2017) que fabricaram uma membrana nanofibra polimérica com alga e TiO₂ dopado com Ag. A adição da alga aumentou a fotoremoção de Cr(VI) sob irradiação a luz visível, sendo até proposto um mecanismo do processo. Foi verificado o efeito oxidativo imposto pelo TiO₂/Ag à alga, o que pode causar a oxidação de lipídios da parede celular algal. Ainda, durante o processo de fotocatalise, a alga apresentou duas vantagens: a liberação de substancias que podem inibir a recombinação eletrônica e a liberação de matéria orgânica devido à fotodegradação. A nanofibra híbrida foi de fácil recuperação e manteve uma alta atividade fotocatalítica após 5 ciclos de reuso.

Capítulo 3

Materiais e métodos

O presente capítulo faz uma abordagem sobre os materiais e as metodologias empregadas no desenvolvimento da pesquisa. Assim, a Figura 3.1 apresenta o fluxograma dos processos desenvolvidos neste trabalho.

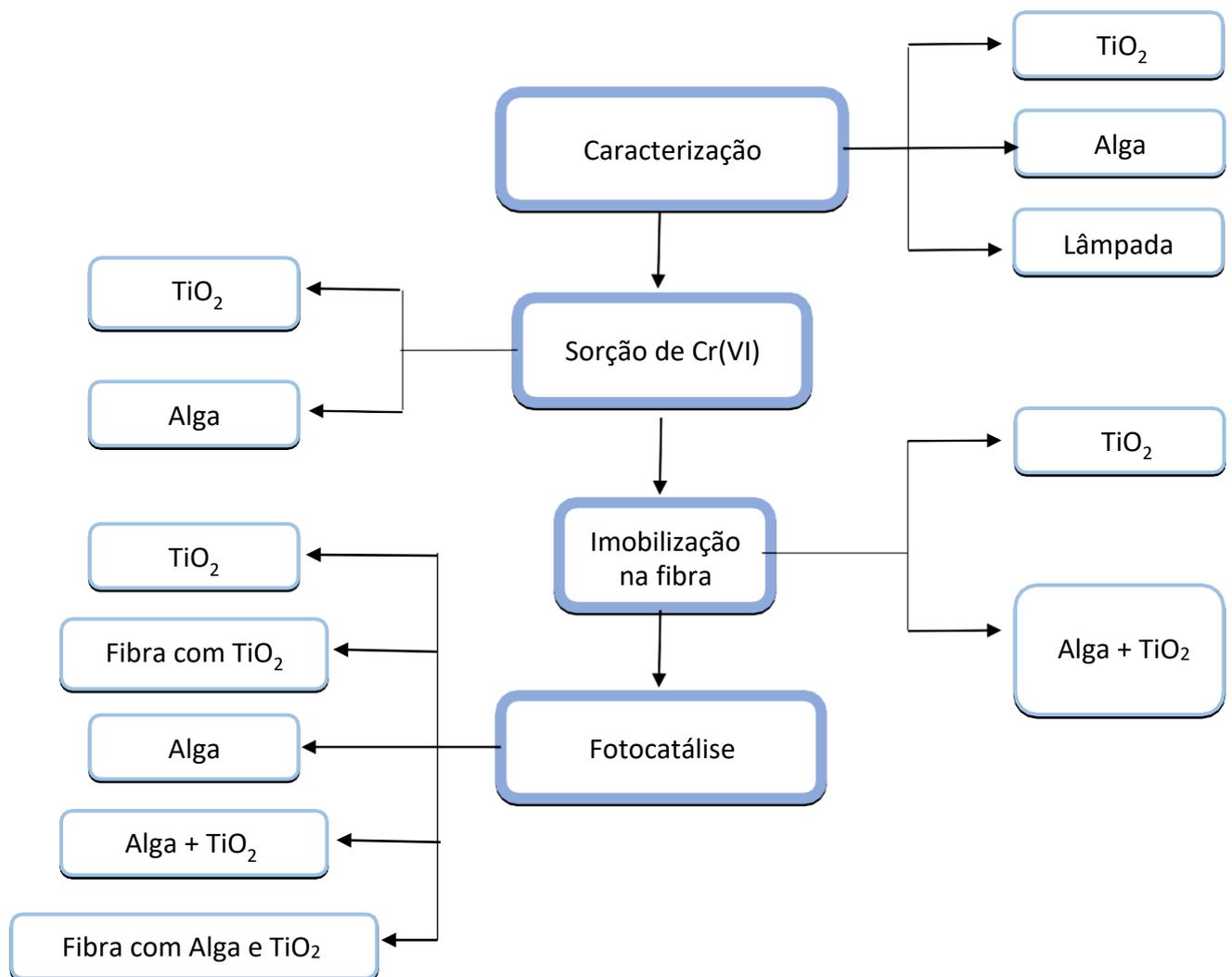


Figura 3.1 – Esquema das etapas desenvolvidas neste trabalho.

3.1 Matéria-Prima

Nos ensaios de sorção e fotocatalise utilizaram-se dióxido de titânio (99% pureza, Reagen) e o dicromato de potássio (99% pureza, Vetec). A alga verde *C. vulgaris* foi doada pelo Banco de Microrganismos Aidar & Kutner do Instituto

Oceanográfico da USP. A lâmpada halógena de tungstênio (100 W, 220 V, FLC) foi adquirida no comércio local (Uberlândia - MG).

As fibras de alumina foram produzidas pelo grupo de pesquisa em processo de separação por membranas da FEQUI UFU. Estas fibras foram fabricadas pelo processo de inversão de fases seguido de sinterização (Terra et al., 2017). A suspensão cerâmica foi preparada na seguinte proporção: 58% em peso de alumina (1,0 μm , alfa, 99.9% base metálica, com área superficial de 6-8 m^2/g , Alfa Aesar); 36,1% em peso de solvente (DMSO, P.A, Vetec); 0,4% em peso de Arlcel P135 (Croda, Brasil) e 5,5% em peso de poliétersulfona (PESf, Verdal 3000P, Solvay). A extrusão foi realizada utilizando uma peça extrusora de 3 mm de diâmetro externo e 1,2 mm de diâmetro interno com duas entradas: uma para a suspensão cerâmica e outra para o fluido interno responsável pela manutenção do lúmen interno da fibra nascente. Utilizou-se DMSO puro como fluido interno. A vazão da suspensão cerâmica e do fluido interno empregados durante a fiação das fibras foram controlados e monitorados utilizando duas bombas (Harvard Apparatus, modelo XHF) e foram mantidos em 15 mL/min. As fibras foram diretamente descarregadas (*zero air gap*) no banho de coagulação externo contendo água de torneira. O precursor da fibra foi então sinterizado a 1350°C em mufla (Carbolite TZF 15) seguindo a seguinte rampa de temperatura: da temperatura ambiente até 300°C a 1°C/min, de 300 a 600°C a 2°C/min, mantendo a 600°C por 1 h, de 600 a 1350°C a 5°C/min, mantendo-se nesta temperatura por 5 h, reduzindo então a temperatura ambiente a 5°C/min.

3.2 Caracterizações

3.2.1 Caracterização do dióxido de titânio

O pó de titânio foi caracterizado em relação à sua cristalinidade a partir da análise em difratômetro de Raio X (XRD, Shimadzu, XRD – 6000) e comparado ao banco de dados do software *Search-match*. As análises morfológicas foram, então, executadas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (SEM, Carl Zeiss, EVO MA10) e o software *ImageJ*. Já a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (EDS, Oxford, model 51 – ADD0048) foi feita para a microanálise qualitativa.

3.2.2 Caracterização do cultivo celular algal

Com relação ao cultivo algal, a manutenção da microalga *C. vulgaris* foi realizada em fotoperíodo 12 h claro e 12 h escuro, pH 7, meio BBM (Tabela 3.1), 22°C e com repiques a cada 14 dias. Após aumento visível da densidade celular, a *C. vulgaris* teve seu crescimento avaliado durante 6 dias. Foram verificados o aumento na densidade celular, a quantidade de clorofila produzida, a quantidade de nitrogênio, fósforo e carbono removidos do meio, além de proteína total armazenada. O experimento foi feito em duplicata, com dois frascos contendo a cultura algal, em densidade inicial de 0,1 g/L. As análises morfológicas foram realizadas utilizando microscópio binocular (Nikon eclipse E100) com câmera acoplada (Toupcam UCMOS 10000KPA), Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (SEM, Carl Zeiss, EVO MA10).

Tabela 3.1 – Preparação e composição do meio BBM modificado (STEIN, 1973)

Reagentes	Sol. Estoque (g/L)	Vol. Adicionado (mL)	Conc. no meio (g/L)
NaNO ₃	25,00	30	0,750
K ₂ HPO ₄	7,50	10	0,075
KH ₂ PO ₄	17,50	10	0,175
NaHCO ₃	7,50	10	0,075
CaCl ₂ .2H ₂ O	2,50	5	0,013
MgSO ₄ .7H ₂ O	10,00	5	0,050
EDTA-Na ₂	25,00	2	0,050
FeCl ₃ .6H ₂ O	2,00		0,004
H ₃ BO ₃	2,00		0,00400
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,75		0,00150
Cl ₂ Mn.4H ₂ O	0,12	2	0,00024
CuSO ₄ .5H ₂ O	0,12		0,00024
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,03		0,00006
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,10		0,00020

3.2.2.1 Análises na caracterização do cultivo celular algal

Densidade celular: 3 mL da cultura algal foram recolhidos e a absorbância lida em espectrofotômetro a 760 nm (BECKER,1995). Por meio da com curva de calibração, que relaciona absorção e densidade celular (Anexo A, Figura A.1), o aumento da biomassa foi determinado;

Clorofila: 20 mL da suspensão algal foram coletados e analisados seguindo o método espectrofotométrico de Jeffrey e Humphrey (1975) modificado por Monsenpour et al. (2012);

Fósforo: 20 mL da suspensão foram coletados e centrifugados (3000 RCF por 30 min ou até ocorrer a decantação das células). O sobrenadante foi colocado em tubos de vidro. A biomassa foi ressuspensa em água destilada, centrifugada novamente e o sobrenadante descartado. O tubo com o sobrenadante e o tubo com a biomassa foram congelados e procedeu-se o método colorimétrico do fosfato vanadomolibdato (APHA, 1998), com curva de calibração (Anexo B, Figura A.2);

Nitrogênio e Carbono: 20 mL da suspensão algal foram recolhidos e centrifugados (3000 RCF por 30 min ou até ocorrer a decantação das células). O sobrenadante foi reservado. A biomassa foi ressuspensa em água destilada, centrifugada novamente e o sobrenadante reservado. O tubo com a mistura dos sobrenadantes foi congelado e procedeu-se a análise em Analisador de carbono orgânico total (COT) (Total Organic Carbon Analyzer COT-L, Shimadzu);

Proteína: 20 mL da suspensão algal foram recolhidos e procedeu-se o método de Lowry (1951) com curva de calibração (Anexo C, Figura A.3)

3.2.3 Caracterização da lâmpada de tungstênio

A lâmpada de tungstênio teve seu espectro luminoso determinado pelo espectrômetro óptico (Ocean Optics SpectraSuite).

3.3 Condições iniciais para os ensaios de sorção e de fotocatalise

Todas as soluções de Cr(VI) foram preparadas seguindo Sule e Ingle (1996). A partir da dissolução de 141,4 mg de $K_2Cr_2O_7$ em 100 mL de água destilada, obteve-se a solução padrão de 500 mg L^{-1} de Cr(VI). Para todas as demais concentrações usadas neste trabalho, as diluições foram feitas utilizando a solução padrão.

A partir dos estudos realizados por Malakootian (2015) e Deng et al. (2006), estabeleceu-se as condições experimentais de 3 h de processo, 10 mg L^{-1} Cr(VI), pH 2 e 7, água e meio BBM como solventes e as dosagens de 1 g L^{-1} de TiO_2 e 1 g L^{-1} de alga.

3.4 Ensaio de sorção

Os ensaios de sorção foram realizados a fim de se verificar a isoterma de sorção e a cinética. O reator utilizado foi um béquer de 100 mL sob agitação magnética coberto com papel alumínio, no intuito de evitar o contato com a luz (Figura 3.2)

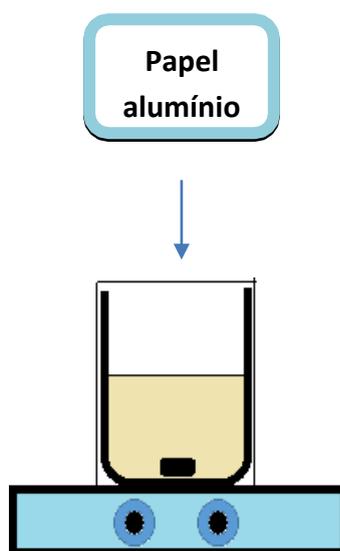


Figura 3.2 – Reator dos experimentos de sorção

Para os ensaios de sorção utilizando o pó de TiO_2 como sorvente, 50 mL de solução nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 40, 50 mg L^{-1} Cr(VI) foram preparados a partir da solução padrão. Para cada concentração, o pH foi corrigido para 2 utilizando H_2SO_4 e NaOH 1N e os frascos permaneceram no escuro por 10 min sem agitação.

Após este tempo, foram adicionados 50 mg de TiO₂ em cada béquer e procedeu-se o experimento à temperatura ambiente e 120 rpm. Nos tempos de 0 e 3 h, alíquotas de solução foram coletadas e analisou-se a concentração de Cr(VI) pelo método colorimétrico da difenilcarbazida (SULE e INGLE, 1996).

Os ensaios de sorção utilizando a microalga como sorvente seguiram as mesmas condições. Neste caso, a densidade celular de uma suspensão algal foi medida e ajustada até a concentração de 1 g L⁻¹. Então, 50 mL dessa suspensão foram recolhidos, centrifugados a 3000 RCF por 20 min. O sobrenadante descartado e o corpo de fundo adicionado à solução de Cr(VI) após estabilização.

Para os ensaios cinéticos utilizando o pó de TiO₂ como sorvente, 50 mL de solução 10 mg L⁻¹ Cr(VI) foram preparados a partir da solução padrão. O pH foi corrigido para 2 utilizando H₂SO₄ e NaOH 1N e o frasco permaneceu no escuro por 10 min sem agitação. Após este tempo, foram adicionados 50 mg de TiO₂ e procedeu-se o experimento à temperatura ambiente e 120 rpm. No tempo 0 e a cada 30 min, alíquotas de solução foram coletadas e analisou-se a concentração de Cr(VI) pelo método colorimétrico da difenilcarbazida (SULE e INGLE, 1996) com curva de calibração (Anexo D, Figura A.4).

Para o ensaio cinético utilizando a alga como sorvente, as mesmas condições foram utilizadas. A biomassa de alga foi obtida pelo mesmo método usado nos ensaios de sorção.

A capacidade de sorção (Q) foi calculada conforme Equação 12.

$$Q = \frac{C_o(\text{CrVI})V_o - C(\text{CrVI})V}{m_{\text{sor}}} \quad (12)$$

Na qual, C_o(CrVI) é a concentração inicial de cromo(VI), V_o o volume inicial da solução, C(CrVI) a concentração de cromo(VI) em determinado instante, V o volume da solução e m_{sor} a massa de sorvente.

3.5 Fabricação da fibra com TiO₂ e alga

A figura 3.3 apresenta o diagrama do processo de imobilização de TiO₂ e alga na fibra oca de alumina.

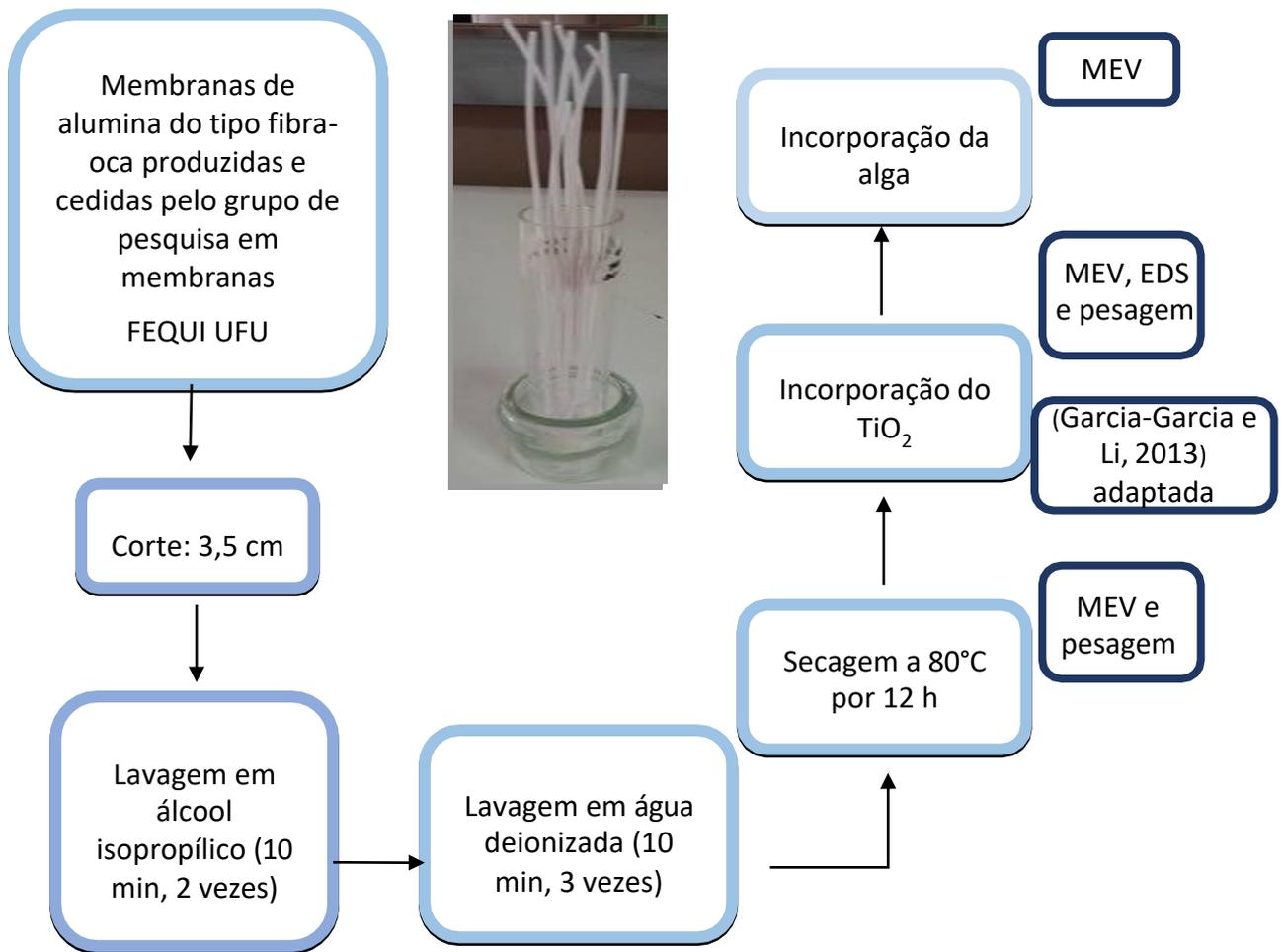


Figura 3.3 – Esquema da incorporação de TiO_2 e alga na fibra oca de alumina

Membranas de alumina do tipo fibra oca com distribuição de poros assimétrica foram produzidas e cedidas pelo grupo de pesquisa em membranas da FEQUI – UFU. As fibras foram cortadas em comprimentos de 3,5 cm gerando 40 fibras para cada lote de fabricação. Elas foram lavadas em álcool isopropílico por 10 min 2 vezes, seguida de lavagem com água deionizada por 10 min 3 vezes. Após lavagem, as fibras secaram em estufa a 80°C por 12 h. Após estarem secas, cada uma das fibras foi pesada e estas seguiram para a incorporação de TiO_2 , utilizando a metodologia proposta por Garcia-Garcia e Li (2013). Após incorporação do TiO_2 , cada uma das fibras foi pesada. A diferença das massas corresponde à massa de TiO_2 incorporada na fibra. As fibras antes e após o processo de impregnação foram também caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (SEM, Carl Zeiss,

EVO MA10) e por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (EDS, Oxford, model 51 – ADD0048).

