



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



APLICAÇÃO DE UM SISTEMA FOTOCATALÍTICO ASSOCIANDO
ÓXIDO DE NIÓBIO E MICROALGAS NO TRATAMENTO DE
EFLUENTE CONTAMINADO COM CROMO

Camila Magalhães de Sousa

Uberlândia – MG

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Aplicação de um sistema fotocatalítico associando óxido de nióbio e
microalgas no tratamento de efluente contaminado com cromo

Camila Magalhães de Sousa

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Fabiana Regina Xavier Batista

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Vicelma Luiz Cardoso

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal de
Uberlândia como parte dos requisitos necessários à
obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia – MG

2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S725 2021	<p>Sousa, Camila Magalhães de, 1994- Aplicação de um sistema fotocatalítico associando óxido de nióbio e microalgas no tratamento de efluente contaminado com cromo [recurso eletrônico] / Camila Magalhães de Sousa. - 2021.</p> <p>Orientador: Fabiana Regina Xavier Batista. Coorientador: Vicelma Luiz Cardoso. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.626 Inclui bibliografia.</p> <p>1. Engenharia química. I. Batista, Fabiana Regina Xavier, 1976-, (Orient.). II. Cardoso, Vicelma Luiz, 1960-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0</p>
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 15/2021, PPGEQ				
Data:	25 de novembro de 2021	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	11:10
Matrícula do Discente:	11922EQU003				
Nome do Discente:	Camila Magalhães de Sousa				
Título do Trabalho:	Aplicação de um sistema fotocatalítico associando óxido de nióbio e microalgas no tratamento de efluente contaminado com cromo				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Ambiental				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Tratamento de efluentes empregando processos oxidativos e processos biológicos				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Rosângela Lucio Costa - Centro Universitário Unifacvest/*Campus* de Lages; Miriam Maria de Resende - PPGEQ/UFU; Miria Hespanhol Miranda Reis - PPGEQ/UFU; Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU, coorientadora e Fabiana Regina Xavier Batista - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Fabiana Regina Xavier Batista apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Vicelma Luiz Cardoso, Professor(a) do Magistério Superior**, em 25/11/2021, às 11:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabiana Regina Xavier Batista, Professor(a) do Magistério Superior**, em 25/11/2021, às 11:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art.6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Miriam Maria de Resende, Professor(a) Substituto(a) do Magistério Superior**, em 25/11/2021, às 11:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Miria Hespanhol Miranda Reis, Professor(a) do Magistério Superior**, em 25/11/2021, às 11:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rosangela Lúcio Costa, Usuário Externo**, em 26/11/2021, às 08:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_a_cesso_externo=0, informando o código verificador **3198970** e o código CRC **88F1CD6E**.

*A meus pais Adão e Conceição, minha irmã Alanna,
meu marido Augusto e minha avó Joana, dedico.*

AGRADECIMENTOS

A Deus o meu maior agradecimento, por ter permitido que eu chegasse até aqui e por me mostrar sempre que sou bem mais forte do que penso.

A minha orientadora Prof^ª. Dra. Fabiana Regina Xavier Batista e coorientadora Prof^ª. Dra. Vicelma Luiz Cardoso, por gentilmente terem me ajudado e me guiado no decorrer deste trabalho, me dando todo o suporte necessário.

Aos meus pais, Adão e Conceição, e a minha irmã Alanna, pelo amor, por estarem sempre presentes me apoiando incondicionalmente e pela incansável compreensão. A minha avó Joana, pelo exemplo de determinação, coragem e persistência. E a toda minha família por acreditarem e torcerem pelo meu sucesso sempre.

Agradeço também ao meu marido, Augusto, por se fazer presente, por me ouvir, me aconselhar, me acalmar e direcionar durante esse trajeto tão desafiador. Obrigada por me fazer acreditar em mim.

Aos meus amigos do laboratório, Igor, Letícia, Erisson, Milena e Jussara, por todo incentivo, por sempre estarem dispostos a ajudar e a lidar com o período de pós-graduação de forma mais leve e alegre.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho e fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

Ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo suporte financeiro e de materiais para a realização da pesquisa.

“Por isso não desanimamos. Embora exteriormente estejamos a desgastar-nos, interiormente estamos sendo renovados dia após dia, pois os nossos sofrimentos leves e momentâneos estão produzindo para nós uma glória eterna que pesa mais do que todos eles. Assim, fixamos os olhos, não naquilo que se vê, mas no que não se vê, pois o que se vê é transitório, mas o que não se vê é eterno.”

2 Coríntios 4:16-18

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Cromo	3
2.1.1 Toxicidade do Cromo.....	3
2.1.2 Contaminação por Cromo	4
2.2 Remediação do Cr (VI)	6
2.2.1 Biorremediação do Cr (VI)	8
2.3 Biossorção do Cr (VI).....	9
2.3.1 Biossorção do Cr (VI) com Microalgas	10
2.3.1.1 Microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	11
2.3.2 Modelos Cinéticos de Biossorção	12
2.3.3 Modelos de Equilíbrio de Biossorção	14
2.4 Fotocatálise Heterogênea	15
2.4.1 Aplicação do Óxido de Nióbio na Fotocatálise Heterogênea	16
CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS.....	17
3.1 Matéria Prima	17
3.2 Caracterizações	17
3.2.1 Óxido de Nióbio.....	17
3.2.2 Microalga	18

3.2.2.1 Análises na Caracterização da Microalga	19
3.2.3 Lâmpadas UV	20
3.3 Condições Iniciais dos Ensaio Experimentais	20
3.4 Processo de Biossorção com Microalga	20
3.5 Processo Fotocatalítico	21
3.5.1 Fase 1 – Óxido de Nióbio	22
3.5.2 Fase 2 – Microalga	24
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 Caracterização do Óxido de Nióbio	25
4.2 Caracterização da Microalga	25
4.3 Caracterização do Sistema de Lâmpadas UV	26
4.4 Biossorção com Microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	27
4.5 Fase 1: Fotocatálise com Nb ₂ O ₅	32
4.6 Fase 2: Fotocatálise com Microalga	37
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	45
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48
APÊNDICE A – Curva de calibração para determinação de densidade celular	63
APÊNDICE B – Curva de calibração para determinação de cromo (VI)	64
APÊNDICE C – Ajuste dos modelos cinéticos para a biossorção de Cr (VI) pela microalga <i>C. reinhardtii</i>	65
APÊNDICE D – Ajuste dos modelos de equilíbrio para a biossorção de Cr (VI) pela microalga <i>C. reinhardtii</i>	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Diagrama das etapas desenvolvidas no trabalho	17
Figura 3.2 – Sistema fotocatalítico	22
Figura 4.1 – Micrografia eletrônica da <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	26
Figura 4.2 – Perfil de intensidade luminosa do sistema de lâmpadas UV	27
Figura 4.3 – Cinética do Cr (VI) pela <i>C. reinhardtii</i> a 10 mg/L em pH 7	28
Figura 4.4 – Cinética do Cr (VI) pela <i>C. reinhardtii</i> a 10 mg/L em pH 3	29
Figura 4.5 – Isoterma da biossorção do Cr (VI) pela <i>C. reinhardtii</i> na presença de luz ..	31
Figura 4.6 – Resultados fotocatalíticos do efluente sintético com 10 mg/L de Cr (VI) pelo Nb ₂ O ₅	33
Figura 4.7 – Resultados fotocatalíticos do efluente sintético com 30 mg/L de Cr (VI) pelo Nb ₂ O ₅	33
Figura 4.8 – Resultados fotocatalíticos do efluente sintético com 50 mg/L de Cr (VI) pelo Nb ₂ O ₅	34
Figura 4.9 – Varredura espectrofotométrica do efluente sintético contaminado com Cr (VI) a 10 mg/L após 72 h	36
Figura 4.10 – Varredura espectrofotométrica do efluente sintético contaminado com Cr (VI) a 30 mg/L após 72 h	36
Figura 4.11 – Varredura espectrofotométrica do efluente sintético contaminado com Cr (VI) a 50 mg/L após 72 h	37
Figura 4.12 – Ação da microalga <i>C. reinhardtii</i> na concentração de Cr (VI) (C ₀ =10 mg/L) em 120 h	39
Figura 4.13 – Ação da microalga <i>C. reinhardtii</i> na concentração de Cr (VI) (C ₀ =30 mg/L) em 120 h	39
Figura 4.14 – Ação da microalga <i>C. reinhardtii</i> na concentração de Cr (VI) (C ₀ =50 mg/L) em 120 h	40
Figura 4.15 – Micrografia eletrônica da <i>C. reinhardtii</i> na ausência de Cr	42
Figura 4.16 – Micrografia eletrônica (a) e EDS com análise de presença de Cr (b) da <i>C. reinhardtii</i> após ensaio experimental com C ₀ (CrVI)=10mg/L.....	42
Figura 4.17 – Micrografia eletrônica (a) e EDS com análise de presença de Cr (b) da <i>C. reinhardtii</i> após ensaio experimental com C ₀ (CrVI)=30mg/L.....	43