A metodologia utilizada por Garcia-Garcia e Li (2013) é baseada no preenchimento dos poros internos da fibra por injeção. Conforme Figura 3.4, foram preparadas dispersões de 10 mg de TiO_2 em 50 mL de água destilada. As dispersões foram então sonicadas em ultrassom por 30 min. Enquanto isso, as fibras de alumina, após lavagem, secagem e pesagem, foram vedadas de forma que apenas uma das pontas da fibra estivesse livre para a passagem de líquido. Assim, após ultrassom, a dispersão de TiO_2 foi injetada na fibra com o auxílio de uma seringa até esgotamento da passagem de líquido. Após injeção, as fibras foram secas a 80°C por 12 h. Pode-se observar na Figura 3.4 que a solução inicial de TiO_2 apresentava-se branca, enquanto que após a sua injeção, esta ficou incolor. Esta mudança de coloração indica a deposição do TiO_2 na fibra.

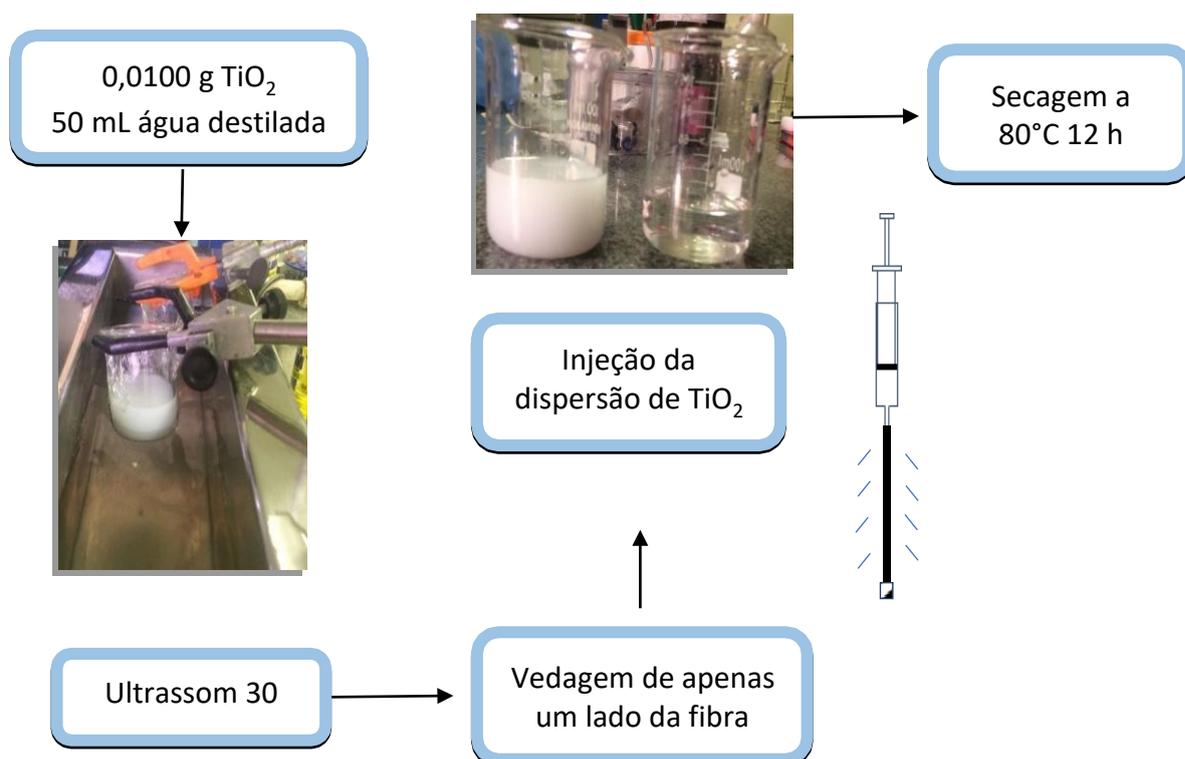


Figura 3.4 – Esquema da incorporação de TiO_2 na fibra de alumina

Para a imobilização da alga na fibra, foram adaptadas as metodologias de Markov et al. (2015) e Wang et al. (2017), conforme Figura 3.5. De forma simplificada, lotes de 20 fibras com TiO_2 imobilizado, totalizando 0,1 g TiO_2 , vedados nas duas pontas, no intuito de permitir apenas o contato externo da fibra, e foram esterilizados

sob luz UV por 20 min. Assim, os lotes foram adicionados a erlenmeyers com 200 mL de cultura algal em fase exponencial e permaneceram 15 dias nos frascos sob as mesmas condições de manutenção da alga. Para determinação da massa de alga imobilizada, um frasco sem as fibras foi utilizado como controle. Assim, a cada 3 dias, alíquotas foram retiradas de ambos os frascos e determinou-se a densidade celular das suspensões, até ser obtida a diferença de 0,1 g de alga das culturas, indicando a massa de *C. vulgaris* imobilizada. Para análise em MEV, fibras com TiO_2 foram submetidas a esse processo.

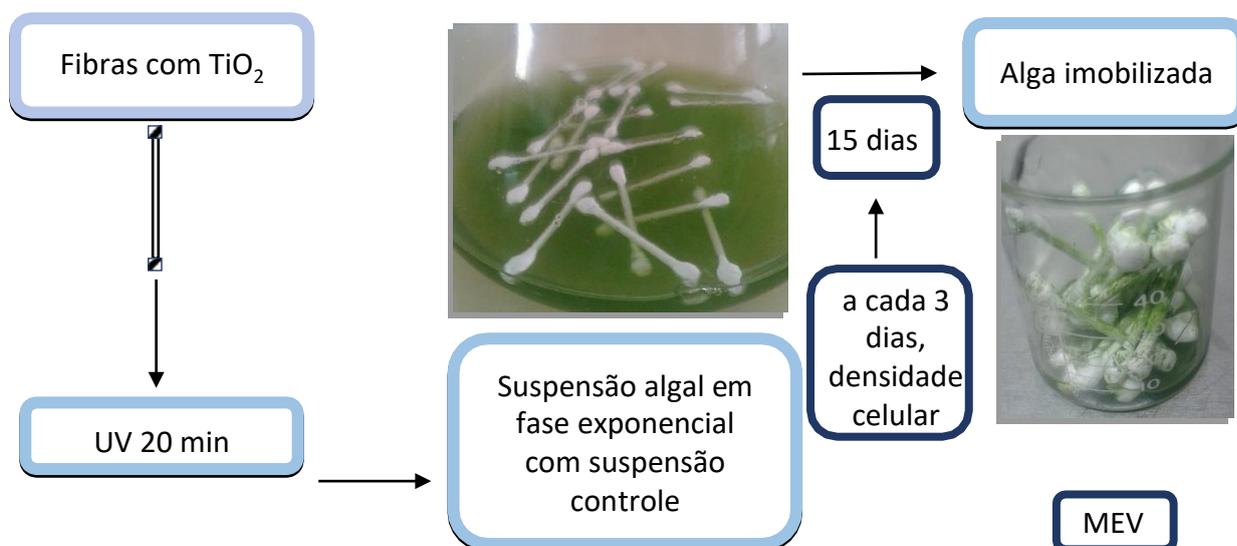


Figura 3.5 – Esquema da incorporação da alga *C. vulgaris* na fibra de alumina com TiO_2 incorporado

3.6 Ensaios de fotocatalise

O reator utilizado para a fotocatalise do Cr(VI) era constituído por um béquer de 150 mL fechado com papel filme, um agitador magnético e um suporte com um refletor e a lâmpada de tungstênio. A lâmpada era mantida a 10 cm do frasco, conforme Figura 3.6.

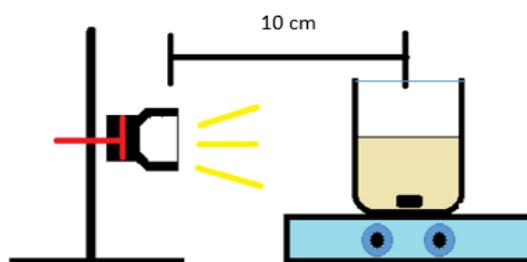


Figura 3.6 – Reator da fotocatalise de Cr(VI) pelo TiO_2

A partir da solução padrão de $500 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr(VI)}$, foram preparados 100 mL de solução de concentração $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr(VI)}$ (MALAKOOTIAN, 2015; DENG et al., 2006), variando o solvente. O pH também foi variado, sendo o ajuste realizado por H_2SO_4 e NaOH 1N . Após ajuste, os frascos permaneceram 10 min no escuro para estabilização química. Em seguida, o catalisador foi adicionado à solução e a lâmpada foi ligada. O experimento ocorreu à temperatura ambiente em agitação de 120 rpm. No instante inicial e, em tempo específicos, alíquotas da dispersão de Cr(VI) foram coletadas e analisou-se a concentração de Cr(VI) . A seguir, são apresentadas as condições específicas para cada estudo.

3.6.1 Fotocatálise somente com TiO_2

O solvente foi variado entre água destilada e meio BBM. O pH também foi variado entre 2 e 7. 100 mg de TiO_2 (MALAKOOTIAN, 2015) foram adicionados à solução como catalisador.

3.6.2 Fotocatálise com TiO_2 e TiO_2 imobilizado na fibra

O solvente utilizado foi água e o pH ajustado para 2. Como catalisadores, foram utilizados 100 mg de TiO_2 em pó e, para o caso da fibra, foram utilizadas 20 fibras totalizando 100 mg de TiO_2 imobilizado. A figura 3.7 apresenta a representação do reator com as fibras.

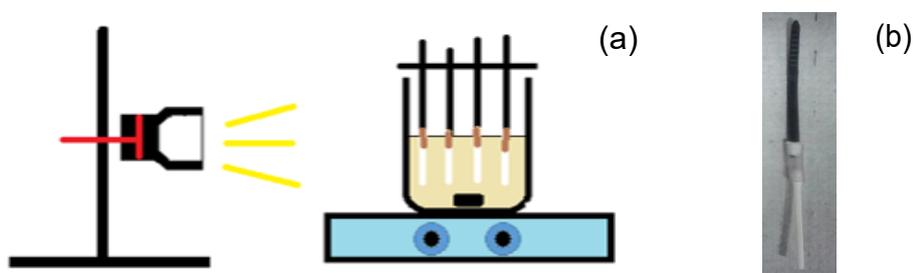


Figura 3.7 – Reator de fotocatalise de Cr(VI) pela fibra com TiO_2 incorporado (a) e fibra no reator (b)

3.6.3 Fotocatálise com alga *C. vulgaris* e TiO_2

O solvente foi variado entre água destilada e meio BBM. O pH também foi variado entre 2 e 7. Como catalisador, adicionou-se 100 mg de biomassa algal (Deng et al., 2006) variando a adição ou ausência de 100 mg de TiO₂ à solução.

3.6.4 Fotocatálise com alga *C. vulgaris* livre e alga e TiO₂ imobilizado na fibra

A água foi utilizada como solvente e o pH ajustado para 2. Como catalisador, adicionou-se 100 mg de biomassa algal. No caso da fibra, foram utilizadas 20 fibras totalizando 100 mg de TiO₂ e 100 mg de alga imobilizados.

3.6.5 Reuso das fibras com TiO₂ e com TiO₂ e alga na fotocatálise

Neste ensaio, o solvente foi água e o pH ajustado para 2. 20 fibras totalizando 100 mg de TiO₂ foram utilizadas. No caso da fibra com TiO₂ e alga, foram utilizadas 20 fibras totalizando 100 mg de TiO₂ e 100 mg de alga imobilizados. No instante inicial e após 12 h, alíquotas da solução de Cr(VI) foram coletadas e analisou-se a concentração de Cr(VI). A cada 12 h, a solução de Cr(VI) foi trocada e, sem limpeza, as fibras foram reutilizadas.

3.7 Análises estatísticas

As diferenças entre médias mostradas nos resultados das análises foram avaliadas pela análise de variância (ANOVA), utilizando o teste de Tukey com significância de 5%.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 Caracterizações

4.1.1 Caracterização do dióxido de titânio.

A partir do DRX foi possível obter o gráfico de cristalografia do TiO_2 apresentado na Figura 4.1.

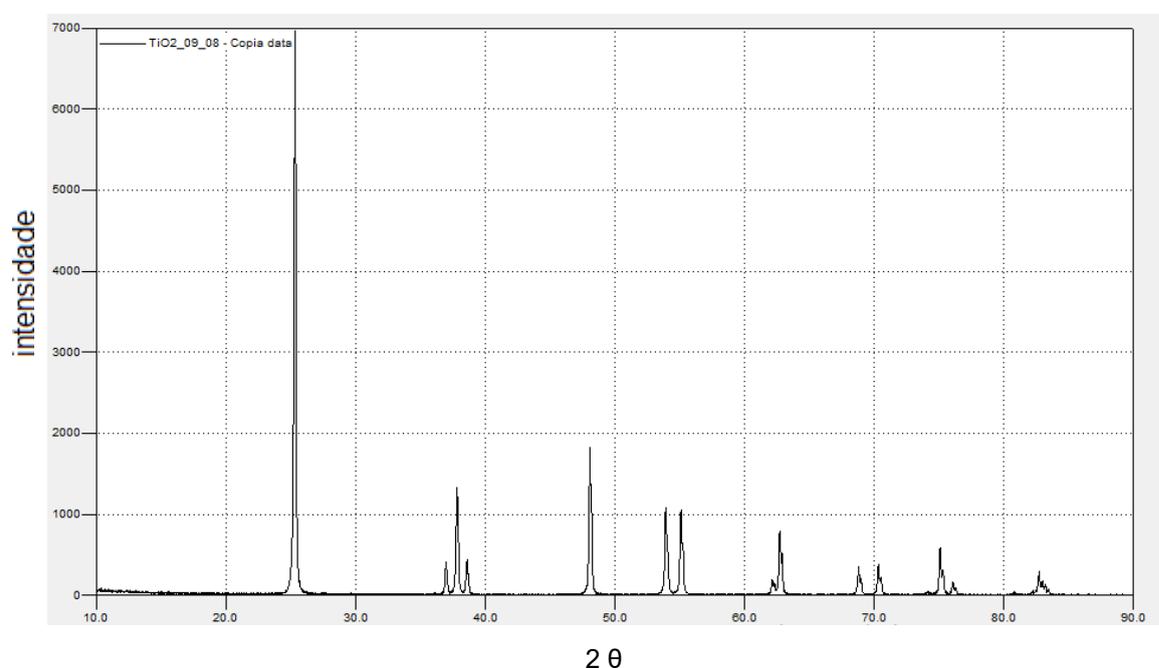


Figura 4.1 – Cristalografia do pó de TiO_2

A partir do *software Search-Match*, o material foi caracterizado como TiO_2 anatase conforme apresentado na Figura 4.2. Para o processo fotocatalítico, esta forma cristalina é de interesse já que possui maior estabilidade se comparada às demais formas (Feltrin et al., 2013).

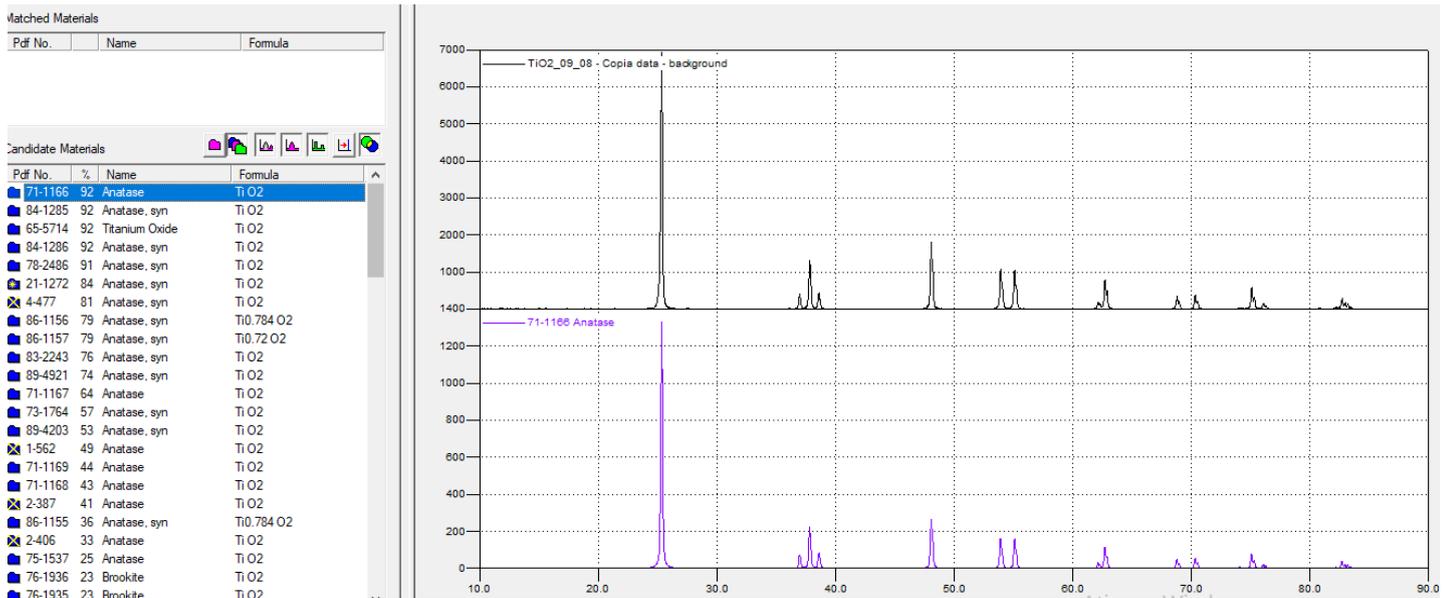


Figura 4.2 – Comparação dos dados obtidos pelo DRX como banco de dados do software *Search-Match*

Além disso, por meio do MEV (Figura 4.3) e do software *ImageJ* foi possível avaliar a morfologia do pó. As partículas apresentam tamanhos distintos e geometria irregular. Já com o EDS (Figuras 4.4 a e b), foi possível verificar a pureza do TiO₂.

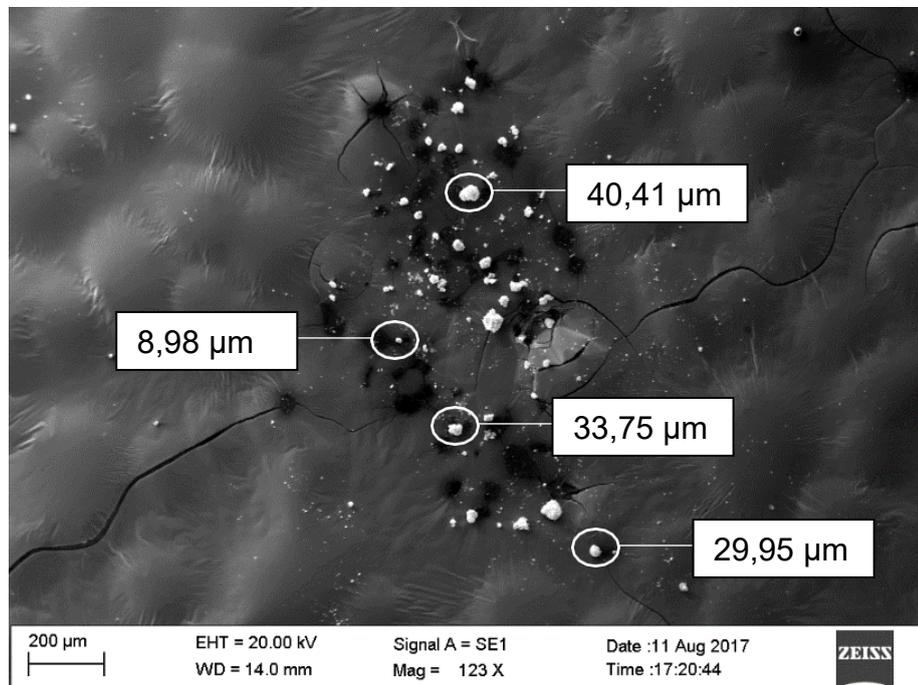


Figura 4.3 – Fotomicrografia de MEV do pó de TiO₂

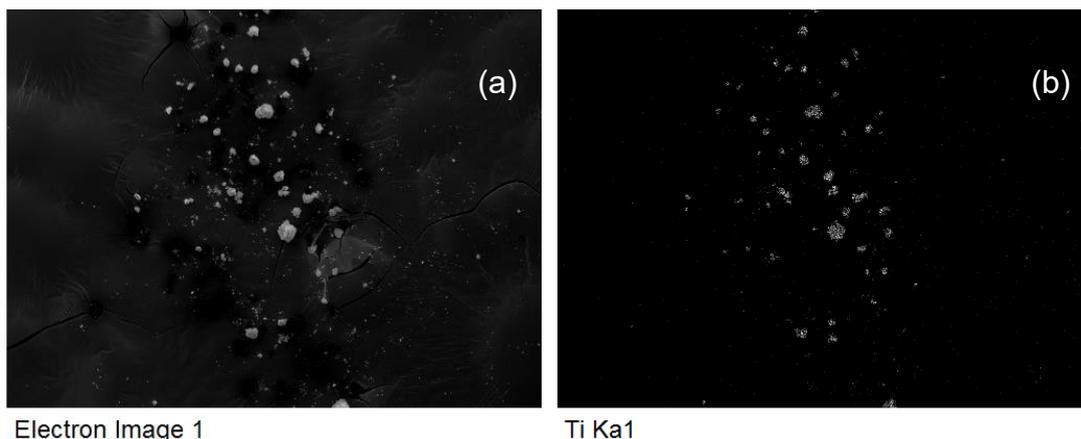


Figura 4.4 – EDS do pó de TiO₂ (a) com análise de presença de titânio (b)

4.1.2 Caracterização da alga

A partir da cepa original, foram realizados diversos repiques até a obtenção de hiperconcentração algal para a realização da caracterização da alga. A curva de crescimento foi obtida, conforme mostrado na Figura 4.5. Nota-se que houve um aumento de cerca de 91% da densidade celular da alga. Observa-se, também, que a *C. vulgaris* não apresentou fase *lag* e teve seu crescimento estabilizado no 6º dia de análise, tal como apresentado por Jena et al. (2012) para a condição de 25,2°C, meio BBM, agitação em shaker orbital a 126 rpm, fotoperíodo 16 claro: 8 escuro e intensidade luminosa de 3500 lúmens/m² proveniente de lâmpadas fluorescentes.

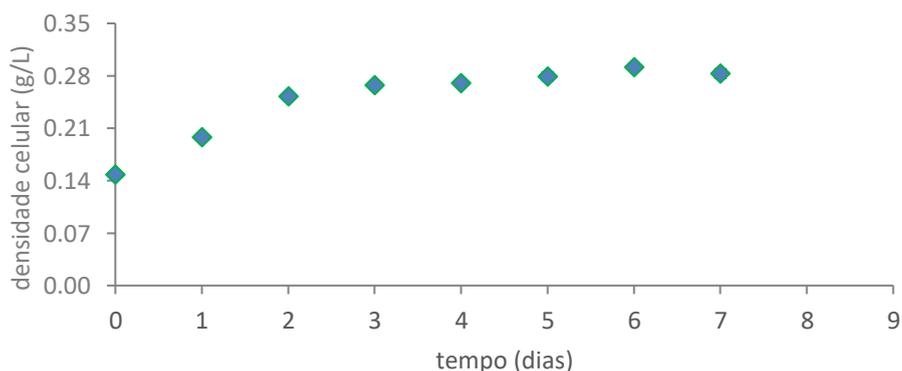


Figura 4.5 – Curva de crescimento da *C. vulgaris* em meio BBM sob fotoperíodo 12 h claro e 12 h escuro, a 22°C sem agitação

Os teores de clorofila total, o consumo de nitrogênio e fósforo e armazenamento de proteína e carbono total são apresentados na Tabela 4.1.

Conforme esperado, houve aumento da clorofila total, o que pode indicar a manutenção da viabilidade celular, uma vez que a fotossíntese em condição autotrófica é evidenciada. A redução da concentração de nitrogênio e do fósforo do meio, necessários para o metabolismo da alga, e o aumento da concentração de proteína também comprovam a viabilidade celular da alga. A redução do carbono total indica a possibilidade de uso para tratamento de efluentes orgânicos.

Tabela 4.1 - Variação de componentes no crescimento de *C. vulgaris*

Dia	Clorofila total (10 ⁻³ ppm)	Nitrogênio (mg/L)*	Fósforo (mg/L)*	Proteína (mg/L)	Carbono Total (mg/L)*
0	2,94±0,15 ^a	50,99±0,00 ^a	21,45±0,20 ^a	47,44±2,54 ^a	19,52±0,00 ^a
6	3,37±0,08 ^b	45,46±0,36 ^b	16,90±2,91 ^b	66,79±1,49 ^b	19,34±0,22 ^a
%Consumo/ Armazenamento	14,79±0,05	10,86±0,71	21,21±1,56	40,00±2,56	0,97±0,07

Notas: *análises referentes ao sobrenadante; **letras diferentes em uma mesma coluna indicam estatisticamente diferença significativa entre as amostras (p<0,05).

Além disso, com o microscópio, o MEV e o software *ImageJ*, obteve-se a morfologia da alga (Figura 4.6). Conforme observado por Richmond e Hu (2013), a *C. vulgaris* é uma microalga verde unicelular. Ela apresenta um formato circular com um tamanho entre 2 µm a 10 µm (Richmond e Hu, 2013)

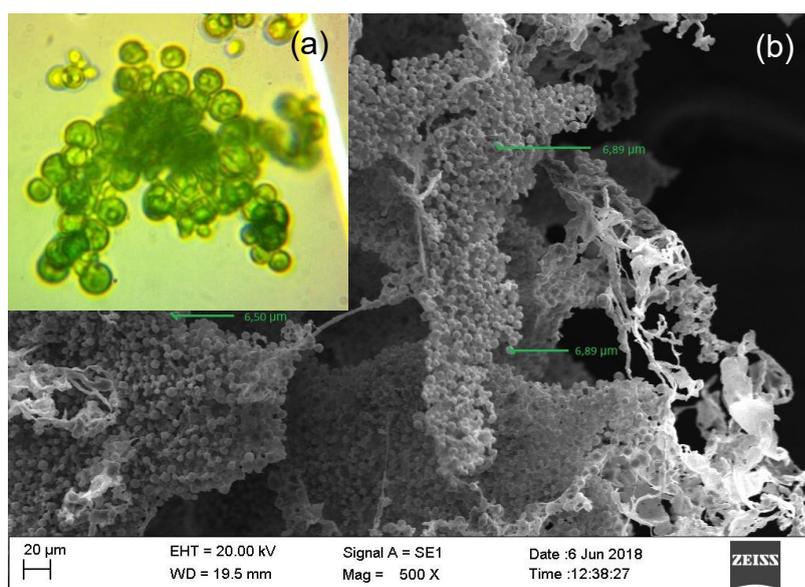


Figura 4.6 – Microscopia ótica (a) e micrografia eletrônica (b) da *C. vulgaris*

4.1.3 Especificação da lâmpada

A partir da Figura 4.7, que apresenta o perfil de intensidade luminosa da lâmpada utilizada, percebe-se que entre 500 e 900 nm, a intensidade luminosa é maior, sendo o máximo na região entre 620 e 700 nm. Segundo Ferreira (2004), a energia necessária para ativar o TiO_2 é de cerca de 3,2 eV, o que corresponde à radiação UV de comprimento de onda menor que 387 nm. Como a lâmpada apresenta uma intensidade maior em comprimentos maiores, esta pode ser usada para o processo fotocatalítico envolvendo o TiO_2 . A *C. vulgaris* por sua vez, segundo Blair et al. (2014), tem sua capacidade máxima de crescimento sob luz vermelha (650-665nm) e mínima sob luz azul (430-465nm), sendo, também, favorecida pela lâmpada utilizada.

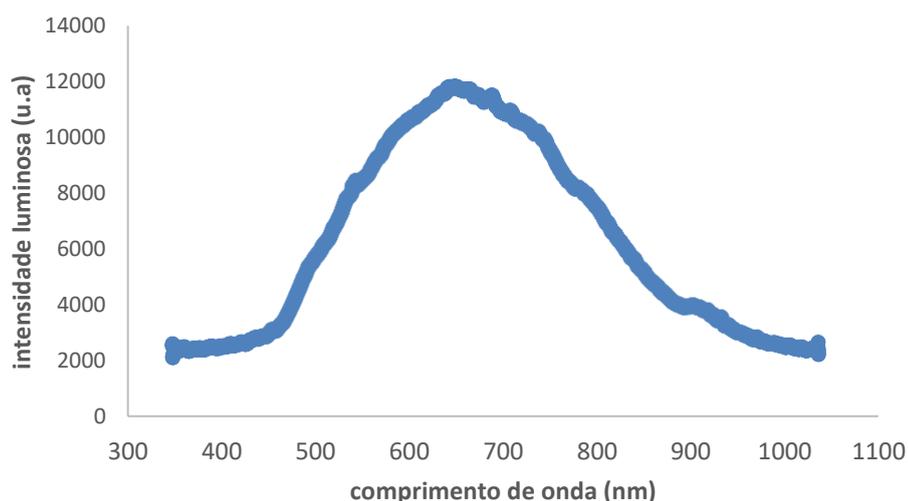


Figura 4.7 – Perfil de densidade luminosa da lâmpada de tungstênio

4.2 Adsorção e biossorção

4.2.1 Adsorção

A Figura 4.8 apresenta a isoterma de adsorção do Cr(VI) pelo TiO_2 . Como esperado, a capacidade adsortiva do TiO_2 alcançou o equilíbrio em concentrações mais altas de cromo, de modo que a capacidade adsortiva máxima (Q_e) obtida foi de

$2,87 \pm 0,09$ mg Cr(VI)/g TiO₂, em acordo com o valor obtido por Jiang et al. (2012) para TiO₂ sinterizado a 300°C.

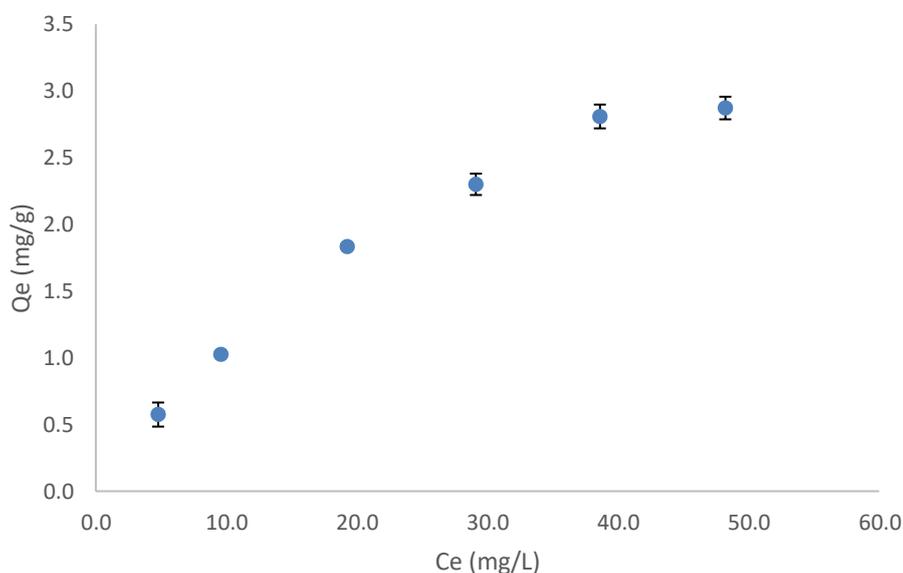


Figura 4.8 – Isoterma de adsorção de Cr(VI) pelo TiO₂

Os dados experimentais foram então ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich (Equações 10 e 11) e plotados conforme Figuras 4.9 a e b. A partir das linearizações dos modelos, foi possível obter os devidos parâmetros (C_e e Q_e), conforme Tabela 4.2.

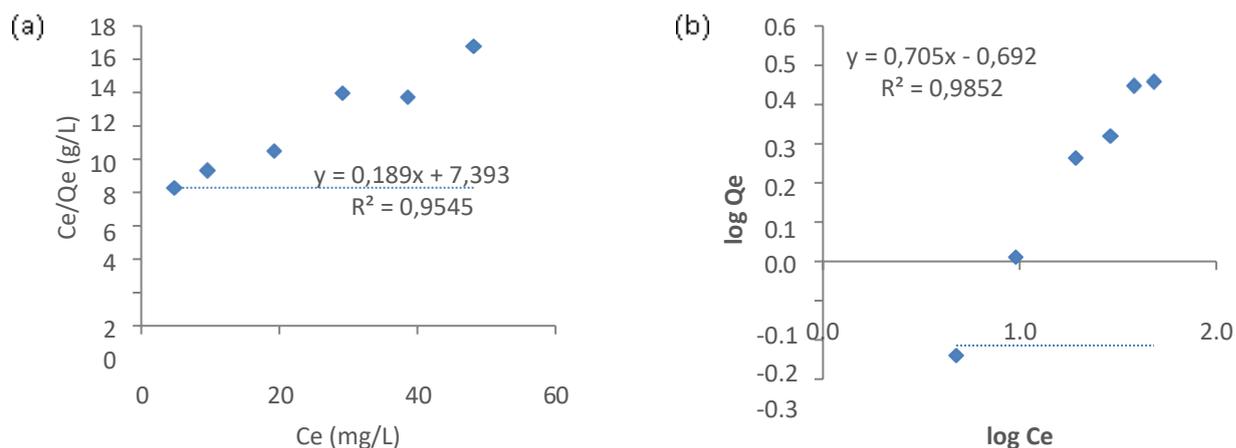


Figura 4.9 – Ajuste dos modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b) para a isoterma de adsorção de Cr(VI) pelo TiO₂

Tabela 4.2 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cr(VI) pelo TiO₂

Modelo	Parâmetro	Valor
Langmuir	$q_m(\text{mg/g})$	5,297
	$K_L(\text{L/mg})$	0,026
Freundlich	N	1,148
	$K_f(\text{L/mg})$	0,203

De acordo com os coeficientes de correlação, observa-se que os modelos apresentam uma boa representação dos dados experimentais, sendo que o modelo de Freundlich é o que mais se adequa. Segundo Chahkandi (2017), o modelo de Langmuir supõe que o adsorbato cobre uma camada única nos sítios homogêneos do adsorvente, os quais não existem interações entre moléculas adsorvidas nas posições ao redor. Já o modelo de Freundlich considera a superfície heterogênea do adsorvente. Assim, os sítios com maior tendência à adsorção são ocupados e, à medida que aumentam os sítios ocupados, a força de adsorção é reduzida.

A partir dos parâmetros obtidos para o modelo de Langmuir, Hall et al. (1966) previu se o processo de adsorção é favorável, desfavorável ou irreversível. Isto foi possível a partir do cálculo de uma constante adimensional R_L (fator de separação de Hall), Equação 13. Da Figura 4.10, percebe-se que, como $0 < R_L < 1$ na faixa de concentração estudada, o processo de adsorção é favorável. Além disso, para o modelo de Freundlich, uma vez que o parâmetro n resultou em um valor maior que 1, conclui-se, que o processo de adsorção é favorável.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (13)$$

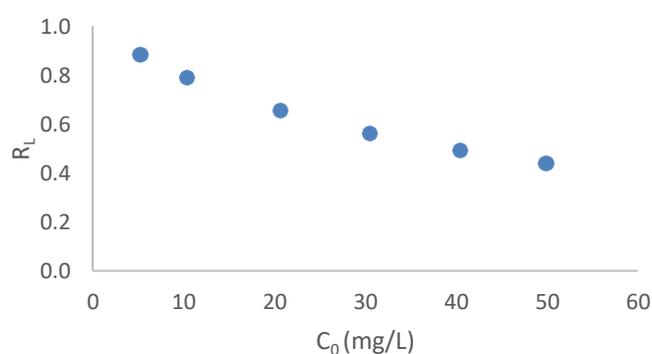


Figura 4.10 – Determinação do fator de separação de Hall em diferentes concentrações iniciais de Cr(VI) para o processo de adsorção

Conforme Figura 4.11, a cinética de adsorção nas condições experimentais foi estabilizada próximo dos 200 min, valor inferior ao obtido por Doan et al. (2015) para a adsorção de Cr. Além disso, a cinética teve um comportamento esperado baseado no modelo de adsorção. Isto é, favorável ao processo, mais rápida no começo, devido aos poucos sítios ativos ocupados, e mais lento ao longo da adsorção.