Figura 4.18 – Micrografia eletrônica (a) e EDS com análise de presença de Cr (b) da <i>C. reinhardtii</i> após ensaio experimental com $C_0(\text{CrVI})=50\text{mg/L}$	43
Figura A.1 – Curva de calibração para a densidade celular da <i>C. reinhardtii</i> a 665 nm ..	63
Figura B.1 – Curva de calibração para a concentração de Cr (VI) a 540 nm	64
Figura C.1 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem: $\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1.t$ (I) pH 7 e (II) pH 3.....	65
Figura C.2 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem: $t/q_t = (1 / (k_2.qe^2)) + (t/q_e)$ (I) pH 7 e (II) pH 3.....	65
Figura C.3 – Modelo cinético de difusão intrapartícula: $qt = k_{dif}. t^{(0,5)}$ (I) pH 7 e (II) pH 3.....	66
Figura C.4 – Modelo cinético de Bangham: $\ln(q_t) = \ln(k_b) + (1/M) . \ln(t)$ (I) pH 7 e (II) pH 3.....	66
Figura C.5 – Modelo cinético de Elovich: $q_t = 1/\beta . \ln(\alpha\beta) + 1/\beta . \ln(t)$ (I) pH 7 e (II) pH 3.....	67
Figura D.1 – Modelo de isoterma de Langmuir: $C_e/q_e = 1 / (q_m.k_e) + C_e/q_m$	68
Figura D.2 – Modelo de isoterma de Freundlich: $\log(q_e) = \log(k_f) + (1/n). \log(C_e)$	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Quantidade de cromo presente no descarte de efluentes em diferentes fontes industriais	5
Tabela 2.2 – Limites máximos permitidos de Cr (VI) segundo algumas legislações	6
Tabela 2.3 – Métodos disponíveis para tratamento de cromo.....	7
Tabela 3.1 – Composição do meio TAP	18
Tabela 3.2 – Composição da solução TAP sais	18
Tabela 3.3 – Composição das soluções de Fosfato e Traços de Elementos	19
Tabela 4.1 – Análise da cultura inoculada da microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	25
Tabela 4.2 – Resultados da biossorção do Cr (VI) pela microalga <i>C. reinhardtii</i> a 10 mg/L em pH 7.....	27
Tabela 4.3 – Resultados da biossorção do Cr (VI) pela microalga <i>C. reinhardtii</i> a 10 mg/L em pH 3.....	28
Tabela 4.4 - Parâmetros dos modelos cinéticos para a biossorção do Cr (VI) pela <i>C. reinhardtii</i> em pH 7	29
Tabela 4.5 – Parâmetros dos modelos cinéticos para a biossorção do Cr (VI) pela <i>C. reinhardtii</i> em pH 3	30
Tabela 4.6 – Parâmetros dos modelos de equilíbrio para a biossorção do Cr (VI) pela <i>C. reinhardtii</i>	32
Tabela 4.7 – Resultados da fotocatalise do cromo pelo Nb ₂ O ₅ após 72 h	35
Tabela 4.8 – Resultado de densidade celular do efluente contaminado com Cr utilizando a microalga <i>C. reinhardtii</i> em 120 h	38
Tabela 4.9 – Resultado de clorofila do efluente contaminado com Cr utilizando a microalga <i>C. reinhardtii</i> após 120 h	38
Tabela 4.10 – Resultados fotocatalíticos de remoção do Cr total	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BIS	Bureau of Indian Standard
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EU	European Union Standards
FRX	Fluorescência de Raios-X
LD ₅₀	Dose letal mediana
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PCZ	Ponto de Carga Zero
PREMEND	Programa de Recebimento e Monitoramento de Efluentes Não Domésticos do município de Uberlândia/MG
ROS	Espécies Reativas de Oxigênio
SST	Sólido Suspenso Total
TAP	<i>Tris Acetate Phosphate</i>
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV	Ultravioleta
WHO	World Health Organization
Chl a	Clorofila a
Chl b	Clorofila b

RESUMO

A biorremediação é um processo alternativo eficiente para a remoção de Cr, podendo ser alcançada com microalgas. Outros materiais, como os óxidos metálicos, que possuem capacidade fotocatalítica, também surgem como uma opção aos métodos tradicionais. Este trabalho estudou a eficiência da biossorção de Cr (VI) pela microalga *Chlamydomonas reinhardtii* e em seguida o processo de fotocatalise heterogênea em duas fases: na fase 1, utilizou-se o óxido de nióbio (Nb_2O_5) e, na fase 2, associou-se a microalga *C. reinhardtii* na remoção de Cr como alternativa viável e inovadora para o tratamento de efluentes. Na biossorção, o estudo cinético foi avaliado em pH 3 e 7; 10 mg/L de Cr (VI); 1 g/L de microalga; tempo de equilíbrio de 180 min e temperatura ambiente. Em pH 7, foram obtidas remoções de Cr (VI) de 4,8 % na ausência de luz e 4,4 % na presença de luz. Em pH 3, alcançou-se 2,6 % na ausência de luz e 11,7 % na presença de luz. A cinética da biossorção de Cr (VI) seguiu o modelo de Bangham e difusão intrapartícula. Na isoterma de biossorção, avaliada na faixa de 10 a 70 mg/L de Cr (VI), obteve-se capacidade máxima biossortiva de $5,8 \pm 0,1$ mg Cr(VI)/g alga em pH 3 e presença de luz, sendo a adsorção melhor representada pelo modelo de Langmuir. Na fase 1 do processo fotocatalítico as condições foram: soluções de Cr (VI) nas concentrações de 10, 30 e 50 mg/L; adição do Nb_2O_5 nas concentrações de 0,5 e 1,0 g/L; pH 3; recirculação da solução de Cr (VI) em vazão contínua de 800 mL/min por 72 h. Os resultados de redução encontrados para 1,0 g/L de Nb_2O_5 foram de 51 %, 13 % e 11 % em 10, 30 e 50 mg/L de Cr (VI), respectivamente. Em subsequência, na fase 2, foi adicionado a microalga *C. reinhardtii* em densidade celular de 1,0 g/L nos efluentes provenientes da fase 1, com ensaios em pH 7 e em processo batelada por 120 h. Os resultados de redução de Cr (VI) foram de 50 % e 18 % para a concentração de 10 mg/L e 50 mg/L de Cr (VI) respectivamente, independente da concentração de Nb_2O_5 utilizada anteriormente; 81 % para 0,5 g/L e 39 % para 1,0 g/L de Nb_2O_5 , ambos na concentração de 30 mg/L de Cr (VI). Ao final, as duas fases proporcionaram, em média, resultados de 71 %, 31 % e 18 % de remoção do metal pesado para as concentrações iniciais de 10, 30 e 50 mg/L de Cr (VI), respectivamente. Assim, a fotocatalise heterogênea com utilização do Nb_2O_5 sob luz UV-C e posterior aplicação da microalga *C. reinhardtii*, mostrou-se um processo adequado para redução e remoção de Cr.

Palavras chave: cromo, biossorção, fotocatalise, óxido de nióbio, *Chlamydomonas reinhardtii*.

ABSTRACT

Bioremediation is an efficient alternative process for Cr removal, which can be achieved with microalgae. Other materials, such as metal oxide-based, which have photocatalytic capacity, also emerging as an option to traditional methods. This work studied the efficiency of Cr (VI) biosorption by the microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* and the process of heterogeneous photocatalysis in two phases: in phase 1, the niobium oxide (Nb₂O₅) was used and, in phase 2, it was associated the microalgae *C. reinhardtii* in the removal of Cr as a viable and innovative alternative for the treatment of effluents. In biosorption, the kinetic studies was evaluated at pH 3 and 7; 10 mg/L of Cr (VI); 1 g/L of microalgae; equilibrium time of 180 min and room temperature. At pH 7, Cr (VI) removals of 4.8 % in the absence of light and 4.4 % in the presence of light were obtained. At pH 3, 2.6 % was achieved in the absence of light and 11.7 % in the presence of light. The kinetics of Cr (VI) biosorption followed the Bangham model and intraparticle diffusion. In the biosorption isotherm, evaluated in the range of 10 to 70 mg/L of Cr (VI), a maximum biosorption capacity of 5.8 ± 0.1 mg Cr(VI)/g algae was obtained at pH 3 and in the presence of light, being the adsorption best represented by the Langmuir model. In phase 1 of the photocatalytic process, the conditions were: Cr (VI) solutions at concentrations of 10, 30 and 50 mg/L of Cr (VI); addition of Nb₂O₅ at concentrations of 0.5 and 1.0 g/L; pH 3; recirculation of the Cr (VI) solution in continuous flow rate of 800 mL/min for 72 h. The reduction results found for 1.0 g/L of Nb₂O₅ were 51 %, 13 % e 11 % in 10, 30 and 50 mg/L Cr (VI), respectively. Subsequently, in phase 2, microalgae *C. reinhardtii* was added at a cell density of 1.0 g/L in the effluents provenient from phase 1, with experiments at pH 7 and in a batch process for 120 h. The results of Cr (VI) reduction were 50 % and 18 % for the concentration of 10 mg/L and 50 mg/L of Cr (VI) respectively, regardless of the concentration of Nb₂O₅ used previously; 81 % for 0.5 g/L and 39 % for 1.0 g/L of Nb₂O₅, both at a concentration of 30 mg/L of Cr (VI). At the end, the two phases provided, on average, results of 71 %, 31 % and 18 % of removal to the heavy metal for initial concentrations of 10, 30 and 50 mg/L of Cr (VI), respectively. Thus, heterogeneous photocatalysis using Nb₂O₅ under UV-C light and further application of the microalgae *C. reinhardtii*, proved to be an adequate process for reducing and removing Cr.