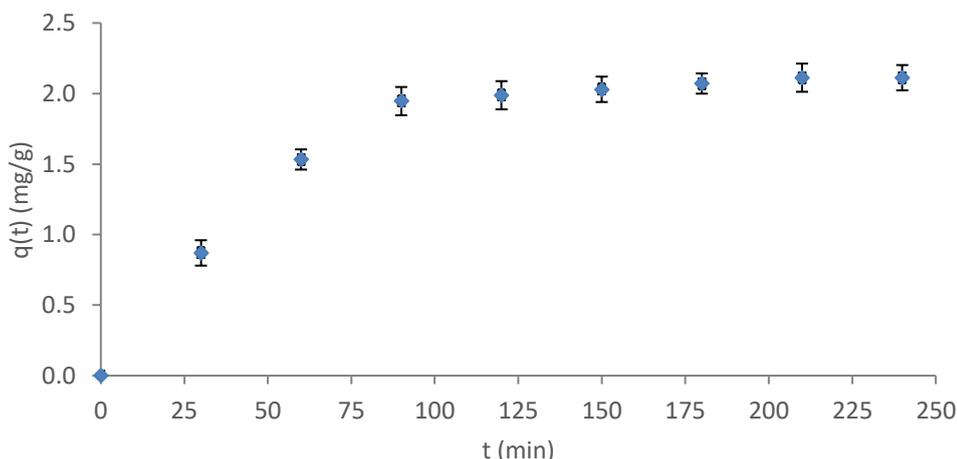


Figura 4.11 – Cinética de adsorção de Cr(VI) pelo TiO₂

No intuito de investigar a cinética e o mecanismo da adsorção do Cr(VI) pelo TiO₂, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Bangham e difusão intrapartícula, descritos pelas Equações (5), (6), (7), (8) e (9), respectivamente (CHAKANDI, 2017), foram utilizados na descrição dos dados experimentais. A Figura 4.12 apresenta os ajustes lineares das respectivas equações e a Tabela 4.3 os parâmetros específicos de cada modelo.

Tabela 4.3 – Parâmetros dos modelos cinéticos para a adsorção de Cr(VI) pelo TiO₂

Modelo	Parâmetro	Valor
Pseudo-primeira ordem	k_1 (mg min g ⁻¹)	0,010
Pseudo-segunda ordem	k_2 (mg min g ⁻¹)	0,012
Elovich	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,098
	β (g mg ⁻¹)	1,475
Bangham	M	20,903
	k_b (mg g ⁻¹)	0,194
Difusão intrapartícula	k_{dif} (mg g ⁻¹ min ^{0,5})	0,146

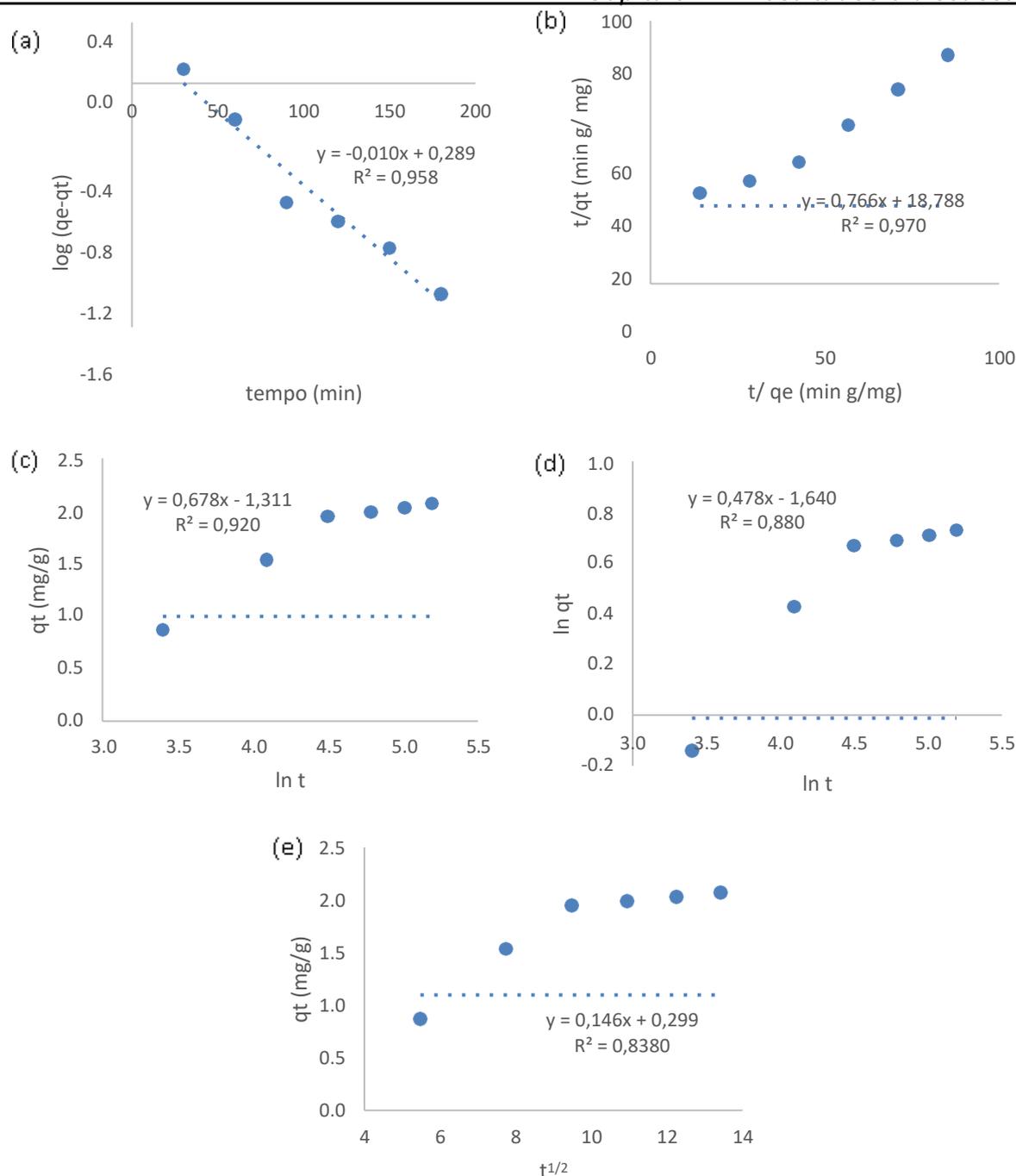


Figura 4.12 – Ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b), Elovich (c), Bangham(d) e difusão intrapartícula (e) para a adsorção de Cr(VI) pelo TiO₂

O modelo de pseudo-primeira ordem se baseia na adsorção pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente (YENNER et al. 2006). Já o modelo de pseudo-segunda ordem se baseia no adsorbato ocupando adsorvente por dois sítios ativos, considerando que há alguma reação entre adsorvente e adsorbato (BLANCHARD et al., 1984). Por fim, o modelo de difusão intrapartícula se baseia no adsorbato

passando pelos poros do adsorvente (ANNADURAI et al., 2002). Por outro lado, o modelo de Elovich leva em consideração a heterogeneidade energética da superfície do adsorvente (Al et al., 2011). Por fim, Bangham também expressa o transporte do adsorbato pelos poros do adsorvente (TUTEM et al., 1998).

As linearizações indicaram que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que mais se adequa aos dados experimentais ($R^2=0,9697$), tal como verificado por MALAKOOTIAN e MANSURI (2015). Tais autores afirmaram que o principal mecanismo que determina a adsorção é a quimiossorção, ou seja, reações químicas entre adsorvente (TiO_2) e adsorvido ($Cr(VI)$). Além disso, os modelos de Bangham ($R^2=0,8799$) e difusão intrapartícula ($R^2=0,8378$) foram os que apresentaram os menores valores de correlação, indicando, portanto, que a difusão do $Cr(VI)$ pelos poros do TiO_2 é o mecanismo que menos explica o processo de adsorção.

4.3.2 Biossorção

A Figura 4.13 apresenta a isoterma de biossorção do $Cr(VI)$ pela microalga *C. vulgaris*, em acordo com a isoterma obtida por Ardila et al. (2017). Tal como o TiO_2 , a alga teve o equilíbrio da sua capacidade biossortiva alcançada em altas concentrações de cromo. Nota-se que a capacidade biossortiva máxima (Q_e) obtida foi de $15,933\pm 0,09$ mg $Cr(VI)$ /g alga, valor cerca de 5,5 vezes superior ao obtido pelo TiO_2 ($Q_e=2,872$ mg $Cr(VI)$ /g TiO_2), em acordo com os dados obtidos por Sibi (2016).

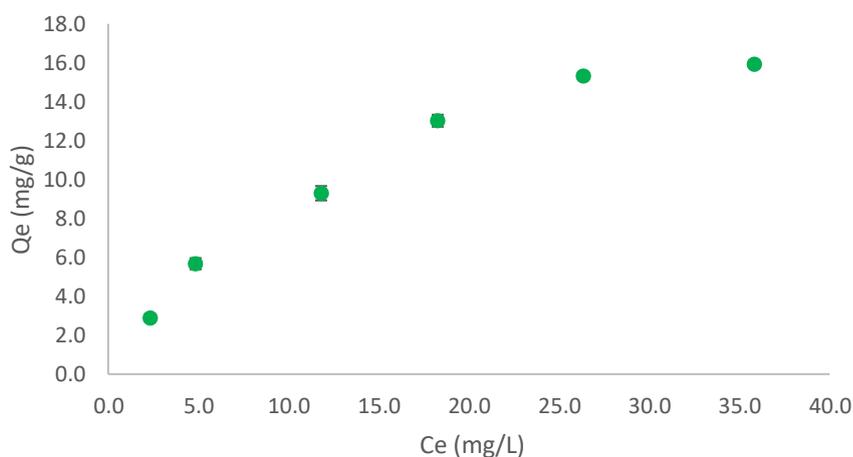


Figura 4.13 – Isoterma de biossorção do $Cr(VI)$ pela *C. vulgaris*

Os dados experimentais foram então ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich (Equações 10 e 11) e plotados conforme Figuras 4.14 a e b. A partir das linearizações dos modelos, foi possível obter os seus devidos parâmetros, conforme Tabela 4.4.

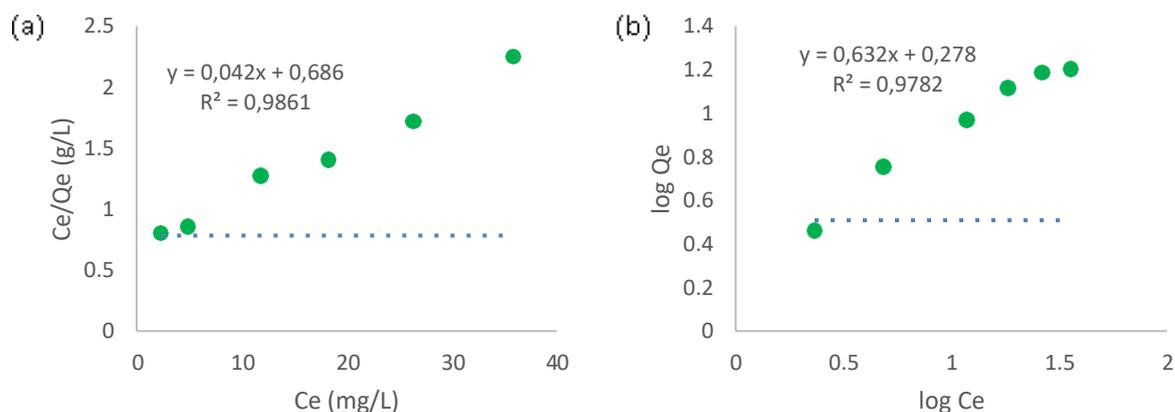


Figura 4.14 - Ajuste dos modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b) para a isoterma de biossorção de Cr(VI) pela *C. vulgaris*

Tabela 4.4 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cr(VI) pelo TiO₂

Modelo	Parâmetro	Valor
Langmuir	q_m (mg/g)	23,810
	K_L (L/mg)	0,061
Freundlich	N	1,583
	K_f (L/mg)	1,896

De acordo com os coeficientes de correlação, observa-se que ambos os modelos apresentam uma boa representação dos dados experimentais, sendo que, na biossorção, o modelo de Langmuir é o que mais se adequa. Tal como observado pela isoterma de biossorção, pelo modelo de Langmuir, o valor máximo da capacidade de biossorção da alga também é maior do que a capacidade de adsorção do TiO₂.

A partir dos parâmetros obtidos para o modelo de Langmuir, o fator de separação de Hall (R_L) também pode ser estimado (Equação 13), conforme a Figura

4.15, na qual observa-se que, novamente, na faixa de concentração analisada, o processo de biossorção é favorável, visto que $0 < R_L < 1$.

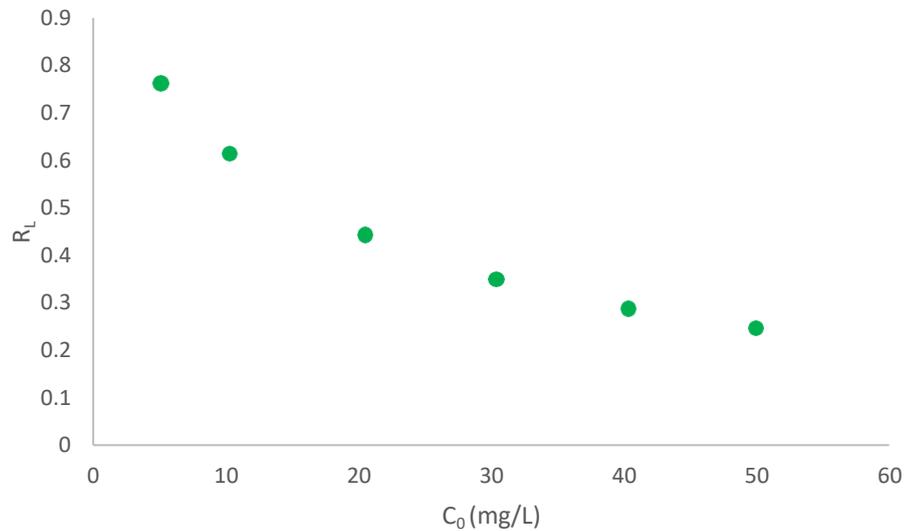


Figura 4.15 – Determinação do fator de separação de Hall em diferentes concentrações iniciais de Cr(VI) para o processo de biossorção

Além disso, para o modelo de Freundlich, uma vez que o parâmetro n resultou em um valor maior que 1, conclui-se, mais uma vez, que o processo de biossorção é favorável.

Conforme Figura 4.16, a cinética de biossorção também foi favorável, tal como abordado na cinética da adsorção.

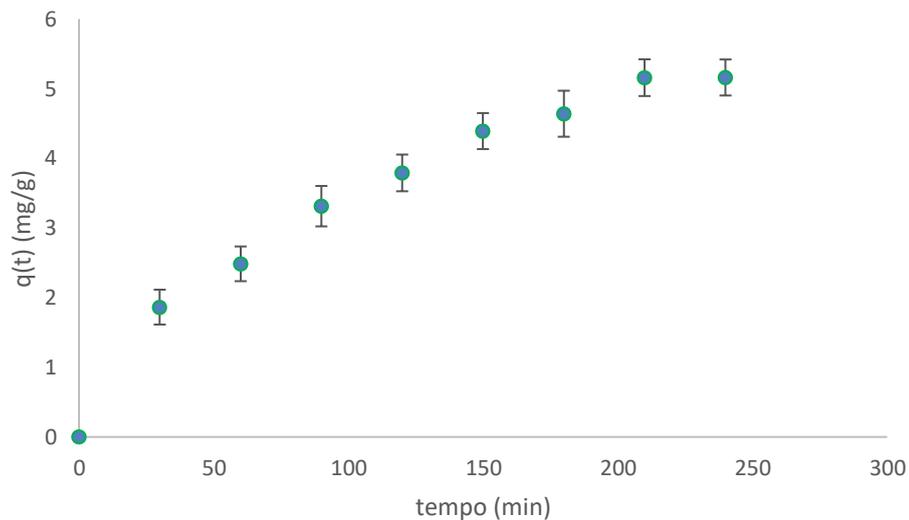


Figura 4.16 - Cinética de biossorção de Cr(VI) pela *C. vulgaris*

No intuito de investigar a cinética e o mecanismo da biossorção do Cr(VI) pela microalga, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Bangham e difusão intrapartícula, descritos pelas Equações 5, 6, 7, 8 e 9 (CHAKANDI,2017), foram utilizados na descrição dados experimentais. A Figura 4.17 apresenta as linearizações e a Tabela 4.5 os parâmetros específicos de cada modelo.

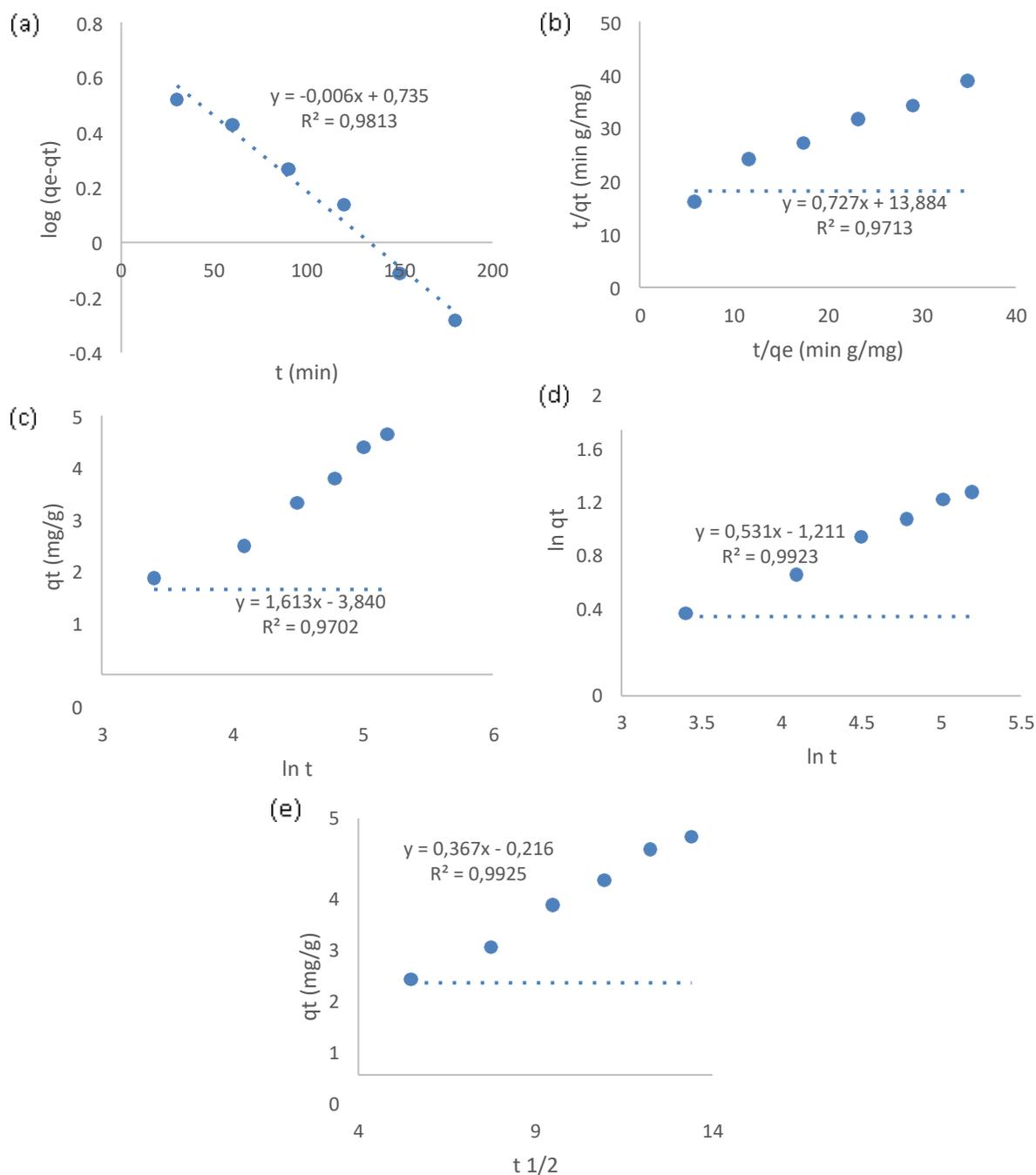


Figura 4.17 – Ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo- segunda ordem (b), Elovich (c), Bangham(d)e difusão intrapartícula (e) para a biossorção de Cr(VI) pela *C. vulgaris*

Tabela 4.5 – Parâmetros dos modelos cinéticos para a adsorção de Cr(VI) pela *C. vulgaris*

Modelo	Parâmetro	Valor
Pseudo-primeira ordem	k_1 (mg min g ⁻¹)	0,008
Pseudo-segunda ordem	k_2 (mg min g ⁻¹)	0,003
Elovich	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,038
	β (g mg ⁻¹)	0,620
Bangham	M	1,883
	k_b (mg g ⁻¹)	0,298
Difusão intrapartícula	k_{dif} (mg g ⁻¹ min ^{0,5})	0,367

As linearizações indicam que não há um modelo mais adequado aos dados experimentais, ou seja, não há um mecanismo principal que determine o processo de biossorção

4.3 Fabricação da fibra com TiO₂ e alga

4.3.1 Caracterização das fibras oca de alumina

A Figura 4.18 apresenta micrografias da fibra de alumina.

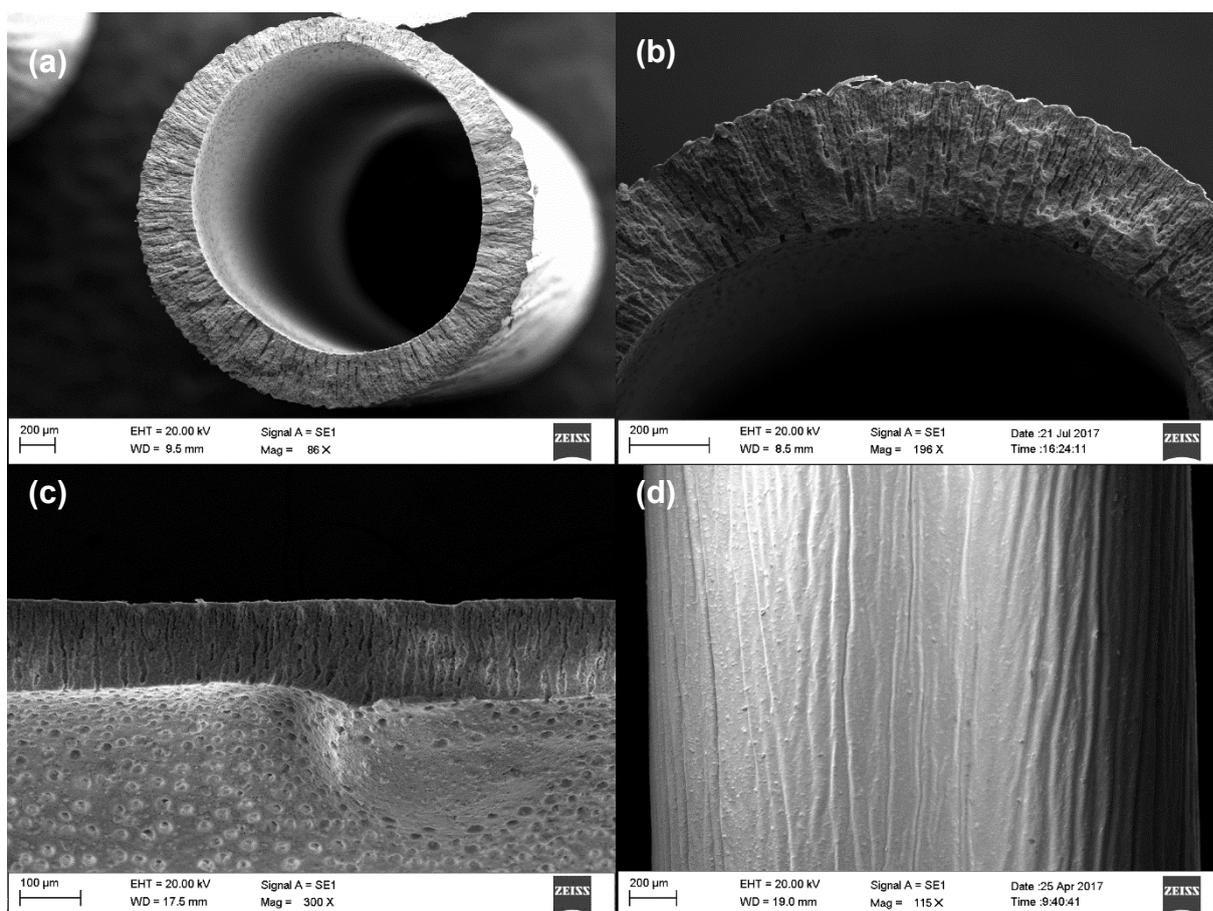


Figura 4.18 – Micrografias das fibras ocas de alumina: (a) visão geral, (b) seção transversal, (c) seção transversal com superfície interna, (d) superfície externa

Conforme apresentado na Figura 4.18 as fibras utilizadas apresentavam diâmetros externo e interno de $2253,22 \pm 14,41$ e $1788,68 \pm 24,88$ mm, respectivamente (Figura 4.18(a)). Estas dimensões caracterizam a geometria como fibra oca. Assim, tem-se um maior aproveitamento do volume reacional por área de membrana. A Figura 4.18(b) mostra que a fibra apresenta filamentos regulares que se propagaram ao longo de praticamente toda a espessura da fibra. Esta estrutura altamente filamentosa é ideal para aplicação em questão (suporte para incorporação de material sólido). A Figura 4.18(c) mostra que os filamentos permaneceram abertos no interior da fibra, o que favorecerá o processo de incorporação do TiO_2 . Com o auxílio do software *ImageJ*, o diâmetro destes filamentos no lado interno da fibra é de $16,99 \pm 3,95$ μm . Conforme observado na Figura 4.3, algumas partículas do pó de TiO_2 são maiores do que o poro da fibra. Assim, a etapa do processo de fabricação na qual a suspensão de TiO_2 permanece no ultrassom, é de grande importância, já que é responsável pela dispersão das partículas de TiO_2 possivelmente aglomeradas. Por fim, na Figura 4.18(d), observa-se que a fibra apresenta uma superfície externa densa, ideal para a deposição da alga.

Assim, a metodologia utilizada é favorável, baseado na estrutura morfológica da fibra, para a fabricação do sistema híbrido desejado. Isto é, possibilita a incorporação de TiO_2 pois apresenta poros longos e bem distribuídos pela fibra, que irão reduzir a resistência transmembrana ao fluxo de permeado, e também uma camada externa densa para a imobilização da alga.

Apesar das fibras não terem sido utilizadas para o processo de separação por membranas, é interessante destacar a permeabilidade da água em relação à fibra, visto que neste trabalho foram utilizadas soluções aquosas. Segundo Terra et al. (2017), a fibra de alumina sinterizada a 1350°C apresenta uma permeabilidade de $16,41 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{kPa}^{-1}$ e uma resistência mecânica de 31.72 kPa. A permeabilidade foi similar às obtidas por Terra et al. (2016), que produziu fibras de alumina assimétricas com maior resistência mecânica (74,50 kPa), porém com maior temperatura de sinterização (1400°C), e Lee et al. (2016), que aplicou uma temperatura ainda maior (1450°C) e obteve uma resistência mecânica um pouco menor (30,90 kPa).

4.3.2 Caracterização das fibras oca de alumina com TiO_2 e alga impregnados

Com o auxílio do EDS, (Figuras 4.19 e 4.20) foi possível determinar a localização de titânio na fibra, comprovando que com a metodologia escolhida, obteve-se sucesso, isto é, uma distribuição uniforme do TiO_2 nos filamentos da fibra. Além disso, a Figura 4.20 mostra que uma camada de TiO_2 foi formada na parte interna da fibra. A partir das pesagens realizadas, foi possível estimar o rendimento da imobilização de TiO_2 em 5mg TiO_2 /fibra de alumina de 3,5 cm. Garcia-Garcia e Li (2013) e Prasetya et al. (2017) também obtiveram sucesso com a imobilização de catalisadores em fibras cerâmicas.

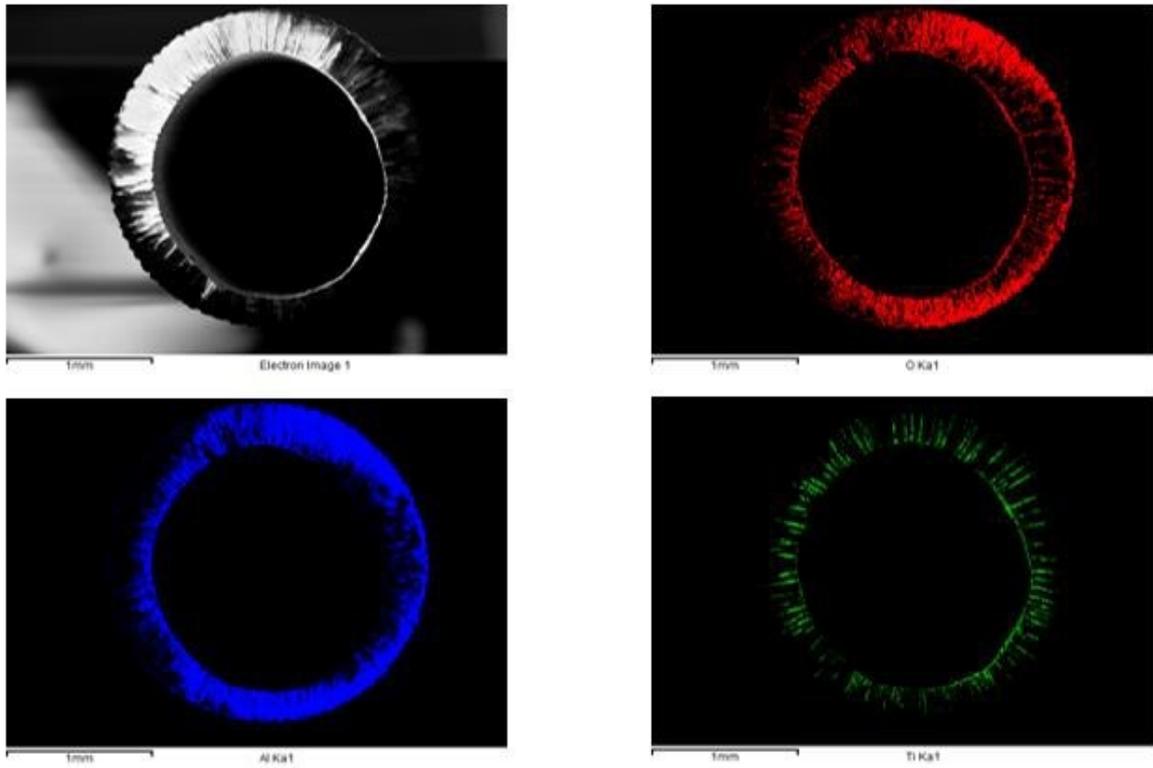


Figura 4.19 – Imagem eletrônica dos elementos presentes na fibra pós incorporação de TiO_2 , sendo vermelho (Oxigênio), azul (Alumínio) e verde (Titânio)

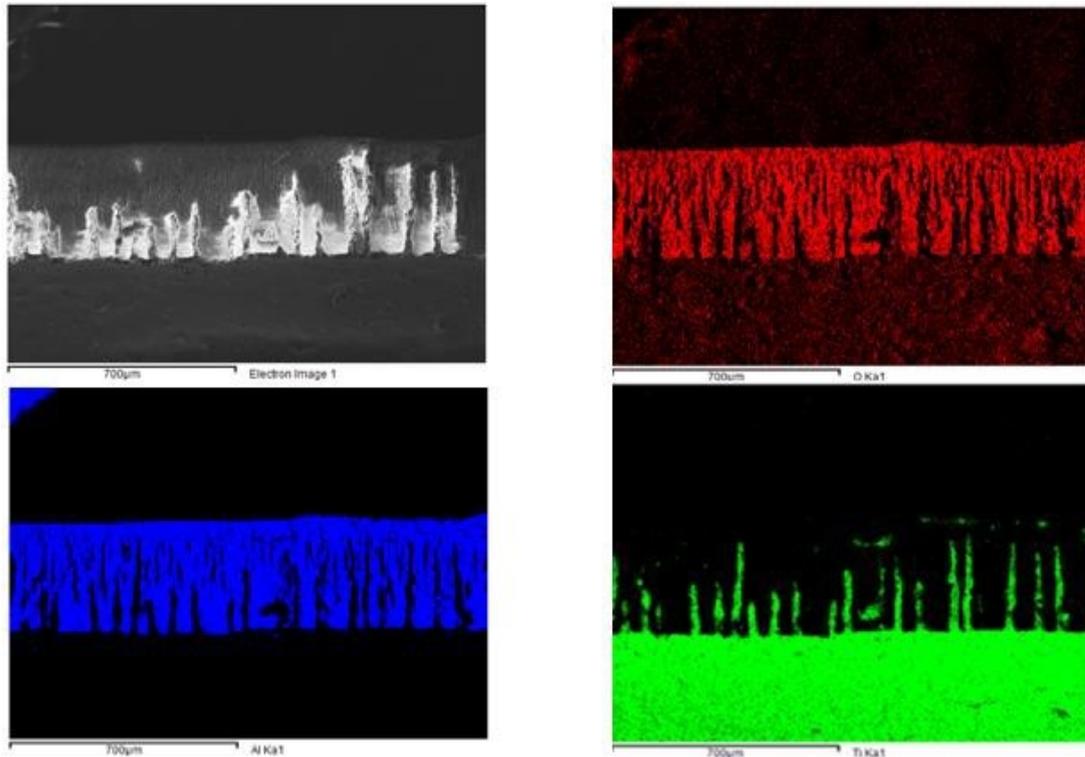
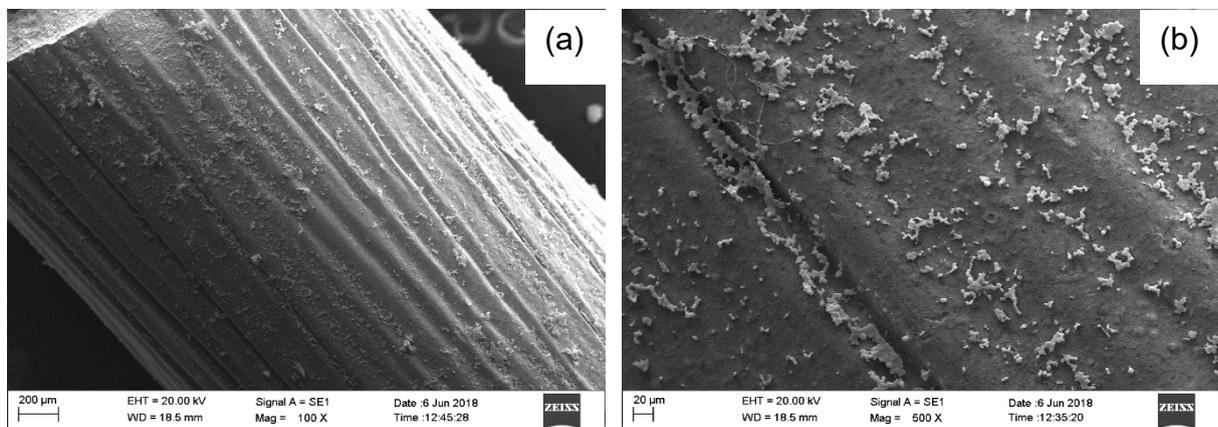


Figura 4.20 – Imagem eletrônica dos elementos presentes na fibra pós incorporação de TiO_2 , sendo vermelho (Oxigênio), azul (Alumínio) e verde (Titânio).

A Figura 4.21 apresenta as micrografias obtidas com o MEV da fibra com a



alga immobilizada.

Figura 4.21 – Micrografias obtidas com o MEV da superfície da fibra com alga incorporada com magnitudes de (a) 100 e (b) 500 vezes.

Percebe-se que a alga ficou incorporada na superfície da fibra. O rendimento do processo de imobilização foi de 5mg alga/fibra de 3,5cm com TiO_2 14 d. Este fenômeno pode ser explicado devido à influência do pH e das forças iônicas na superfície da alumina. Segundo Ortega et al. (1997), em pH abaixo do seu ponto

isoelétrico, em torno de 8,8, a alumina apresenta densidade de carga superficial positiva. Assim, como a *C. vulgaris* apresenta carga negativa (Wang et al., ano), ocorre a atração eletrostática entre a fibra e a alga, facilitando a imobilização.

4.4 Fotocatálise

4.4.1 Fotocatálise somente com TiO₂

A Figura 4.22 apresenta a taxa de fotoredução de Cr(VI) nos diferentes sistemas pretendidos. Conforme observado por Malakootian e Mansuri (2015), quanto maior o tempo de exposição à luz, melhor o processo de fotocatálise com TiO₂. Além disso, o processo tende a estabilizar com o tempo devido à mudança da concentração de radicais hidroxila produzidos no processo de fotocatálise na superfície do TiO₂.