Keywords: chromium, biosorption, photocatalysis, niobium oxide, *Chlamydomonas reinhardtii*.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O rápido crescimento industrial e a urbanização geram uma preocupação iminente e cada vez maior direcionada aos problemas ambientais. A questão primordial a ser decidida é a concordância entre a atual produção industrial com a preservação do meio ambiente. No Brasil, com o aparecimento das leis ambientais, como a Lei de nº 9.605 de 12 de Fevereiro de 1998, a qual dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, o setor industrial começou a rever seu vínculo com o meio ambiente.

Os metais pesados estão entre os poluentes que tendem a circular dentro do ecossistema e bioacumular em vários níveis tróficos, aumentando assim, a poluição dos corpos receptores e dificultando o tratamento de efluentes líquidos industriais, inclusive do seu reuso (BANERJEE *et al.*, 2019). A contaminação da água com o cromo (Cr) têm-se intensificado devido ao fato desse metal ser bastante utilizado em várias indústrias, como curtume, fertilizante, têxtil, galvanoplastia, metalurgia e mineração, além da preparação de cromato e produção de aço inoxidável (ELAHI *et al.*, 2019; GOPI KIRAN *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2020; REZAEI, 2016). Outro fator que evidencia sua aplicabilidade é o desempenho como um inibidor anticorrosivo (MANDICH e SNYDER, 2011; YACOU *et al.*, 2018). Os efluentes de grande parte das indústrias são descartados sem qualquer tipo de tratamento, o que promove à contaminação e causa danos ao ser humano e ecossistema (JOBBY *et al.*, 2018).

O Cr é um elemento altamente reativo e está presente na natureza em vários estados de oxidação que variam de -2 a +6. Destes estados de oxidação, apenas as formas trivalente (3+) e hexavalente (6+) de Cr são predominantes devido à sua estabilidade na natureza. As formas iônicas trivalente e hexavalente de Cr apresentam distinção em suas propriedades físico-químicas e reatividade biológica (SANJAY *et al.*, 2020). O cromo trivalente (Cr III) é menos tóxico e também exerce papel como um micronutriente, sendo necessário para crescimento e atividades metabólicas de determinados organismos (MA *et al.*, 2019). Contudo, o cromo hexavalente (Cr VI) é mais tóxico em comparação ao trivalente devido à sua alta solubilidade e mobilidade em sistemas biológicos, transpondo-se rapidamente através da membrana biológica podendo interagir imediatamente com as biomoléculas no citoplasma da célula (BHARAGAVA e MISHRA, 2018).

Tradicionalmente, vários métodos de tratamento estão à disposição para a remediação do Cr, como a ultrafiltração, filtração por membrana, oxidação avançada,

precipitação, extração por solvente e adsorção química (JOBBY *et al.*, 2018). Esses métodos são normalmente ineficazes ou caros, especialmente quando as concentrações de íons metálicos em solução variam entre 1,0 e 100,0 mg/L (KUMAR *et al.*, 2015). Além disso, grande parte usam reagentes químicos em grande quantidade, geram subprodutos e são tecnicamente ou economicamente inviáveis (ELAHI e REHMAN, 2019).

Deste modo, a busca por novas tecnologias para o tratamento desses efluentes, que apresentem vantagens no que diz respeito à relação custo-benefício, têm resultado no crescente interesse pelo processo de biossorção e biorredução utilizando-se microalgas (CAROL *et al.*, 2012; DENG *et al.*, 2006; HAN *et al.*, 2007). A aplicação de agentes fotocatalisadores, como os óxidos metálicos, também vêm se tornando uma alternativa inovadora na remoção fotocatalítica de metais pesados em soluções aquosas (ALIAS *et al.*, 2019, BITTENCOURT *et al.*, 2020).

Partindo desse pressuposto, estudos vêm sendo conduzidos sobre as propriedades sinérgicas de adsorção e fotorredução, porém ainda existe dificuldade em obter-se uma combinação de propriedades de adsorção e redução fotocatalítica com materiais de baixo custo. Essa razão faz com que novos caminhos sejam descobertos e explorados para o desenvolvimento de materiais que consigam realizar esta função e alcancem o objetivo de remover por completo o Cr e outros metais pesados de efluentes e corpos receptores.

O objetivo geral deste trabalho foi investigar a recuperação do efluente sintético contaminado com Cr associando a fotocatalise com o óxido de nióbio e a adsorção por microalga.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Avaliar a influência do pH, luz e concentração inicial de Cr (VI) na eficiência de remoção e na capacidade de adsorção do Cr por microalga em estudos de cinética e de isoterma de adsorção;
- Avaliar o potencial de redução do Cr (VI) e de remoção do Cr total em um efluente sintético com adição do óxido de nióbio sob luz UV-C;
- Avaliar o potencial de remoção do Cr em um efluente sintético com adição de microalga após a ação do óxido de nióbio, através do acompanhamento dos valores de densidade celular e clorofila.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cromo

O acelerado desenvolvimento de indústrias ocasionou uma exploração não habitual dos recursos naturais disponíveis, associado com o lançamento não regulamentado de efluentes e resíduos industriais no meio ambiente. Qualquer elemento metálico com densidade relativamente alta, em comparação com a água, e tóxico, mesmo em baixas concentrações, é denominado como “Metal Pesado” (LENNTECH, 2004).

Em geral, os metais pesados como o arsênio, cádmio, chumbo, mercúrio e cromo são conhecidos por sua toxicidade, não biodegradabilidade, durabilidade na natureza e tendência de bioacumulação (GARG *et al.*, 2007). O Cr é um metal encontrado naturalmente na crosta terrestre em forma de minério de cromita. É um metal de transição e pertence ao grupo VI na tabela periódica como o primeiro elemento do grupo. O Cr (III) e o Cr (VI) são os mais comuns e altamente estáveis e, na natureza, podem ser encontrados no ar, na água e no solo, mas em pequenas quantidades.

O Cr (VI) é dominante em condições de oxidação, enquanto o Cr (III) prevalece em condições de redução. Em solução aquosa o Cr (VI) pode formar várias espécies: dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), cromato (CrO_4^{2-}), ácido crômico (H_2CrO_4) e cromato de hidrogênio (HCrO_4^-). Estas formas são dependentes do pH da solução, da concentração de Cr total, da presença de compostos redutores e oxidantes, do potencial redox e da cinética de reações. Se o pH da solução está acima de 7, o CrO_4^{2-} é o único íon presente independente da concentração de Cr (VI). Enquanto que o HCrO_4^- é a principal espécie na faixa de pH de 1 a 6 (BARRERA-DÍAZ *et al.*, 2012; DHAL *et al.*, 2013).

Segundo Jobby *et al.* (2018), a maior solubilidade do Cr (VI) em relação ao Cr (III), faz com que este apresente elevada mobilidade na água e no solo, transformando a absorção em células procarióticas e eucarióticas mais viáveis com a forma hexavalente.

2.1.1 Toxicidade do Cromo

O Cr é um elemento essencial para o metabolismo do açúcar, lipídios e proteínas em mamíferos, se caracterizando como um micronutriente importante na dieta de animais e humanos. Altas concentrações de Cr indicam sempre elevada toxicidade, apesar deste nível estar relacionado ao seu estado de oxidação (PUSHKAR *et al.*, 2021).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) estabeleceu o Cr (VI) como um dos poluentes prioritários por ser altamente tóxico, podendo causar graves efeitos na saúde humana e animal, como diarreia, úlceras, irritações cutâneas e nos olhos, disfunção renal e carcinoma pulmonar (COSTA, 2003; MOHANTY *et al.*, 2005). Além disso, têm propriedades mutagênicas, genotóxicas e cancerígenas, sendo listado como cancerígeno humano do Grupo A pela Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (HUANG *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2015b; RAHMAN e SINGH, 2014).

Uma dosagem exagerada de Cr (VI) pode provocar a morte de animais e humanos. Em ratos, a dose letal mediana (LD₅₀) encontrada para toxicidade via oral está na faixa de 50-100 mg/kg para o Cr (VI) e 1.900-3.000 mg/kg para o Cr (III) (FLORA *et al.*, 1990). O mecanismo principal de toxicidade de Cr (VI) em procariontes e eucariontes está relacionado à sua capacidade em difundir-se pela membrana celular, acompanhado pela redução de Cr (VI) em células gerando os radicais livres, que podem alterar o DNA diretamente (ARSLAN *et al.*, 1987; KADIISKA *et al.*, 1994; LIU *et al.*, 1995).