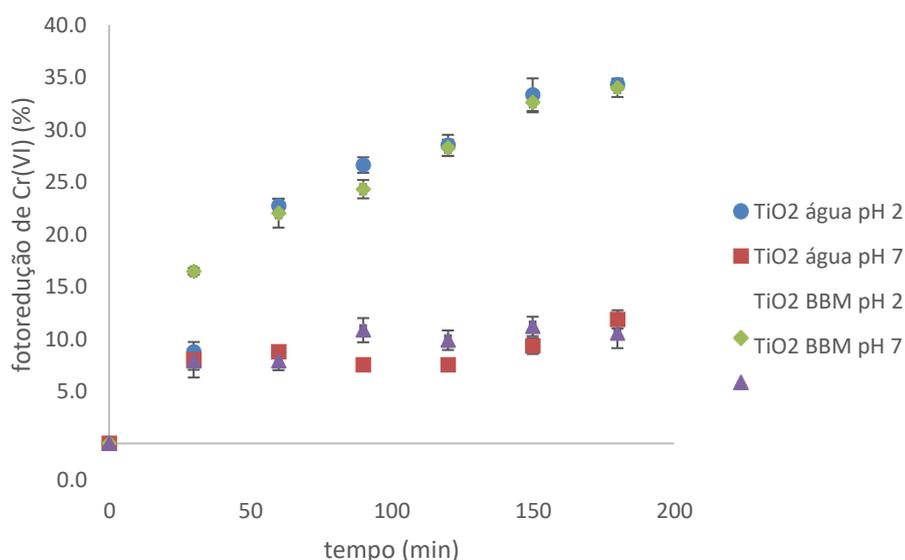


Figura 4.22 – Fotoredução de Cr(VI) em diferentes sistemas com o TiO₂

Em relação ao pH, observa-se que as maiores eficiências de fotoredução foram em meios ácidos, conforme também observado por Yoon et al. (2009), o que ocorre devido à influência do pH na concentração de OH na superfície do TiO₂. Em pH baixo, a superfície do dióxido de titânio está presente principalmente nas formas de Ti-OH e Ti-OH₂⁺, o que facilita a associação das espécies de Cr(VI), CrO₄²⁻ e Cr₂O₇²⁻, na superfície do TiO₂ por meio de atração eletrostática, aumentando, portanto, a

remoção de Cr(VI). Já em pH neutro ou básico, o OH se dissocia formando TiO^- , havendo, portanto, uma repulsão eletrostática em relação às espécies negativamente carregadas de Cr(VI), diminuindo a remoção (ASUHA et al., 2010).

Em relação ao meio, observa-se que a fotoredução de Cr(VI) em água e em meio BBM apresentou comportamentos similares. Segundo Wang et al. (2013), os cátions e ânions inorgânicos não apresentam um comportamento regular em relação à fotocatalise do Cr(VI). Assim, como o meio BBM é composto principalmente por sais inorgânicos, é possível que ele não influencie tanto o processo.

A fim de comparação com o efeito da adição da alga, o experimento de fotocatalise envolvendo somente o TiO_2 teve alíquotas coletadas também nos tempos de 1 e 2 dias, conforme Tabela 4.6. Observa-se, novamente, que os sistemas que apresentaram as menores eficiências de fotoredução foram aqueles em pH 7. Também é válido ressaltar que, com o tempo de 2 dias de processo, cerca de 90% do Cr(VI) foi reduzido nos meios ácidos com BBM e água, indicando que, com o aumento do tempo, pode-se remover quase todo o Cr(VI) da solução. Os resultados obtidos para o tempo de 3h foram similares aos de Zhao et al. (2013) e Djellabi et al. (2016).

Tabela 4.6 – Taxa de fotoredução de Cr(VI) em sistemas com TiO_2 em diferentes tempos

Sistema	Taxa de fotoredução de Cr(VI) (%)		
	3 h	1 dia	2 dias
TiO ₂ água pH 2	34,30±0,48 ^a	84,91±2,26 ^a	89,15±1,26 ^a
TiO ₂ água pH 7	11,85±0,88 ^b	12,08±1,86 ^b	14,99±0,75 ^b
TiO ₂ BBM pH 2	34,00±0,88 ^a	83,14±0,56 ^a	90,58±0,98 ^a
TiO ₂ BBM pH 7	10,53±1,42 ^b	12,05±0,93 ^b	15,13±0,93 ^b

Nota: *letras diferentes em uma mesma coluna indicam estatisticamente diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

O processo de fotocatalise com o TiO_2 na fibra também foi realizado no intuito de verificar a influência da imobilização. O experimento ocorreu em água e pH 2.

Conforme observado na Figura 4.23, o comportamento dos dois sistemas é similar até cerca de 90 min de processo. A partir de tal instante, a fotoredução da fibra com o TiO₂ passa a ser ligeiramente superior, chegando a 94,09±0,79% de redução, enquanto o TiO₂ em pó chega a 89,0,3±1,52%. A melhoria no processo de fotocatalise devido à imobilização do TiO₂ também foi observada por Zhao et al. (2013), que imobilizou o TiO₂ em óxido de grafeno, e por Yan et al. (2005) que imobilizou o TiO₂ em fibras óticas de silicone.

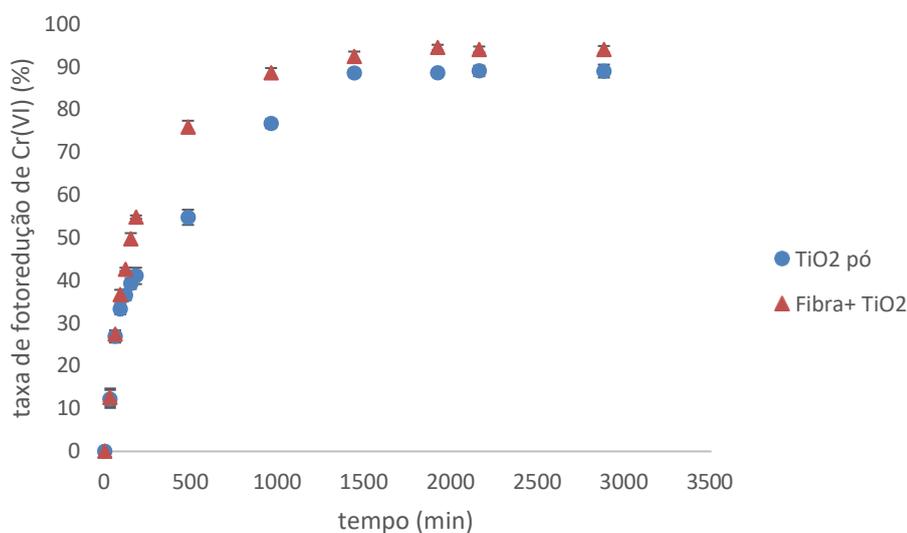


Figura 4.23 – Fotoredução de Cr(VI) com o TiO₂ em pó e na fibra

Assim, a alta porosidade do suporte utilizado para imobilização do TiO₂ não prejudicou a transferência de massa do cromo presente na solução até os sítios ativos do TiO₂ que estavam dentro dos filamentos da fibra. Portanto, o suporte proposto apresenta-se como uma alternativa promissora para ser utilizado no processo de fotocatalise do cromo utilizando TiO₂. A fibra com o TiO₂ imobilizado é de interesse, pois há a possibilidade da recuperação e reuso do TiO₂ da solução sem a necessidade de tratamentos posteriores.

4.4.2 Fotocatálise com a microalga *C. vulgaris*

A Figura 4.24 apresenta os resultados para os experimentos de fotocatalise com a microalga *C. vulgaris* em diversos sistemas.

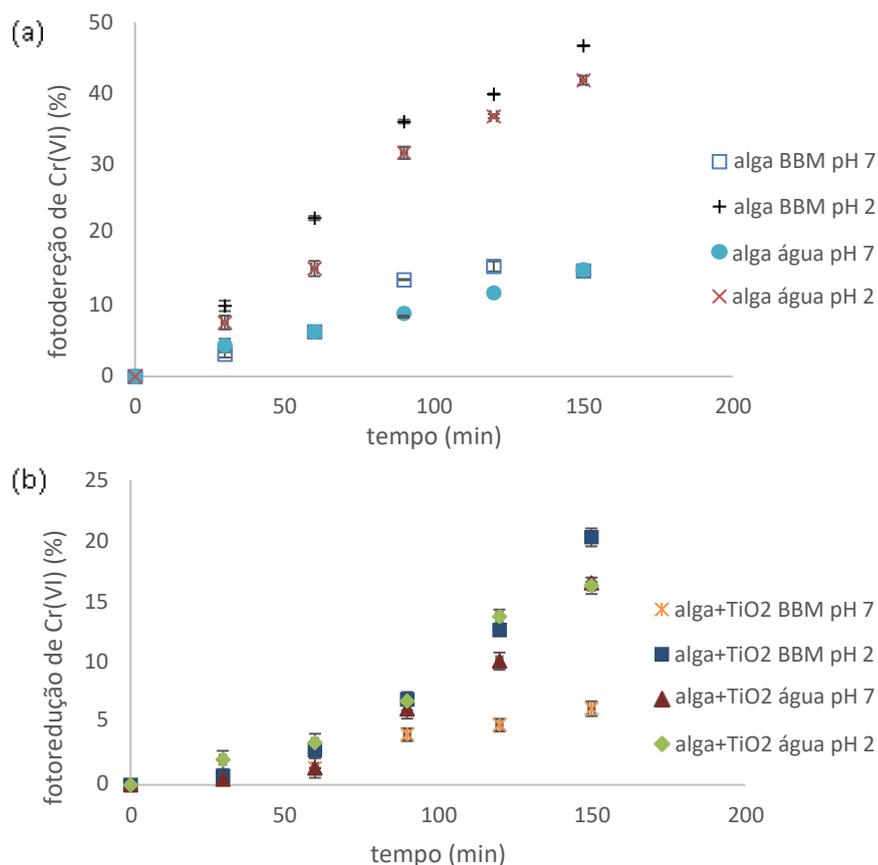


Figura 4.24 – Fotoredução de Cr(VI) em diferentes sistemas com alga *C. vulgaris* sem TiO₂(a) e com TiO₂(b)

Nota-se que, o aumento do tempo de processo é favorável à fotoredução do Cr(VI). Os sistemas que resultaram em maiores eficiências foram com somente alga em pH 2, sendo, neste caso, o meio BBM (%Red = 46,71±0,71) maior que a água (%Red = 41,83±0,62%). Além da questão da influência do pH sob as diferentes formas do Cr(VI), a *C. vulgaris* também libera mais elétrons livres e matéria orgânica ácida, como ácido oxálico e ácido oleico, sob iluminação em condições ácidas, melhorando, assim, o processo de fotocatalise (DELLAGRECA et al., 2010, DENG et al., 2006, LIU et al. 2016).

Observa-se também que os sistemas com a presença de alga e TiO₂ em pó apresentaram comportamentos similares e de menor rendimento quando comparado com o sistema apenas com a alga em pH 2. Isso se deve ao efeito anti-algal do TiO₂ sugerido por Suzuki et al. (2017). Durante o processo de fotocatalise, H₂O₂ pode ser produzido e, se em contato com a alga, pode gerar danos na parede celular. Ao entrar

nas células, o peróxido de hidrogênio pode oxidar o DNA e proteínas, reduzindo a viabilidade celular.

Por fim, percebe-se que os sistemas com a alga isolada em pH 2 (%Red_{BBM}=46,71±0,04%; %Red_{água}=41,83±0,62)% apresentaram um rendimento maior do que o obtido pelos sistemas com o TiO₂ em pó em pH 2 (%Red_{BBM}=34,00±0,88%; %Red_{água}=34,30±0,48%).

A Tabela 4.7 apresenta as taxas de fotoredução de Cr(VI) em tempos maiores que 3 h. Nota-se que houve um aumento da fotoredução com o aumento do tempo e que os sistemas com somente a alga em pH 2 conseguiram atingir 100% de redução de Cr(VI) em 1 dia.

Tabela 4.7 – Taxa de fotoredução de Cr(VI) em sistemas com alga em diferentes tempos

Sistema	Taxa de fotoredução de Cr(VI) (%)		
	3 h	1 dia	2 dias
Alga BBM pH 7	14,90±0,85 ^a	20,39±0,11 ^a	22,85±0,57 ^a
Alga BBM pH 2	46,71±0,04 ^b	100,00±0,00 ^b	100,00±0,00 ^b
Alga água pH 7	15,09±0,07 ^a	18,97±0,73 ^a	26,12±0,80 ^c
Alga água pH 2	41,83±0,62 ^c	100,00±0,00 ^b	100,00±0,00 ^b
Alga+TiO ₂ BBM pH 7	6,24±0,61 ^d	15,95±0,80 ^c	16,66±0,62 ^d
Alga+TiO ₂ BBM pH 2	20,29±0,74 ^e	21,95±0,63 ^d	27,14±0,10 ^c
Alga+TiO ₂ água pH 7	16,55±0,08 ^f	24,39±0,59 ^e	28,29±0,75 ^{c,e}
Alga+TiO ₂ água pH 2	16,32±0,68 ^f	26,68±0,66 ^e	28,86±0,25 ^e

Nota: *letras diferentes em uma mesma coluna indicam estatisticamente diferença significativa entre as amostras (p≤0,05).

A densidade celular da microalga *C. vulgaris* durante o processo de fotocatalise também foi estudada. Tal como previsto devido ao efeito anti-algal, os meios que apresentaram o TiO₂ em pó em contato com a alga foram aqueles nos quais houve redução da densidade celular (Figura 4.25). Percebe-se que, para esses sistemas, os comportamentos foram similares a um mesmo pH de modo que houve menor redução da densidade para pH 7, ou seja, o pH ideal de crescimento da alga.

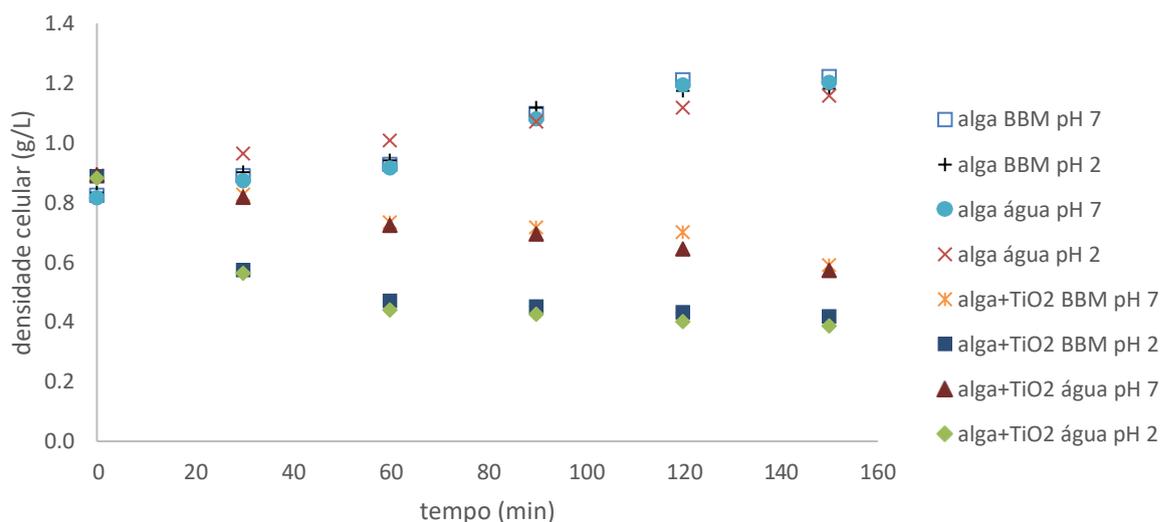


Figura 4.25 – Densidade celular da *C. vulgaris* durante a fotocatalise em diversos sistemas

Nota: desvio padrão para todos os pontos entre 0,01 e 0,04, por isso, não representado no gráfico.

A figura 4.26 apresenta a densidade celular nos sistemas somente com alga a fim de investigar melhor a influência do meio e do pH.

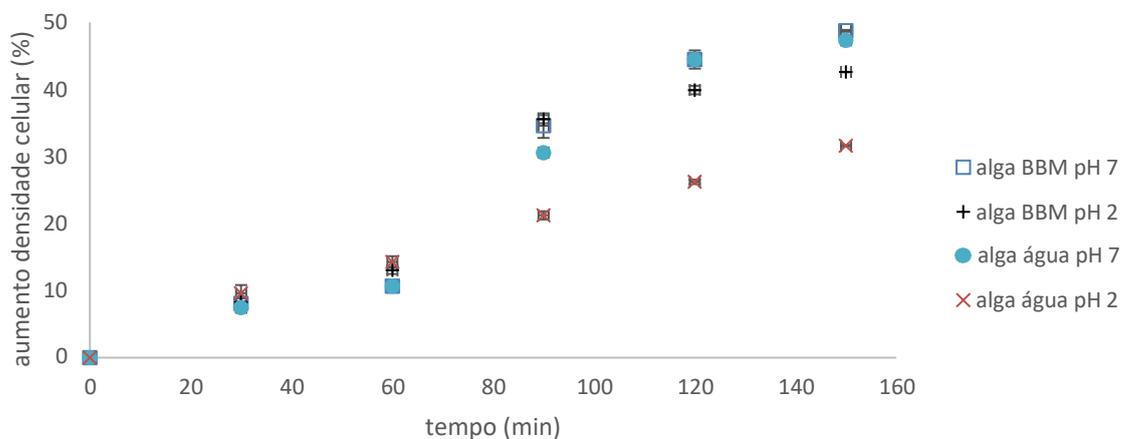


Figura 4.26 – Taxa de aumento da densidade celular da *C. vulgaris* durante fotocatalise para sistemas somente com alga

Apesar de parecidos, segundo Figura 4.25, os sistemas somente com a alga apresentam comportamentos distintos (Figura 4.26). Observa-se que houve aumento da densidade celular semelhante em todos os sistemas até 60 min de processo e, posteriormente, os meios com o pH 7, ótimo para o crescimento da *C. vulgaris*, foram aqueles nos quais a alga teve seu maior aumento de densidade celular, seguidos do sistema em meio BBM pH 2 e, por fim, água em pH 2, sem nutrientes específicos.

Por fim, o processo de fotocatalise com o TiO₂ e a alga na fibra também foi realizado no intuito de verificar a eficiência deste processo híbrido, representado pela Figura 4.27.

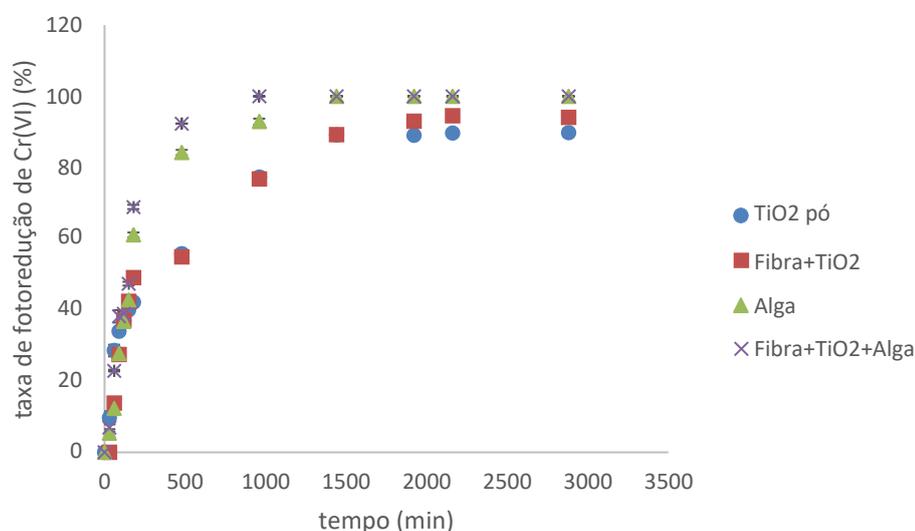


Figura 4.27 – Fotoredução de Cr(VI) nos sistemas de TiO₂ e alga livres, TiO₂ e TiO₂ com alga imobilizados na fibra cerâmica

Conforme observado na Figura 4.27, o comportamento de todos os sistemas é similar até, aproximadamente, 90 min de processo. A imobilização da alga na fibra aumentou a taxa de fotoredução do Cr(VI). Após 3 h de processo, 68,88±0,61% de Cr(VI) foi reduzido utilizando as fibras com TiO₂ e alga, enquanto 54,85±0,37% de Cr(VI) foi reduzido na presença da fibra somente com TiO₂.

Além disso, em tempos maiores de processo, a fibra com a alga e o TiO₂ também teve uma maior eficiência. De modo que, 100% de Cr(VI) foi reduzido em 24 h de processo fotocatalítico somente com alga, enquanto que a mesma redução foi obtida em 16 h utilizando a fibra com TiO₂ e alga imobilizados. Assim, o tempo para total redução do cromo foi diminuído quando a fotocatalise foi realizada com o sistema

híbrido proposto (alga e TiO_2 imobilizados na fibra). Tal como discutido anteriormente, o TiO_2 no processo fotocatalítico gera peróxido de hidrogênio, citotóxico à alga. Assim, como a *C. vulgaris* e o TiO_2 estão imobilizados na fibra e separados entre si, há uma menor tendência de interação entre a alga e o H_2O_2 , aumentando a viabilidade algal, e, conseqüentemente, a eficiência no processo de fotoredução do Cr(VI) .

Assim, baseado na discussão realizada, a figura 4.28 apresenta uma proposta para o mecanismo da fotoredução de Cr(VI) pelo TiO_2 e alga imobilizados na fibra.

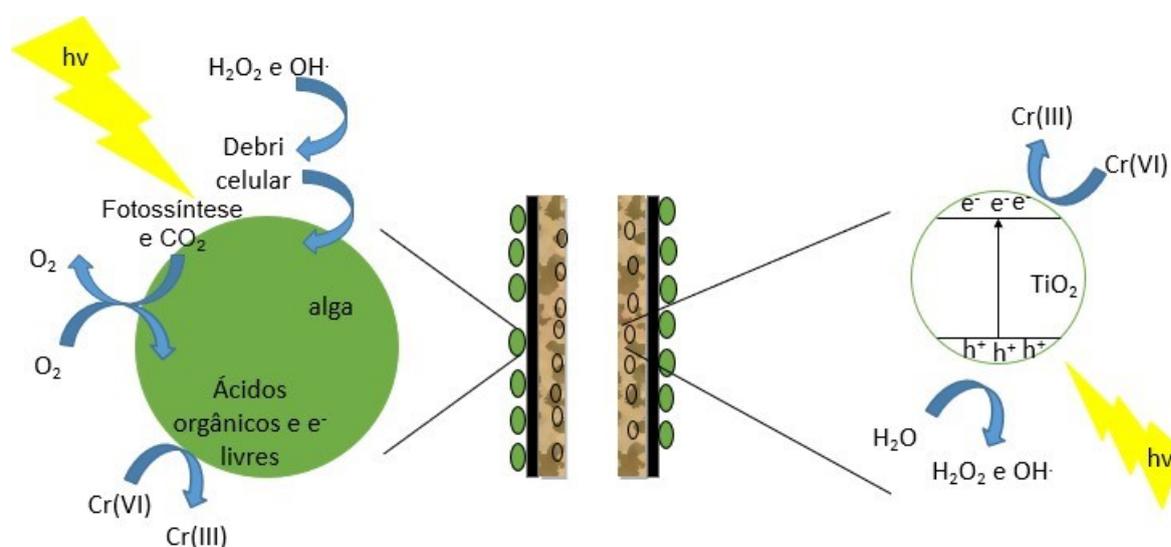


Figura 4.28 – Esquema da fotoredução de Cr(VI) pela fibra com TiO_2 e alga

4.4.3 Reuso das fibras no processo de fotocatalise com a microalga *C. vulgaris*

Dos resultados dos testes de reuso da fibra (Figura 4.29), a atividade fotocatalítica da fibra somente com TiO_2 imobilizado diminuiu em 8,64% depois de 5 ciclos. Isso se deve principalmente à adsorção irreversível do Cr(VI) na fibra e no TiO_2 e à perda de sítios ativos. Já a atividade da fibra com TiO_2 e alga reduziu em 9,00% depois de 5 ciclos. Após os 2 primeiros ciclos, a eficiência da fotoredução de Cr(VI) diminuiu, mas permaneceu alta (94% no terceiro ciclo). Wang et al. (2007) e Wang et al. (2017) também obtiveram reduções similares de eficiência do sistema híbrido alga e TiO_2 em membrana polimérica após 5 ciclos de 200 min cada, justificando a alta eficiência mantida devido à presença das células algais mortas. Assim, a perda de eficiência foi relativamente baixa, o que mostra a eficiência do processo de

imobilização e a possibilidade de reuso do sistema proposto.

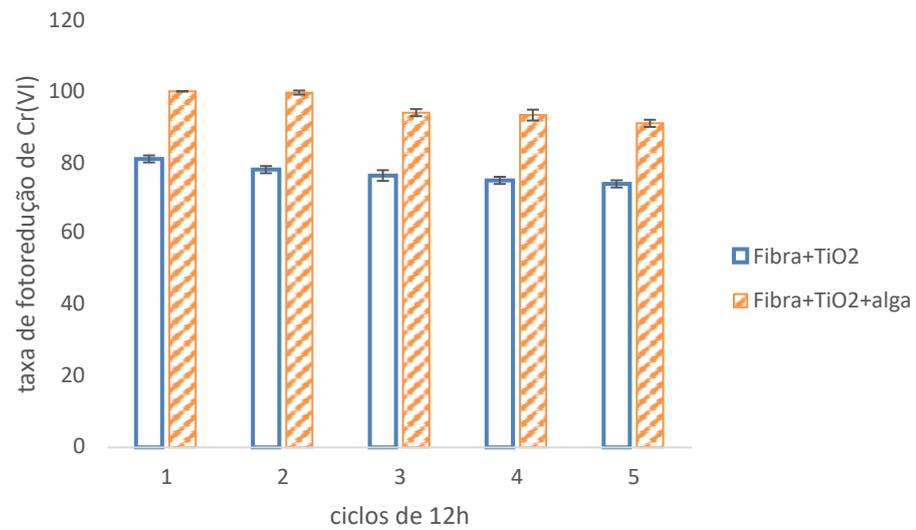


Figura 4.29 – Reuso das fibras para a fotoredução de Cr(VI) em ciclos de 12 h com concentração inicial de 10 mg L⁻¹ Cr(VI) e pH 2

Capítulo 5

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Nesse capítulo são apresentadas as conclusões obtidas neste estudo além das sugestões dedicadas a trabalhos futuros.

Os resultados deste trabalho permitiram pontuar as seguintes conclusões:

1. A anatase é a forma cristalina predominante no pó de TiO₂, o que favorece o processo de fotocatalise. O pó apresenta geometria irregular
2. A alga *C. vulgaris* não apresentou uma fase *lag* em seu crescimento.
3. A lâmpada de tungstênio (100 W, 220 V, FLC) possui um espectro luminoso adequado para o TiO₂ e para a alga.
4. Os processos de sorção do cromo em TiO₂ e na alga são favoráveis. Contudo, a adsorção de cromo em TiO₂ foi de 2,87±0,09 mg Cr(VI)/g TiO₂, nas condições pH 2 e água como solvente. A biosorção de cromo na alga foi de 15,933±0,09 mg Cr(VI)/g alga nas mesmas condições. Assim, os processos de sorção não são suficientes para o tratamento de efluentes com cromo.
5. A adsorção de Cr(VI) no TiO₂ foi melhor representada pelo modelo de Freundlich e sua cinética pelo modelo de pseudo-segunda ordem, mostrando que a quimiossorção é o mecanismo que explica melhor o processo de adsorção. Já a biossorção de Cr(VI) foi melhor representada pelo modelo de Langmuir e sua cinética não apresentou um modelo específico, mostrando que, devido à complexidade da alga, não há um mecanismo específico para a biossorção.
6. A metodologia de imobilização de TiO₂ teve sucesso, sendo obtida uma distribuição uniforme do material pelos poros da fibra conforme resultado apresentado de EDS.
7. A etapa no ultrassom é de grande importância para a imobilização do TiO₂, pois permite uma dispersão do pó no meio aquoso.
8. A metodologia de imobilização da alga teve sucesso, sendo obtida uma camada que, visualmente, não se soltou da fibra quando em solução de cromo.

9. O processo de fotocatalise com o TiO_2 na fibra mostrou-se viável para a redução do Cr(VI), visto que o sistema reduziu cerca de 95% do Cr(VI) em 2 dias.

10. Nos sistemas de fotocatalise com TiO_2 , verificou-se que o pH 2 é melhor para o processo e que o meio BBM apresenta pouca influência.

11. Nos sistemas de fotocatalise com a alga, obteve-se uma redução de 100% de Cr(VI) em 1 dia, verificou-se que pH ácido é melhor para o processo de fotocatalise com a alga, porém pior para o desenvolvimento celular, e que o meio BBM apresentou certa influência no processo.

12. Confirmou-se que o TiO_2 possui um efeito anti-algal.

13. O processo de fotocatalise com o TiO_2 e a alga na fibra mostrou-se viável para a redução do Cr(VI), visto que o sistema reduziu cerca de 100% de Cr(VI) em 16 h.

14. As fibras com TiO_2 tiveram uma redução de 8,64% de eficiência na fotoredução de Cr(VI) após 5 ciclos de 12 h cada, enquanto as fibras com TiO_2 e alga tiveram uma redução de 9,00% de eficiência, mas ainda viáveis.

Assim, conclui-se que o sistema híbrido proposto, formado pela deposição de TiO_2 nos filamentos de fibra oca de alumina e da alga *C. vulgaris* na camada externa desta fibra, mostrou-se promissor para redução de Cr(VI) em meios aquosos. A partir de uma concentração inicial de Cr(VI) de 10 mg/L e utilizando uma concentração de TiO_2 e de alga de 1 g/L cada, o tempo necessário de processo para redução de 100% do Cr(VI) foi de 12 h.

Para trabalhos futuros, sugere-se:

1. Avaliar a remoção de cromo total;
2. Avaliar a eficiência do sistema proposto para a redução de Cr(VI) e redução de cromo total a partir de soluções mais concentradas de cromo;
3. Realizar a adaptação da alga *C. vulgaris* à condição ácida e avaliar a sua eficiência no processo de fotocatalise;
4. Avaliar a eficiência do sistema TiO_2 e alga immobilizados em fibra cerâmica na fotocatalise de outros metais pesados.

Referências

ABREU, M.A. Reciclagem do resíduo de cromo da indústria do curtume como pigmentos cerâmicos. **Tese de Doutorado** da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006. <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-16092010-111529/en.php>

Acharya, R.; Naik, B.; Parida, K. Cr(VI) remediation from aqueous environment through modified-TiO₂-mediated photocatalytic reduction. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v.9, p.1448-1470, 2018. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.137>

AI, L.; ZHANG, C.; MENG, L. Adsorption of methyl orange from aqueous solution on hydrothermal synthesized Mg-Al layered double hydroxide. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.56, p.4217-4225, 2011. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je200743u>

ALBERICI, R.M.; JARDIM, W.F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.14, n.1-2, p.55-68, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)00012-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00012-X)

ALLEN, S.J.; MCKAY, G.; KHADER, K.Y.H. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. **Environmental Pollution**, v.56, n.1, p.39- 50, 1989. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(89\)90120-6](https://doi.org/10.1016/0269-7491(89)90120-6)

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20 ed. Washington: APHA, 1998. https://www.mwa.co.th/download/file_upload/SMWW_1000-3000.pdf

ANNADURAI, G., JUANG, R-S., Lee, D.J. Use of cellulose – based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v.92, n.3, p.263-274, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00017-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00017-1)

ARAÚJO, N.V.S. de. Galvanoplastia com cromo: diagnósticos das condições ambientais e ocupacionais em pequenas empresas. 2006. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006. <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/5389>

ARDILA, L.; GODOY, R.; MONTENEGRO, L. Sorption Capacity Measurement of *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus Acutus* to Remove Chromium from Tannery Waste Water. **2nd International Conference on Green Energy Technology**, 2017. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/83/1/012031>

ASUHA, S; ZHOU, X.G.; ZHAO, S. Adsorption of methyl orange and Cr(VI) on mesoporous TiO₂ prepared by hydrothermal method. **Journal of Hazardous Materials**, v.181, n.1-3, p.204-210, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.117>

BECKER, E W. Microalgae: biotechnology and microbiology. New York: **Cambridge University Press**, p. 293, 1995. ISBN 9780521350204

BAILEY, S.E.; OLIN, T.J.; BRICKA, R.M; ADRIAN, D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research.**, v.33, p.2469-2479, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00475-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00475-8)

BELTSIOS, K.G. Membrane Science and Applications. In: (Ed.). **Handbook of Porous Solids**: Wiley-VCH Verlag GmbH, p.2281-2433, 2008. <https://doi.org/10.1002/9783527618286.ch31a>

BLAIR, M.F.; KOKABIAN, B.; GUD, V.G. Light and growth medium effect on *Chlorella vulgaris* biomass production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.2,

p.665-674, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.11.005>

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIM, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v.18, n.12, p.1501-1507,1984. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6)

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A., Manual de tratamento de águas residuárias industriais, CETESB, 1993, apud HA YASHI, A. M., Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas, **Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química**, Unicamp, Campinas, SP, 2001.

BRASIL, J.L.; EV, R.R.; MILCHAREK, C.D.; MARTINS, L.C.; PAVAN, F.A.; SANTOS, A.A.; DIAS, S.L.P; DUPONT, J.; NOREÑA, C.P.Z.; LIMA, E.C. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr(VI) biosorption on Araucaria angustifolia wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v.133, n.1-3, p.143-153, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.002>

CABATINGAN, L.K.; AGAPAY, R.C.; RAKELS, J.L.L.; OTTENS, M.; VAN DER WIELEN, L.A.M. Potential of biosorption for the recovery of chromate in industrial wastewaters. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v.40, n.10, p.2302-2309, 2001. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0008575>

CANDAL, R.J.; RODRÍGUEZ, J.; COLÓN, G.; GELOVER, S.; SANTOS, E.V. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea. Blesa, M., ed.; **Red CYTED VIII-G**, Argentina, cap. 7, 2001. ISBN: 987-43-3809-1.

CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA (CIMM). **Efluentes industriais**. http://www.cimm.com.br/construtordepaginas/htm/3_24_5267.htm

CHAHKANDI, M. Mechanism of Congo red adsorption on new sol-gel-derived hydroxyapatite nano-particle. **Materials Chemistry and Physics**, v.202, p.340-351, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.047>

CHEN, Z.; SONG, S.; WEN, Y. Reduction of Cr (VI) into Cr (III) by organelles of *Chlorella vulgaris* in aqueous solution: An organelle-level attempt. **Science of the Total Environment**, v.572, p.361-368, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.217>

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 e Materiais**, vol.51, n.446, p.872-877, 1995.
<https://www.cetem.gov.br/images/periodicos/1995/CAN03810096.pdf>

DELLAGRECA, M.; ZARRELLI, A.; FERGOLA, P.; CERASUOLO, M.; POLLIO, A.; PINTO, G. Fatty Acids Released by *Chlorella vulgaris* and Their Role in Interference with *Pseudokirchneriella subcapitata*: Experiments and Modelling. **Journal of Chemical Ecology**, vol.39, p.339-349, 2010.
<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10886-010-9753-y>

DENG, L.; WANG, H.; DENG, N. Photoreduction of chromium(VI) in the presence of algae, *Chlorella vulgaris*. **Journal of Hazardous Materials**, v.138, n.2, p.288-292, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.062>

DOAN, D.H.; KIM, Y.J.; NGUYEN, T.M.; YOON, H.O.; OH, S.G.; JO, H.Y.; LEE, Y.J. Characterization of Cr Sorption and Reduction on TiO₂: Batch and XPS Studies. **Water, Air, & Soil Pollution**, v.226, p.2252, 2015.
<https://doi.org/10.1007/s11270-014-2252-y>

DOMENÈCH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea. Blesa, M., ed.; Red CYTED VIII-G, Argentina, cap., v.2, - 2001. ISBN: 987-43-3809-1.

DOZZI, M.V.; SACCOMANNI, A.; SELLI, E. Cr(VI) photocatalytic reduction: Effects of simultaneous organics oxidation and of gold nanoparticles photodeposition on TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v.211– 212, p.188-195, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.038>

EL-SIKAILY, A.; NEMR, A.E.; KHALED, A.; ABDELWEHAB, O. Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v.148, p.216-228, 2007.

<https://doi.org/doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.146>

FELTRIN, J.; SARTOR, M.N.; DE NONI JR, A.; BERNARDIN, A.M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates. Part I: Synthesis, structure and photoactivity. **Cerâmica**, v.59, n.352, p.620-632, 2013.

<https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000400020>

FERREIRA, I.V.; DANIEL, L.A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Engenharia Sanitária e ambiental**, v.9, n.4, p.335-342, 2004.

<https://doi.org/10.1590/S1413-41522004000400011>

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v.238, p.37, 1972. <https://doi.org/10.1038/238037a0>

GADD, G.M., Biosorption. **Chemistry & Industry**, v.2, p.421-426, 1990. ISSN: 0009-3068.

GARCIA-GARCIA, F.R.; LI, K. New catalytic reactors prepared from symmetric and asymmetric ceramic hollow fibres. **Applied Catalysis A: General**, v.456, p.1-10, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.01.031>

GONÇALVES JR, A.C., LUCHESE, E.B.; LENZI, E. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e crômio, em soja cultivada em latossolo vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais, **Química Nova**, v.23, p.173-177, 1999.