Um dos efeitos positivos do Cr (III) é a manutenção do nível de glicose no sangue, ajudando na ligação da insulina aos receptores da superfície celular (PECHOVA e PAVLATA, 2007). Por causa da impermeabilidade da membrana celular aos complexos de Cr (III), este é cerca de 10 a 100 vezes menos tóxico que o Cr (VI). O Cr (III) também desempenha um papel positivo na redução da gordura corporal, dos níveis de colesterol e triglicérides e do aumento da massa muscular (BIELICKA *et al.*, 2005).

O Cr (VI) pode ser detectado pelo organismo em alimentos que estejam contaminados, em suplementos alimentares, na água ou no ar. Sendo a ingestão média diária de Cr admitida em <0,2-0,4 µg em relação ao ar, 2,0 µg em relação à água e 60 µg em relação aos alimentos (ATSDR, 2018).

Nas plantas, a presença de Cr (VI) está relacionada à diminuição na absorção de nutrientes na fotossíntese, o que conduz a um crescimento tardio destas. Afeta os processos fisiológicos, morfológicos, bioquímicos e pode ocasionar a formação de espécies reativas de oxigênio nas células vegetais. A toxicidade do Cr é identificada na forma de clorose e necrose em plantas (SHAHID *et al.*, 2017). Além disso, apresenta tendência de bioacumulação nos tecidos vivos ao entrar na cadeia alimentar, aumentando assim o nível de atenção para com sua remoção de locais poluídos (VOLESKY, 1990).

2.1.2 Contaminação por Cromo

O Cr tem inúmeras aplicações industriais em função de sua dureza e resistência à corrosão. Os resíduos provenientes destas indústrias são uma das principais origens de Cr (VI) no meio ambiente. Houve um aumento na concentração total de Cr nas águas superficiais em diversos países do mundo, sendo os valores encontrados muito altos e além de seus limites permitidos, ou seja, aproximadamente entre 0,5 e 2,0 mg/L (SHILLER e BOYLE, 1987). Resíduos industriais são frequentemente empregados como material de enchimento em locais para recuperação de pântanos, diques e aterros depois de serem demolidos. Lixiviação e vazamento de Cr (VI) do solo contaminado para a água subterrânea faz com que sua concentração seja aumentada, representando um perigo considerável à saúde (JOBBY *et al.*, 2018).

A quantidade de Cr presente em efluentes industriais e águas residuais provenientes de algumas indústrias são fornecidas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Quantidade de cromo presente no descarte de efluentes em diferentes fontes industriais.

Efluentes industriais	Quantidade de cromo (mg/kg)	Referências
Indústria de Mineração	199,0 – 3970,0	BECKER <i>et al.</i> (2006)
Indústria de Cromagem	794,0	KAREGA <i>et al.</i> (2015)
Indústria do Aço	2915,0	SAS <i>et al.</i> (2015)

Fonte: Adaptado de PRASAD *et al.*, 2021.

A indústria de curtume é uma das mais relevantes na contaminação por Cr, pois este não é completamente absorvido pelo couro e grande parte é transferida para o efluente. Cerca de 40 milhões de toneladas de resíduos são gerados por ano por curtumes em todo o mundo, contendo o Cr como principal contaminante de metais pesados (PAPP, 2004). Este descarte é normalmente lançado pelas indústrias em terra e corpos d'água sem qualquer tratamento necessário. Segundo Pushkar *et al.* (2021), o efluente não tratado e contaminado por Cr dessas indústrias afetam vários parâmetros de recursos hídricos como cor, SST (Sólido Suspenso Total), DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Biológica de Oxigênio). O Cr também polui o solo de campos agrícolas e a água utilizada para irrigação, que pode viabilizar a entrada de cromo na cadeia alimentar (VIJAYARAJ *et al.*, 2018; YAASHIKAA *et al.*, 2019).

No Brasil, há legislações que devem ser obedecidas pelas indústrias quando se

refere ao lançamento de efluentes líquidos nos corpos receptores. Sendo a lei federal apresentada pelo CONAMA, conforme Resolução nº 430 – Art. 16, de 13 de maio de 2011, que “dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA”. E a lei municipal, determinada pelo PREMEND, através do Decreto nº 10643, de 16 de abril de 2007, que “dispõe sobre o programa de recebimento e monitoramento de efluentes não domésticos do município de Uberlândia/MG – PREMEND”. Há legislações impostas por várias agências acerca dos limites máximos permitidos de metais pesados, como o Cr, conforme apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Limites máximos permitidos de Cr (VI) segundo algumas legislações.

Agências	Água	Água para consumo humano	Efluente industrial
BIS	0,05 mg/L	0,05 mg/L	2,0 mg/L
USEPA	0,011 mg/L	0,1 mg/L	-
WHO	-	0,05 mg/L	2,0 mg/L
EU	-	0,05 mg/L	-
CONAMA	0,05 mg/L (Cr total)	-	1,0 mg/L (Cr III) 0,1 mg/L (Cr VI)
PREMEND	-	-	0,5 mg/L (Cr VI) 5,0 mg/L (Cr total)

Fonte: Adaptado de BANERJEE *et al.*, 2019; WHO, 2017.

2.2 Remediação do Cr (VI)

Atualmente, um dos maiores problemas para manutenção do equilíbrio no ecossistema é combater a questão da poluição por metais pesados. Diferentemente dos compostos orgânicos que podem ser degradados de forma natural, os metais pesados não são degradados, por isso acumulam-se em diversos locais. Assim, existem vários métodos de diminuição e estratégias aplicadas para remover o Cr dos locais contaminados. Os

estudos de remediação concentram-se no uso de produtos químicos por meio de transformação, adsorção, oxidação, precipitação e reações de redução-oxidação para converter o Cr (VI) tóxico em complexos de Cr (III) menos tóxicos (JIANG *et al.*, 2020).

A remediação de Cr é realizável por métodos físicos, químicos e biológicos. Os compostos de Cr (VI), caracterizados por serem fortes oxidantes, são rapidamente reduzidos a Cr (III) com o auxílio de doadores de elétrons orgânicos ou inorgânicos. Uma lista de métodos físicos, químicos e biológicos disponíveis para a remediação do Cr é fornecida abaixo na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Métodos disponíveis para tratamento de cromo.

Métodos físicos	Redução química¹	Biorremediação²
Adsorção	Sulfeto de Hidrogênio (H ₂ S)	Biossorção
Troca iônica	Ditionito de Sódio (Na ₂ S ₂ O ₄)	Biotransformação
Filtração por membranas	Metabissulfito de Sódio (NaHSO ₃)	Bioacumulação
Osmose reversa	Metabissulfito de Cálcio (CaHSO ₃)	Biomíneralização
Carvão ativado granular	Polissulfeto de Cálcio (CaS ₅)	Precipitação extracelular
Eletrocínética	Sulfato Ferroso (FeSO ₄)	-
Lavagem de solo <i>in situ</i>	Fotocatálise	-
Eletrodialise	-	-

¹ Adição de doadores de elétrons ² Uso de bactérias, fungos, algas, plantas e biomassa

Fonte: Adaptado de JOBBY *et al.*, 2018.

O método físico explora as propriedades físico-químicas das substâncias para a remediação. Enquanto o método químico utiliza de reagentes doadores de elétrons para reduzir a toxicidade ou mobilidade do poluente, transformando-o em um elemento inativo (HASHIM *et al.*, 2011). Outro método eficiente na redução de Cr (VI) é a fotocatalise.

Mesmo que determinados procedimentos de tratamentos físico e químico sejam

simples, rápidos e auxiliem na recuperação de metais pesados, muitos precisam satisfazer a necessidade do alto custo operacional, alto consumo de energia e produção de poluentes secundários. Vale ressaltar que a maior parte desses processos são eficientes apenas quando há alta concentração de metal, estando dependentes também da presença de agentes interferentes (ZOUBOULIS *et al.*, 2004).

Os processos biológicos como biorremediação e fitorremediação, tem-se difundido como técnicas altamente capazes de limpar áreas contaminadas com Cr e tratar a poluição por Cr (VI) (DHALL *et al.*, 2013). A biorremediação se configura como uma boa alternativa para tecnologias convencionais de tratamento, e está relacionada à utilização de sistemas vivos para remover ou desintoxicar poluentes com vantagens de baixo custo e baixo desperdício. Sendo assim, a biorremediação é considerada uma tecnologia promissora para remoção de Cr em ambientes contaminados de forma eficaz, econômica e ecologicamente correta. Porém, o resultado dessas tecnologias depende das condições específicas do local, da adaptabilidade das estratégias de remediação e dos métodos que transformem o Cr (VI) em formas menos tóxicas (HAWLEY *et al.*, 2005).

2.2.1 Biorremediação do Cr (VI)

O processo incentivado por condições externas em um sistema poluído no qual microrganismos transformam substâncias nocivas em compostos não tóxicos é denominado como biorremediação (JOBBY *et al.*, 2018). Os microrganismos são uma excelente alternativa na recuperação destes ambientes por serem facilmente encontrados na natureza com crescimento controlável (GHOSH e MITRA, 2018). Organismos como bactérias, fungos, leveduras, algas e plantas apresentam elevado potencial para remediação, no qual utilizam o metal como nutriente ou fonte de energia para satisfazer suas necessidades de crescimento (TANG *et al.*, 2007). As vantagens mais relevantes associadas a esses métodos são: baixa energia, baixo custo operacional, alta eficiência, sem riscos ambientais e para a saúde, chance de reutilização e recuperação do metal (GARBISU e ALKORTA, 2003).

Os microrganismos usam estratégias distintas para se comunicarem em ambientes com metais pesados presentes, como bioissorção, biorredução, bioacumulação e biotransformação para desintoxicação de poluentes de forma relativamente segura (JOBBY *et al.*, 2016). A biorremediação abrange todos esses mecanismos e, em virtude dessas características, vêm atraindo estudiosos a fim de desenvolverem melhores processos para a

remoção de metais pesados (PUSHKAR *et al.*, 2021). Sendo assim, é identificada como uma tecnologia mais atraente em comparação às estratégias convencionais para remoção de Cr de meios contaminados.

2.3 Bioissorção do Cr (VI)

A bioissorção apresenta notável capacidade na remoção de metais pesados de efluentes industriais. É definida como um processo passivo, rápido, reversível e independente de energia metabólica, sendo realizada por microrganismos ativos ou inativos (VENDRUSCOLO *et al.*, 2017). Este processo pode ser dividido em duas fases: uma fase inicial rápida envolvendo adsorção física ou troca iônica na superfície da célula e uma fase posterior mais lenta envolvendo o transporte ativo do metal pesado para o interior das células (PRADHAN *et al.*, 2019).

Simultaneamente a bioissorção acontece o processo de redução do Cr (VI) ao Cr (III). Alguns grupos funcionais, como hidroxila, carboxila e amino na superfície da célula se combinam com os íons metálicos para formação de complexos (TANG *et al.*, 2021). Os ânions cromato são capazes de se associar aos grupos funcionais da superfície celular por atração eletrostática, mas este processo é afetado pelo pH (TANG *et al.*, 2021). Usualmente, a protonação do bioissorvente tem controle sobre os sítios de troca iônica na superfície da célula (SIBI, 2016). Os microrganismos conseguem adsorver maior quantidade de Cr (VI) em pH mais baixo, do mesmo modo que sua capacidade de adsorção é diminuída com o aumento do pH, já que a superfície da célula protonada atinge o máximo de ligações à espécie aniônica de Cr (VI) nessas condições (PRADHAN *et al.*, 2019; SAHA e ORVIG, 2010).

Os processos de bioissorção compreendem mecanismos que se baseiam nos fatores intrínsecos e extrínsecos dos bioissorventes. Ao selecionar um bioissorvente para remoção de metais pesados deve-se levar em conta uma série de fatores como natureza da biomassa microbiana, viabilidade de células, velocidade de crescimento, necessidade nutricional, geração de produtos metabólicos, temperatura, pH e oxigênio dissolvido (VENDRUSCOLO *et al.*, 2017). A espécie metálica e sua concentração, além do tipo e composição do efluente, também devem ser consideradas na escolha apropriada do bioissorvente.

De acordo com Vendruscolo *et al.* (2017), diferentes tipos de bioissorventes vêm sendo utilizados na remoção de metais pesados em sistemas poluídos pela bioissorção com

algas, microalgas e cianobactérias; fungos; leveduras; bactérias; macrófitas aquáticas; plantas, frutas, resíduos vegetais e substâncias inorgânicas.

Embora a ligação de íons metálicos em células seja um processo amplamente conhecido, a bioissorção de metais em células intactas e produtos celulares é representada por uma multiplicidade de mecanismos e interações, que na maior parte das vezes não conseguem ser compreendidos completamente (BARKAY e SCHAEFER, 2001).

2.3.1 Bioissorção do Cr (VI) com Microalgas

É possível a bioissorção de Cr (VI) em soluções aquosas, como águas residuais contaminadas e efluentes industriais, ser realizada utilizando a biomassa de algas (JOBBY *et al.*, 2018). No setor ambiental, as microalgas são apontadas como uma relevante área de pesquisa, em especial, devido às suas diversas possibilidades de uso. Algumas espécies conhecidas apresentam o potencial necessário de bioissorção de metais pesados e, por isso, podem ser empregadas no tratamento de sistemas poluídos com grande volume de água (KUMAR *et al.*, 2015). Dentre esses metais, o Cr pode ser sequestrado por microalgas, sendo o Cr (VI) adsorvido na superfície das células algais, podendo ainda se acumular no interior da célula (JYOTI e AWASTHI, 2014; SEN e DASTIDAR, 2010).

Segundo Singh *et al.* (2021), há diversos aspectos que afetam diretamente a capacidade e eficiência de absorção de Cr por microalgas, como o tipo de espécie, pH dos efluentes e corpos d'água receptores, tamanho e volume das microalgas, tolerância da cepa em relação às concentrações de metais e concentração de biomassa disponível. Em razão disto, a tecnologia proposta deve apresentar baixo custo, fazendo com que todos os aspectos importantes sejam padronizados anteriormente à definição do processo utilizando-se microalgas.

A otimização da bioissorção de metais pesados pelo método clássico inclui a modificação de uma variável independente (concentração do adsorvente, concentração inicial de Cr, pH, temperatura e tempo de contato), mantendo todas as outras constantes para alcançar a máxima adsorção de Cr pelas algas como materiais bioissorventes, porém, isso torna o processo longo e caro para um grande número de variáveis (REZAEI, 2016). A adsorção de contaminantes inorgânicos pela biomassa de microrganismos ocorre devido à composição celular destas, que conforme a espécie usada apresenta uma grande variedade de carboidratos, proteínas, lipídios e ácidos graxos (CARDOSO *et al.*, 2011).

Diferentes espécies de microalgas podem ser aplicadas sozinhas ou ligadas a mais

bioSORVENTES e, mesmo apresentando velocidades de crescimento inferiores a outros microrganismos, são utilizadas como material bioSORVENTE com grande potencial para remoção de metais (VENDRUSCOLO *et al.*, 2017). O uso de microalgas oferece vantagens de ser seguro, barato e facilmente disponível, da mesma forma que é uma poderosa aliada na diminuição de gases de efeito estufa e mudanças climáticas (SINGH *et al.*, 2021).

A bioSORÇÃO de microalgas é uma técnica que deve ser analisada de forma mais eficiente em relação ao desenvolvimento da biorremediação de Cr em larga escala, em que alguns destes estudos vêm sendo conduzidos, como os desenvolvidos por Gupta *et al.*, 2001 (*Spirogyra sp.*); Arica *et al.*, 2005 (*Chlamydomonas reinhardtii*); Deng *et al.*, 2006 (*Chlorella vulgaris*); Han *et al.*, 2007 (*Chlorella miniata*); Sari e Tuzen, 2008 (*Ceramium virgatum*); Deng *et al.*, 2009 (*Cladophora albida*); Bertagnolli e Silva, 2013 (*Sargassum filipendula*); Jayakumar *et al.*, 2014 (*Halimeda gracilis*); Kwak *et al.*, 2015 (*Spirulina platensis*); Rezaei, 2016 (*Spirulina sp.*); Sibi, 2016 (*Chlorella vulgaris*); Husien *et al.*, 2019 (*Chlorella sorokiniana*); Toranzo *et al.*, 2020 (*Scenedesmus dimorphus*), Wei *et al.*, 2020 (*Chlamydomonas reinhardtii*).

2.3.1.1 Microalga *Chlamydomonas reinhardtii*

O gênero *Chlamydomonas* pertence à família Chlamydomonadaceae, ordem Volvocales, classe Chlorophyceae, filo Chlorophyta (TRAN e KALDENHOFF, 2020). Espécies deste gênero são encontradas em diferentes ambientes distribuídos no solo, água doce e oceanos. A *Chlamydomonas reinhardtii* (*C. reinhardtii*) apresenta grande potencial de crescimento, pois consegue crescer na luz, de forma fotoautotrófica, e no escuro, de forma heterotrófica (TRAN e KALDENHOFF, 2020). Este fato torna seu cultivo, controle metabólico, tamanho e distribuição de área superficial mais simples e acessível (HARRIS, 1989).

Ultimamente, a microalga *C. reinhardtii* vêm sendo utilizada em pesquisas para biorremediação de metais pesados em soluções aquosas sob condições de baixa toxicidade (WEI *et al.*, 2020). É aplicada também na avaliação de metais presentes em ambientes aquáticos quanto à toxicidade e a biodisponibilidade destes (FLOUTY e ESTEPHANE, 2012). A bioSORÇÃO permite a degradação de poluentes no ecossistema por vias metabólicas ou físico-químicas, em que este processo ocorre pelo consumo de íons metálicos e/ou acúmulo intracelular para o crescimento das algas (ARICA *et al.*, 2005).