<http://doi.org/10.1590/S0100-40422000000200006>

HALL, K.R.; EAGLETON, L.C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial**

Engineering Chemical Fundaments, v.5, p.212-223, 1966.
<https://doi.org/10.1021/i160018a011>

HABERT, A. C. **Processos de Separação por Membranas**. E-papers, 2006. ISBN 9788576500858. <https://books.google.com.br/books?id=P-7kje1EincC>

HUANG, C.; STUMM, W. Specific adsorption of cations on hydrous γ -Al₂O₃. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.43, p.409, 1973.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(73\)90387-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90387-1)

IRIKURA, K.; GUERRA, M.B.B; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R.C.; KIKUTI, E. Uso de palha de aço comercial para o tratamento de efluentes contendo cromo hexavalente provenientes de processos de eletrocoloração de aços inoxidáveis. **Química Nova**, v.41, n.3, São Paulo, 2018. <http://doi.org/10.21577/0100-4042.20170150>

JAVADIAN, H.; AHMADI, M.; GHIASVAND, M.; KAHRIZI, S.; KATAL, R. Removal of Cr(VI) by modified brown algae *Sargassum bevanom* from aqueous solution and industrial wastewater. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.44, p.977-989, 2013. <http://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.03.008>

JENA, J.; NAYAK, M.; PANDA, H.S. PRADHAN, N.; SARIKA, C.; PANDA. P.K.; RAO, B.V.S.K. PRASAD, R.B.N.; SUKLA, L.B. Microalgae of Odisha Coast as a Potential Source for Biodiesel Production. **World Environment**, v.2, n.1, p.11-16, 2012. ISSN: 2163-1573. <https://doi.org/10.5923/j.env.20120201.03>

JEFFREY, S.W.; HUMPHREY, G.F. New spectrophotometric equations for determining chlorophyll a, b c₁ and c₂ in higher plants, algae and natural phytoplankton. **Biochemie und Physiologie der Pflanzen**, v.167, p.191-194, 1975.
[https://doi.org/10.1016/S0015-3796\(17\)30778-3](https://doi.org/10.1016/S0015-3796(17)30778-3)

JIANG, F; ZHENG, S; AN, L; CHEN, H. Effect of calcination temperature on the adsorption and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized TiO₂ nanotubes. **Applied Surface Science**, v.258, n.18, p.7188-7194, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.032>

KADUKOVA, J.; VIRCIKOVA, E. Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption. **Environment International**, v.31, n.2, p.227-232, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.09.020>

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metais. **Trends in Biotechnology**, v.16, n.7, p.291-300, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(98\)01218-9](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(98)01218-9)

KRATOCHVIL, D.; PIMENTEL, P.; VOLESKY, B. Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent. **Environmental Science and Technology**, v.32, p.2693-2698, 1998. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es971073u>

KOTAS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, v.107, n.3, p.263-283, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00168-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00168-2)

LABUNSKA, I.; STRINGER, R.; BRIGDEN, K. Poluição por metais e compostos orgânicos associada à unidade da Bayer em Belford Roxo. Reino Unido: Laboratórios de Pesquisa do Greenpeace, Universidade de Exeter, Departamento de Ciências Biológicas. **Nota Técnica 23/00**, dez., 2000. <https://docplayer.com.br/5451989-Poluicao-por-metals-e-compostos-organicos-associada-a-unidade-da-bayer-em-belford-roxo-rio-de-janeiro-brasil-2000.html>

LALIA, B. S. et al. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. **Desalination**, v.326, n. Supplement C, p.77-95, 2013. ISSN:0011-9164. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.016>

LEE, M.; WANG, B.; LI, K. New designs of ceramic hollow fibres toward broadened applications. **Journal of Membrane Science**, v.503, p.48-58, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.047>

LIU, L.; POHNERT, G; WEI, D. Extracellular Metabolites from Industrial Microalgae and Their Biotechnological Potential. **Marine Drugs**, v.14, n.10, p.191, 2016. <https://doi.org/10.3390/md14100191>

LOWRY, O.H.; Rosebrough, N.J.; Farr, A.L.; Randall, R.J. Protein measurement with the Folin-Phenol reagent. **Journal of Biology and Chemistry**, v.193, p.265-276, 1951. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(19\)52451-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(19)52451-6)

MALAKOOTIAN, M.; MANSURI, F. Hexavalent chromium removal by titanium dioxide photocatalytic reduction and the effect of phenol and humic acid on its removal efficiency. **International Journal of Environmental Health Engineering**, v.4, n.1, 2015. <http://www.ijehe.org/text.asp?2015/4/1/19/157720>

MARKOV, S.A.; PROTASOV, E.S.; BYBIN, V.A., EIVAZOVA, B.R. STOMB, D.I. Using immobilized cyanobacteria and culture medium contaminated with ammonium for H₂ production in a hollow-fiber photobioreactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.40, n.14, p.4752-4757, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.053>

MULDER, M. **Basic Principals of Membrane Technology**. Dordrech, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja975504k>

MURALEEDHARAN, T.R.; YENGAR, L.I.; VENKOBACHAR, C. Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery. **Current Science**, v.61, n.6, p.379-385, 1991. www.jstor.org/stable/24095078

ORTEGA, F.S.; PANDOLFELLI, V.C.; RODRIGUES, J.A.; SOUZA, D.P.F. Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte III: Mecanismo de Estabilização Eletroestérica de Suspensões com Alumina. **Cerâmica**, v.43, n.281-282, 1997. <http://doi.org/10.1590/S0366-69131997000300003>

PENG, Y.H.; HUANG, G.F.; HUANG, W.Q. Visible-light absorption and photocatalytic activity of Cr-doped TiO₂ nanocrystal films. **Advanced Powder Technology**, v.23, p.8-12, 2012. <http://doi.org/10.1016/j.apt.2010.11.006>

PINA, F.R.D.S. Tratamento de águas contaminadas com crómio(VI) por bioadsorção em algas marinhas. **Dissertação submetida para obtenção do grau de Mestre Em Engenharia Do Ambiente – Ramo De Gestão**. Mestrado Integrado Em Engenharia Do Ambiente. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2011. <http://hdl.handle.net/10216/61695>

PRASETYA, N.; WU, Z.; GIL, A.G.; LI, K. Compact hollow fibre reactors for efficient methane conversion. **Journal of the European Ceramic Society**, v.37, n.16, p.5281-5287, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.011>

PRUDEN, A.L.; OLLIS, D.F. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. **Journal of Catalysis**, v.83, n.404, 1983. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90207-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90207-5)

PRUDEN, A.L.; OLLIS, D. F. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. **Environmental Science Technology**, v.17, n.628, 1983. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00116a013>

RICHMOND, A; HU, Q. **Handbook of microalgal culture: applied phycology and biotechnology**, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2013. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781118567166>

ROCHA, J. C. Determinação Sequencial de Cr (III) e de Cr(VI),por injeção em fluxo contínuo. **Dissertação de Mestrado** da Universidade de Campinas - Instituto de Química, 1983. <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/250581>

SAKTHIVEL, S.; SHANKAR, M.V.; PALANICHAMY, M.; ARABINDOO, B.; BAHNEMANN, D.W.; MURUGESAN, V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. **Water Research**, v.38, n.13, p.3001-3008, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.046>

SAUER, T. Tratamento de efluentes de curtumes através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado. Florianópolis. **Tese (Doutorado)** – Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/88250>

SCOTT, K. Membrane Materials, Preparation and Characterisation. In: (Ed.). **Handbook of Industrial Membranes**. Amsterdam: Elsevier Science, p.187-269, 1995. ISBN 978-1-85617-233-2.

SHANG-DI, M; CHING, W.Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. **Physical Review B**, v.51, p.13023, 1995. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13023>

SIBI, G. Biosorption of Chromium from Electroplating and Galvanizing Industrial effluents under Extreme Conditions using *Chlorella vulgaris*. **Green Energy & Environment**, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.08.002>

SILVA, C.S. Um estudo crítico sobre a saúde dos trabalhadores de galvanicas, por meio das relações entre as avaliações ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas. São Paulo: **Fundacentro**, 1998. <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46133/tde-16072008-093734/en.php>

STAROV, V.M. Membrane Fabrication. **Desalination**, v.402, n.Supplement C, p.173, 2017. ISSN 0011-9164. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.001>

STEIN, J.R. Handbook of Phycological Methods: Culture Methods and Growth Measurements. **Cambridge University Press**, p.448, 1973. <https://doi.org/10.1002/jobm.19750150322>

STRATHMANN, H. Membrane separation processes. **Journal of Membrane Science**, v.9, n.1, p.121-189, 1981. ISSN 0376-7388. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)85121-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)85121-2)

SULE, P.A.; INGLE Jr., J.D. Determination of the speciation of chromium with an automated two-column ion-exchange system. **Analytica Chimica Acta**, v.326, n.1-3, p.85-93, 1996. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(96\)00041-4](https://doi.org/10.1016/0003-2670(96)00041-4)

SURI, R.P.S.; LIU, J.; HAND, D.W.; CRITTENDEN, J.C.; PERRAM, D.L.; MULLINS, M.E. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water. **Water Environment Research**. v.65, n.5, p.665-673, 1993. <https://doi.org/10.2175/WER.65.5.9>

SUZUKI, N.; SANADA, T.; TERASHIMA, C.; SUZUKI, T.; ARAI, T.; SAITOU, S.; KAWASHIMA, T.; MIZUTANI, A.; SAITOU, T.; NAKATA, K.; KATSUMATA, K.; KONDO, T.; YUASA, M.; FUJISHIMA, A. Systematic studies of TiO₂-based photocatalysts anti-algal effects on *Chlorella vulgaris*. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.47, n. 2, p. 197–203, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10800-016-1031-4>

TERRA, N.M.; BESSA, L.P.; CARDOSO, V.L.; REIS, M.H.M. Graphite coating on alumina substrate for the fabrication of hydrogen selective membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.179>

TERRA, N.M.; LEMOS, C.O.T.; DA SILVA, F.B.; CARDOSO, V.L.; REIS, M.H.M. Characterisation of asymmetric alumina hollow fibres: application for hydrogen permeation in composite membranes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.33, n.5, p.567-576, 2016. <http://doi.org/10.1590/0104-6632.20160333s20150074>

TOCCHETTO, M.R.L. Implantação de gestão ambiental em grandes empresas com atividade galvânica no Rio Grande do Sul.- **Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Santa Maria (RS), 2004. <http://hdl.handle.net/10183/6408>

VAZ, L.G.L. Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia. **Trabalho de Pós-Graduação** da

Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2007.
<http://tede.unioeste.br/handle/tede/1892>

VOLESKY, B. Biosorption of heavy metals. **Biotechnology Progress**, v.11, n.3, p.235-250, 1995. <https://doi.org/10.1021/bp00033a001>

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v.59, p.203-216, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00160-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00160-2)

WANG, L.; ZHANG, C.; FU, W.; DENG, N. Photodegradation of aniline in aqueous suspensions of microalgae. **Journal of Photochemical Photobiology**, v.87, p.49- 57, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2006.12.006>

WANG, L.; ZHANG, C.; GAO, F.; MAILHOT, G.; PAN, G. Algae decorated TiO₂/Ag hybrid nanofiber membrane with enhanced photocatalytic activity for Cr(VI) removal under visible light. **Chemical Engineering Journal**, v.314, p.622-630, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.020>

WANG, Q.; SHI, X.; XU, J.; CRITTENDEN, J.C.; LIU, E.; ZHANG, Y.; CONG, Y. Highly enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) on AgI/TiO₂ under visible light irradiation: Influence of calcination temperature. **Journal of Hazardous Materials**, v.307, p.213-220, 2016. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.050>

WANG, Y.; JIANG, L.; FENG, C. Effect of additives on photocatalysis of Cr(VI)-methyl orange. **Procedia Environmental Sciences**, v.18, p.625-631, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.04.086>

WU, Q.; ZHAO, J.; QIN, G.; WANG, C.; TONG, X.; XUE, S. Photocatalytic reduction of Cr(VI) with TiO₂ film under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.142-143, p.142-148, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.056>

XU, S.C.; PAN, S.S.; XU, Y.; LUO, Y.Y.; ZHANG, Y.X.; LI, G.H. Efficient removal of Cr(VI) from wastewater under sunlight by Fe(II)-doped TiO₂ spherical shell. **Journal of Hazardous Materials**, v.283, p.7-13, 2015. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.071>

YENER, J.; KOPAC, T.; DOGU, G.; DOGU, T. Adsorption of basic yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.294, n.2, p.255-264, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.07.040>

YOON, J.; SHIM, E.; BAE, S.; JOO, H. Application of immobilized nanotubular TiO₂ electrode for photocatalytic hydrogen evolution: Reduction of hexavalent chromium (Cr(VI)) in water. **Journal of Hazardous Materials**, v.161, n.2–3, p.1069-1074, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.057>

YUN, Y.S., PARK, D., PARK, J.M. Reduction of Hexavalent chromium with the brown seaweed Ecklonia Biomass. **Environmental Science & Technology**, v.38, n.18, p.4860-4864, 2004. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es035329+>

ZHAOA, Y.; CHANG, W.; HUANG, Z.; FENG, X.; MA, L.; QI, X.; LI, Z. Enhanced removal of toxic Cr(VI) in tannery wastewater by photoelectrocatalysis with synthetic TiO₂ hollow spheres. **Applied Surface Science**, v.405, p.102-110, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.306>

Anexos

Esse capítulo traz os anexos contendo as curvas de calibração.

Anexo A – Curva de calibração para determinação de densidade celular

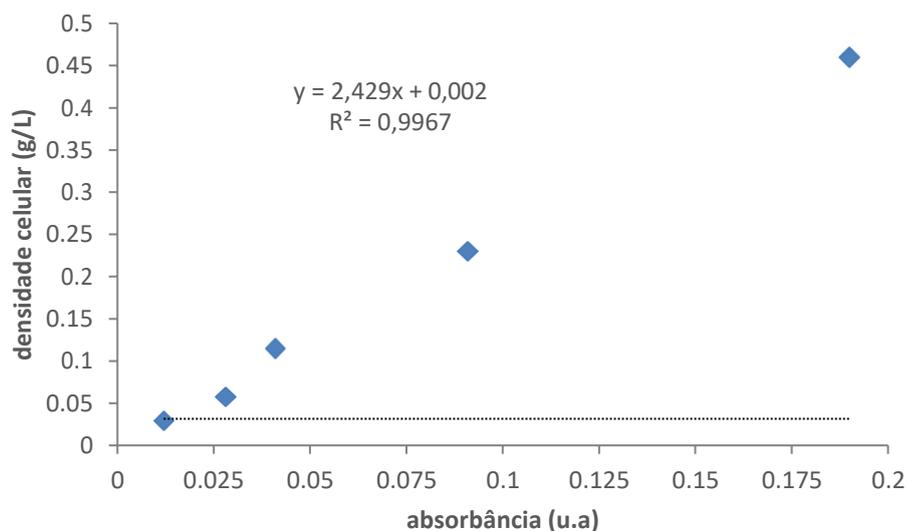


Figura A.1 – Curva de calibração para a densidade celular de *C. vulgaris* a 760 nm

Anexo B – Curva de calibração para determinação da concentração de fósforo

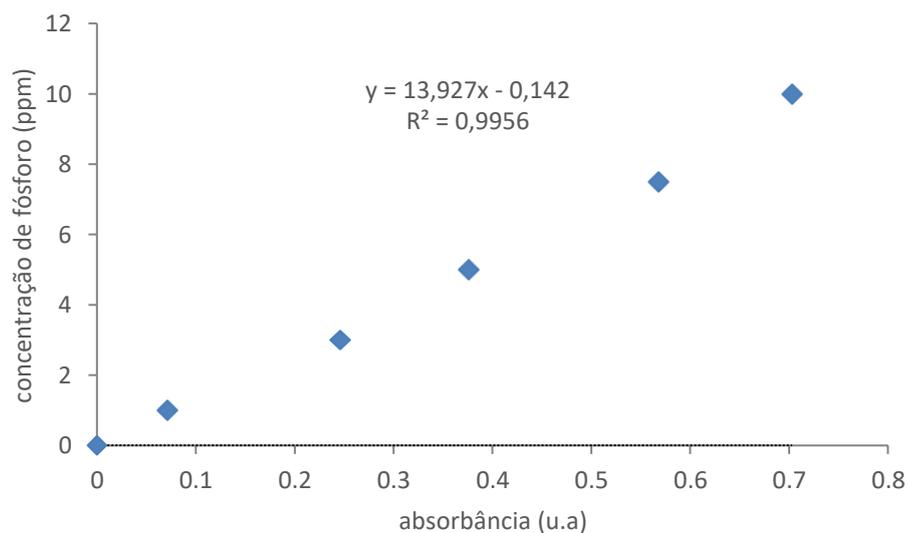


Figura A.2 – Curva de calibração para a concentração de fósforo a 420 nm

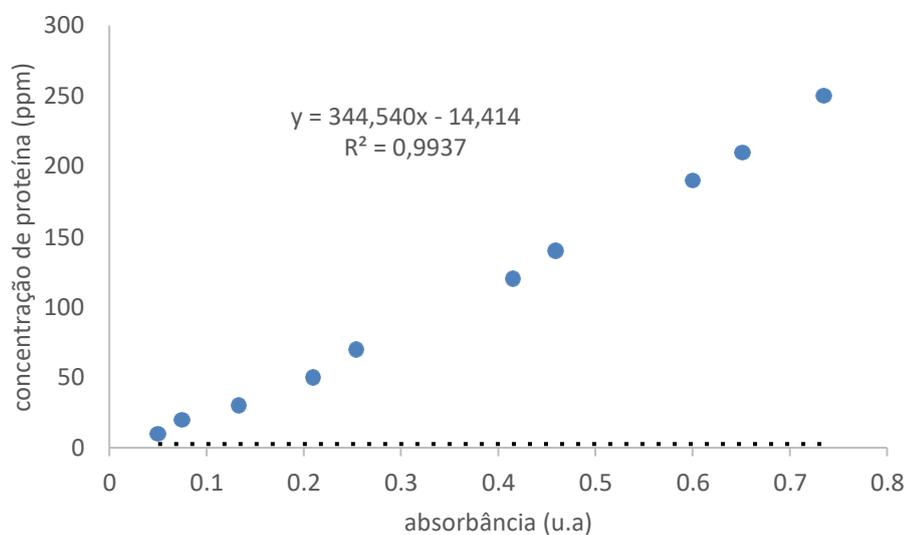
Anexo C – Curva de calibração para determinação da concentração de proteína total

Figura A.3 – Curva de calibração para a concentração de proteína a 760 nm

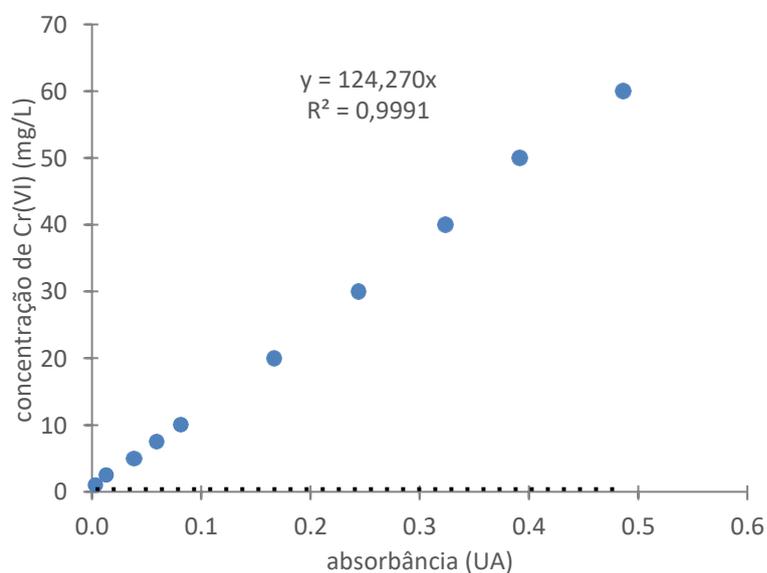
Anexo D – Curva de calibração para determinação de cromo (VI)

Figura A.4 – Curva de calibração para a concentração de Cr(VI) a 540 nm