Devido a sua considerável tolerância a metais pesados, a microalga de água doce *C. reinhardtii*, pode sequestrar metais em solução, como o cobre, zinco, chumbo, cádmio, cobalto, níquel, mercúrio, prata e ouro (TÜZÜN *et al.*, 2005). Além disso, este bioissorvente teve sua eficiência comprovada também na remoção de Cr nos trabalhos de Aharchaou *et al.* (2017). É importante informar que este material pode ser modificado geneticamente a fim de aumentar sua capacidade de adsorção e seleção aos metais pesados tóxicos para posterior remoção (CAI *et al.*, 1995). Outra característica desta microalga é a atuação como mecanismo ativo de defesa antioxidante, conseguindo eliminar a produção de espécies reativas de oxigênio (ROS) e conservar o equilíbrio do oxidante/antioxidante quando entra em contato com o Cr (VI) ou outros produtos orgânicos sintéticos (LUSHCHAK, 2011; NAZOS *et al.*, 2017; SZIVÁK *et al.*, 2009).

2.3.2 Modelos Cinéticos de Bioissorção

A modelagem da cinética de bioissorção, obtida dos valores expressos pela constante de taxa, é essencial na compreensão do processo de adsorção dos íons metálicos por bioissorventes. Os parâmetros cinéticos oferecem informações a respeito do mecanismo de controle do processo de bioissorção, como transferência de massa, reação química e difusão, que são relevantes no desenvolvimento da modelagem do processo de bioissorção (GUPTA e BABU, 2009).

O modelo de pseudo-primeira ordem é bastante utilizado na bioissorção de bioissorbato em soluções aquosas (LAGERGREN, 1898). A forma linearizada da taxa de pseudo-primeira ordem é expressa pela seguinte equação:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 t \quad (2.1)$$

Sendo q_e e q_t (mg g^{-1}) representam as quantidades de íons metálicos bioissorvidos em equilíbrio e a qualquer momento t . k_1 (min^{-1}) é a constante de taxa do modelo cinético. Este modelo de pseudo-primeira ordem não se adequa ao processo de bioissorção de metais em todo o tempo de contato e, por isso, geralmente é aceitável somente na fase inicial do mecanismo de bioissorção (HO e MCKAY, 1998).

O modelo de pseudo-segunda ordem representa e explica mais adequadamente o comportamento da cinética de bioissorção durante todo o processo (HO e MCKAY, 1999). Este modelo é caracterizado pelo mecanismo de quimissorção, prevalecendo a força de

valência por meio do compartilhamento de elétrons entre o grupo amino e íons metálicos (HO, 2006). A forma linearizada da equação de pseudo-segunda ordem é dada como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.2)$$

Em que k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) indica a constante de taxa de pseudo-segunda ordem.

O modelo de difusão intrapartícula explora a viabilidade de formação de filme e difusão intrapartícula na adsorção de íons de Cr (WEBER e MORRIS, 1963). Este modelo considera que o processo de bioadsorção ocorre em três etapas, sendo a primeira a difusão de massa, seguida pela difusão intrapartícula, com posterior bioadsorção interna. A primeira e a segunda etapas, são as mais lentas, à medida que a terceira etapa é muito rápida e não é levada em conta na etapa de limitação da taxa de bioadsorção (KAPUR e MONDAL, 2013). A equação de difusão intrapartícula pode ser descrita como:

$$q_t = k_{dif} \times t^{0.5} \quad (2.3)$$

Sendo que k_{dif} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) é a constante de difusão intrapartícula.

O modelo de Bangham (*Pore Diffusion Model*) afirma que a difusão do adsorbato pelos poros do adsorvente é controlada quase totalmente pelo processo de adsorção (TÜTEM *et al.*, 1998). Este modelo é representado pela seguinte equação linearizada:

$$\ln(q_t) = \ln(k_b) + 1/M \times \ln(t) \quad (2.4)$$

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

A equação cinética de Elovich é uma equação de taxa fundamentada na capacidade de bioadsorção do material bioadsorvente (WU *et al.*, 2009). O modelo assume que nem a superfície do bioadsorvente energeticamente heterogênea, nem a dessorção ou interações entre as espécies bioadsorvidas, podem afetar a cinética de bioadsorção. A equação que descreve este modelo usualmente é expressa como:

$$q_t = 1/\beta \times \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \times \ln(t) \quad (2.5)$$

Sendo que α é a constante de taxa de bioadsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e β (g mg^{-1}) a constante de dessorção que se refere à extensão da cobertura da superfície e à energia de

ativação para a quimissorção.

2.3.3 Modelos de Equilíbrio de Biossorção

Os modelos mais utilizados no estudo de equilíbrio de biossorção são os de Langmuir e de Freundlich, pelo fato das equações serem mais fáceis e descreverem de forma clara os resultados na maioria dos casos.

O modelo de isoterma de biossorção de Langmuir descreve sobre a formação do biossorbato em monocamada na superfície externa do biossorvente (LANGMUIR, 1917). A isoterma de adsorção de Langmuir é fundamentada nas hipóteses de que (a) a biossorção acontece apenas na superfície da monocamada homogênea, (b) não ocorre biossorção nos sítios já ocupados, (c) a energia de biossorção é constante, (d) as forças de atração intermoleculares ficam menores com o aumento da distância, (e) o biossorvente tem potencial de adsorção limitada, (f) todos os sítios de biossorção são similares e energeticamente iguais, e (g) a interação entre as espécies adsorvidas não existe (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014).

O modelo de Langmuir pode ser representado pela seguinte equação:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_e} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.6)$$

Em que q_e (mg g^{-1}) indica a quantidade de espécies biossorvidas em equilíbrio, q_m (mg g^{-1}) a capacidade máxima de biossorção, C_e (mg L^{-1}) a concentração de equilíbrio do metal na solução e k_e (L mg^{-1}) a constante de equilíbrio de Langmuir em função da energia de biossorção (NITHYA *et al.*, 2019).

O modelo de Freundlich descreve a heterogeneidade da superfície e a exponencial distribuição dos sítios ativos nos biossorventes e suas energias correspondentes (FREUNDLICH e HELLE, 1939). Este modelo foi idealizado na suposição de que os sítios de ligação mais fortes no biossorvente são ocupados primeiro, assim, a força de ligação é diminuída à medida que a utilização do sítio ativo do biossorvente é aumentada.

O modelo de Freundlich é representado pela seguinte equação:

$$\log(q_e) = \log(k_f) + 1/n \times \log(C_e) \quad (2.7)$$

Em que $1/n$ representa a intensidade do processo de biossorção e k_f (L g^{-1}) é a

constante do modelo de Freundlich. É importante evidenciar que o parâmetro $1/n$ pode apresentar valores distintos a depender do tipo de adsorção que ocorre. Se este valor for menor que 1, o processo de adsorção é controlado pelo mecanismo de quimissorção. Em contrapartida, se o valor for superior a 1, acontece a adsorção cooperativa (NITHYA *et al.*, 2019).

2.4 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea é uma técnica avançada que pode ser utilizada na redução fotocatalítica de metais pesados, apresentando as vantagens de ser um processo eficiente, econômico, flexível e ambientalmente correto (ATHANASEKOU *et al.*, 2017).

Atualmente, tem-se aumentado na comunidade científica a busca de novos materiais promissores, que devido às suas propriedades, podem favorecer a fotocatalise (SHAHAT *et al.*, 2015). Dentre esses materiais, os óxidos de metais se destacaram na remoção de íons metálicos tóxicos, como os óxidos de ferro, óxidos de alumínio e dióxido de titânio (ONNBY *et al.*, 2012; RAHIMI BOURESTAN *et al.*, 2020; TANG *et al.*, 2019). Reforçando assim, a aplicação desses óxidos de metais como agentes fotocatalisadores na redução fotocatalítica de Cr (VI).

Os materiais fotoativos mais explorados para a função de remoção de metais são o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO), em função de suas características fundamentais para o processo, como intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução (*bandgap*) adequado, estabilidade, capacidade de sorção em meio aquoso, entre outros (KUMARI *et al.*, 2020). Porém, estudos revelaram que o rendimento geral da fotocatalise para o TiO_2 e o ZnO normalmente são baixos, devido a alta recombinação dos portadores de carga fotogerada, estreito espectro de absorção e baixa capacidade de sorção em meio aquoso (PRADO *et al.*, 2008).

Por outro lado, o óxido de nióbio (Nb_2O_5) garante ser um bom material com desempenho atestado em aplicações eletrocromicas e de biodeteção (LIU *et al.*, 2015a). A maior parte dos fotocatalisadores semicondutores à base de nióbio são estáveis sob condições fotocatalíticas em meio aquoso sem precisar de doadores de elétrons de sacrifício, uma condição quase sempre necessária nas aplicações práticas (ZHOU *et al.*, 2020).

Ainda segundo Zhou *et al.* (2020), o bom desempenho do fotocatalisador é dependente de vários aspectos, sendo: a presença de poros, já que sítios ativos mais

acessíveis aumentam a eficiência do processo fotocatalítico; a eficiência da separação da carga após fotoexcitação; a mobilidade da carga; a vida útil dos elétrons e lacunas fotoinduzidas; a morfologia do fotocatalisador e a área superficial.

2.4.1 Aplicação do Óxido de Níbio na Fotocatálise Heterogênea

O Nb_2O_5 apresenta uma série de propriedades que o tornam um ótimo material para aplicação no campo da fotocatalise heterogênea. Dentre estas se podem citar (a) estrutura com grande *bandgap* na faixa de 3,1-3,5 eV, indicando pico de excitação mais forte no comprimento de 379 nm; (b) presença de elétrons de condução adequados para remoção de metais pesados; (c) excelente produto químico com estabilidade térmica; (d) insolúvel em água; (e) resistência à corrosão; (f) tolerância de seus sítios ácidos à água; (g) não tóxico; (h) abundante na natureza com baixo custo (ALIAS *et al.*, 2019; HASHEMZADEH *et al.*, 2015; HE *et al.*, 2014; KUMARI *et al.*, 2020; LOPES *et al.*, 2015).

Assim como qualquer outro semicondutor fotocatalítico de amplo *bandgap*, o Nb_2O_5 , em sua condição original, não é excitado pela luz visível. Se tornando fundamental a irradiação de luz UV, em que os elétrons da banda de valência da superfície do Nb_2O_5 são excitados para a banda de condução, levando à formação do par de elétrons-sítio vago (ALIAS *et al.*, 2019; ZHOU *et al.*, 2020).

O processo de adsorção e fotorredução são iniciados com a adsorção dos íons de Cr (VI) na superfície do Nb_2O_5 em consequência de sua elevada área de superfície. Vale destacar que o ponto de carga zero (PCZ) do Nb_2O_5 é o pH de 4 (KOSMULSKI, 1997). Ou seja, em soluções aquosas com pH menor que 4, o fotocatalisador consegue transportar um maior número de cargas positivas tornando a superfície do Nb_2O_5 mais carregada positivamente e, os ânions HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ provenientes do Cr (VI), são adsorvidos pela atração eletrostática induzida por iluminação (HASHEMZADEH *et al.*, 2015). Posteriormente, os íons de Cr (VI) são reduzidos pelos elétrons do Nb_2O_5 em sua superfície e então convertidos em íons de Cr (III), que são menos prejudiciais à saúde e ao meio ambiente.

Uma desvantagem da fotocatalise é a incapacidade de remover o Cr (III) gerado pela redução do Cr (VI), fazendo com que a utilização de um adsorvente adicional seja necessária para o polimento do efluente industrial e águas residuais (BITTENCOURT *et al.*, 2020).

CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas informações sobre os materiais, bem como as condições, equipamentos e procedimentos adotados nos ensaios experimentais. A Figura 3.1 apresenta um esquema das etapas desenvolvidas neste trabalho.

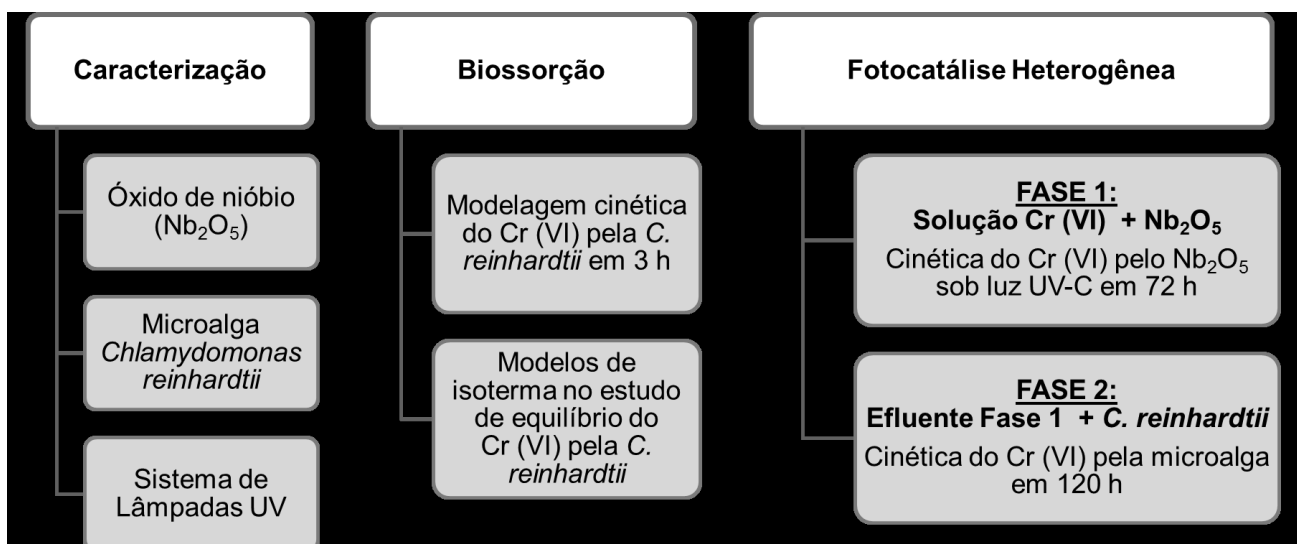


Figura 3.1 – Diagrama das etapas desenvolvidas no trabalho.

3.1 Matéria-Prima

Nos experimentos de biossorção e fotocatalise utilizaram-se o óxido de nióbio em pó ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, HY 340) cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e o dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, pureza 99 %, Êxodo Científica). A microalga *Chlamydomonas reinhardtii* (CC-124) utilizada nos experimentos foi obtida comercialmente do banco *Chlamydomonas Resource Center*. As lâmpadas utilizadas, da marca LUCMAT e modelo GL com potência de 20 W, foram adquiridas em comércio local (Uberlândia-MG) e o fotorreator tubular, foi construído na Instituição de Ensino Superior (IES) e cedido para uso pelo Núcleo de Processos Biotecnológicos (NUCBIO), Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI-UFU).

3.2 Caracterizações

3.2.1 Óxido de Nióbio

O Nb₂O₅ foi caracterizado em relação à sua composição a partir da análise em espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (FRX) (Bruker, S8 Tiger) pelo método de análise semiquantitativa. O Nb₂O₅ em pó foi analisado depois de prensado em forma de pastilha na composição de 9 g de amostra e 1 g de cera para leitura e obtenção dos resultados.

3.2.2 Microalga

A manutenção da microalga *C. reinhardtii* foi realizada em fotoperíodo permanecendo por 12 h na presença de luz (condição claro) com intensidade luminosa de 1.500 lux e 12 h na ausência de luz (condição escuro), em pH 7 e com controle de temperatura em 25°C na Incubadora B.O.D (Ethik Technology, 411-FDP 335). Os repiques ocorreram a cada 10 dias utilizando-se o meio basal *Tris Acetate Phosphate* (TAP), proposto por Andersen (2005), apresentado nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3.

Tabela 3.1 – Composição do meio TAP.

Reagentes	Concentração adicionada em 1000 mL
Tris-base NH ₂ C(CH ₂ OH) ₃	2,42 g
TAP sais	25,0 mL
Solução de fósforo	1,0 mL
Traço de elementos	1,0 mL
Ácido acético	1,0 mL

Tabela 3.2 – Composição da solução TAP sais.

Reagentes	Concentração
NH ₄ Cl	15,0 g/L
MgSO ₄ 7H ₂ O	4,0 g/L
CaCl ₂ 2H ₂ O	2,0 g/L

Tabela 3.3 – Composição das soluções de Fosfato e Traços de Elementos.

Solução de fosfato	
Reagentes	Concentração (g/100 mL)
K_2HPO_4	28,8
KH_2PO_4	14,4
Traço de elementos	
Reagentes	Concentração (g/100 mL)
$Na_2EDTA.2H_2O$	5,0
$ZnSO_4.7H_2O$	2,2
H_3BO_3	1,14
$MnCl_2.4H_2O$	0,5
$FeSO_4.7H_2O$	0,5
$CoCl_2.6H_2O$	0,16
$CuSO_4.5H_2O$	0,16
$(NH_4)_6MoO_3$	0,11

3.2.2.1 Análises na Caracterização da Microalga

Os parâmetros de densidade celular e quantidade de clorofila foram verificados para avaliar a aplicabilidade da biomassa. Na análise de densidade celular, alíquotas foram retiradas da cultura algal e as leituras de absorbância ocorreram em espectrofotômetro (Thermo Spectronic, Genesys 10 UV) no comprimento de onda de 665 nm (COSTA *et al.*, 2015). Então, os valores puderam ser determinados utilizando-se a curva de calibração, que relaciona absorbância e densidade celular (Apêndice A: Figura A.1).

Para análise de clorofila, uma suspensão de 20 mL de algas foi centrifugada a 4.500 rpm por 15 min, o sobrenadante descartado e o sedimento obtido ressuspensão em acetona (90 %). Após isso, a lise celular foi verificada através do uso de esferas de vidro. A suspensão então foi agitada por 40 min obtendo-se o extrato bruto com células. Em seguida, a clorofila *a* (Chl *a*) e clorofila *b* (Chl *b*), presentes nas microalgas pertencentes à classe Chlorophyceae (CETESB, 2014), foram quantificadas através de análise espectrofotométrica, respeitando o método espectrofotométrico de Jeffrey e Humphrey (1975) modificado por Monsenpour *et al.* (2012).

Além disso, as análises morfológicas foram realizadas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (SEM, Carl Zeiss, EVO MA10) e o software *ImageJ*.

3.2.3 Lâmpadas UV

As lâmpadas (LUCMAT, GL 20 W) utilizadas no sistema fotocatalítico para ativação do Nb_2O_5 foram caracterizadas por meio de seu espectro luminoso em espectrômetro óptico (*Ocean Optics SpectraSuite*). A leitura das lâmpadas presentes no fotorreator foi realizada pela inserção do sensor óptico em seu interior na região central, a fim de retratar a realidade do sistema utilizado.

3.3 Condições Iniciais dos Ensaio Experimentais

Todas as soluções de Cr (VI) foram preparadas seguindo os métodos padrões estabelecidos pela *American Public Health Association* (APHA, 2005). A partir da dissolução de 282,8 mg de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em 200 mL de água destilada, obteve-se a solução padrão de 500 mg/L de Cr (VI). Para todas as demais concentrações usadas neste trabalho, as diluições foram feitas utilizando a solução padrão.

3.4 Processo de Biossorção com Microalga

Os ensaios de biossorção foram desenvolvidos com o objetivo de avaliar o potencial da microalga *C. reinhardtii*, com densidade inicial de 1 g/L, na remoção do Cr através dos estudos da cinética e da isoterma.

Para avaliação do estudo cinético foram estabelecidas as condições experimentais de 3 h de tempo de contato e agitação constante de 120 rpm utilizando-se o agitador magnético IKA, modelo C-MAG HS 4. Todos os ensaios conduziram-se em béqueres de 50 mL com amostras na concentração de 10 mg/L de Cr (VI) em meio TAP, preparadas a partir da solução padrão. O pH das amostras foi de 3 e 7, sendo corrigido conforme necessidade com soluções de H_2SO_4 (2M) e NaOH (2M). Posteriormente, as amostras permaneceram no escuro por 10 min para equilíbrio químico da solução aquosa com base nos estudos realizados por Arica *et al.* (2015) e Rangabhashiyam e Balasubramanian (2019).

Os ensaios foram conduzidos na ausência e na presença de luz. Em que na ausência de luz, o frasco foi completamente fechado com papel alumínio e mantido em temperatura ambiente de 25°C. Enquanto que na presença de luz, com intensidade luminosa de 2.200 lux, o frasco foi fechado com papel filme e a temperatura monitorada na faixa de 30 a 35°C.

Enquanto isso, a densidade celular de uma suspensão algal foi medida e ajustada até a concentração inicial de 1 g/L. Então, 50 mL dessa suspensão foram centrifugados a 4.500 rpm por 15 min, o sobrenadante foi descartado e o corpo de fundo adicionado à solução de Cr (VI) após sua estabilização. No tempo 0 e a cada 45 min, alíquotas da solução foram coletadas e a concentração de Cr (VI) foi analisada pelo método colorimétrico da difenilcarbazida (APHA, 2005) a partir da curva de calibração (Apêndice B: Figura B.1).

Para a isoterma do Cr (VI) trabalhou-se com 50 mL de solução nas concentrações de 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 mg/L de Cr (VI), preparados a partir da solução padrão com a presença de luz constante (2.200 lux). Nos tempos de 0 e 3 h, alíquotas da solução foram coletadas e analisou-se a concentração de Cr (VI) pelo método colorimétrico da difenilcarbazida, de forma semelhante ao relatado anteriormente.

A capacidade de sorção (Q) foi calculada conforme a Equação 3.1 e sua respectiva porcentagem de redução do Cr (VI), ao longo do experimento, foi determinada pela Equação 3.2.

$$Q = \frac{C_o(CrVI)V_o - C(CrVI)V}{m_{sor}} \quad (3.1)$$

$$\%redução = \left(1 - \frac{C(CrVI)}{C_o(CrVI)}\right) \times 100 \quad (3.2)$$

Em que, $C_o(CrVI)$ é a concentração inicial do cromo hexavalente, V_o o volume inicial da solução, $C(CrVI)$ a concentração do cromo hexavalente em determinado instante, V o volume da solução e m_{sor} a massa de sorvente.

3.5 Processo Fotocatalítico

3.5.1 Fase 1 – Óxido de Níobio

A fotocatalise foi realizada em duas fases distintas e consecutivas. A Fase 1 é referente a adição do Nb_2O_5 à solução de Cr (VI) em meio TAP permanecendo por 72 h no fotoreator tubular, com dosagens de Cr (VI) de 10, 30 e 50 mg/L e do Nb_2O_5 de 0,5 e 1,0 g/L. As variáveis que não sofreram alterações durante os ensaios foram o pH, que manteve-se em 3,0; a agitação de 120 rpm obtida com o agitador magnético IKA, modelo C-MAG HS7; e a recirculação da solução de Cr (VI) com vazão volumétrica de 800 mL/min alcançada por bomba peristáltica (Watson Marlow, 520S). As condições foram escolhidas com base em estudos realizados por Alias *et al.* (2019), Josué *et al.* (2020) e Owlad *et al.* (2008).

O sistema fotocatalítico é composto por um fotoreator tubular em conjunto com um erlenmeyer de 3 L, que funcionou como tanque de reciclo, conforme Figura 3.2. O reator fotoquímico foi construído em estrutura de madeira, uma espécie de gaiola que serviu como suporte para as lâmpadas, além de proteger o usuário da radiação UV.

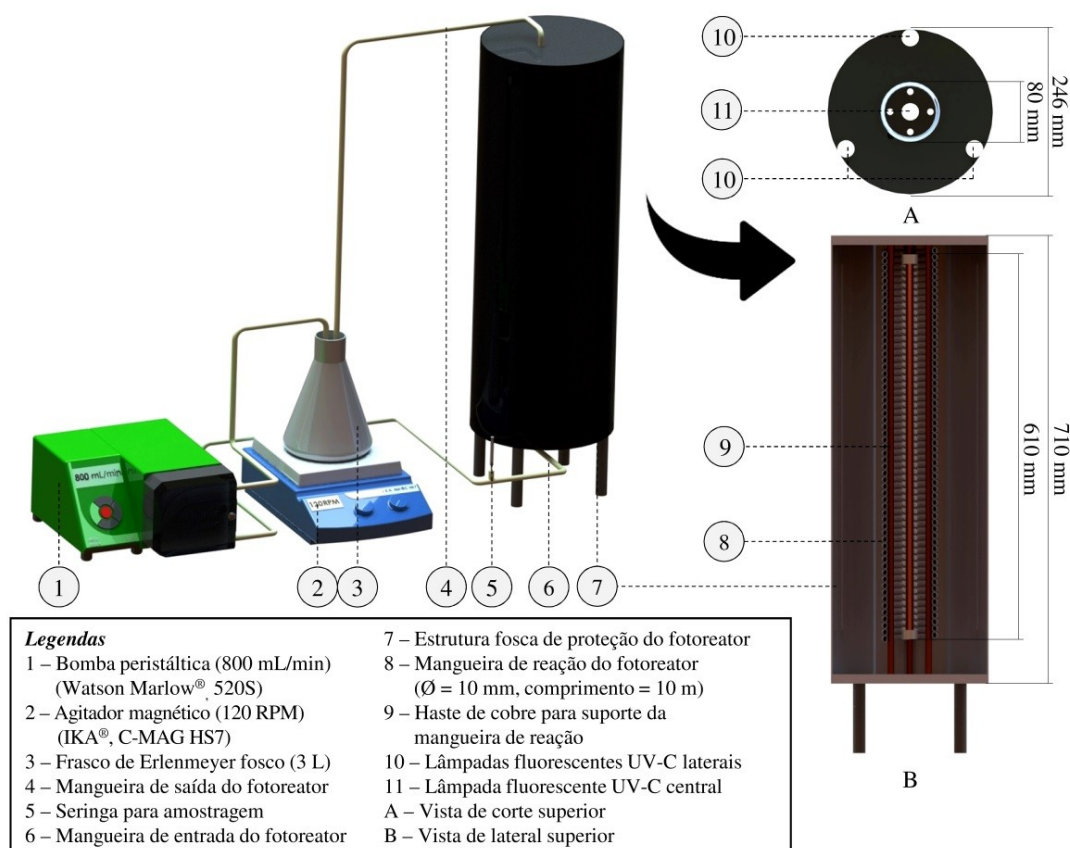


Figura 3.2 – Sistema fotocatalítico.

A estrutura consistiu no acoplamento de lâmpadas (LUCMAT, GL 20 W) ao fotorreator como fonte de irradiação da luz UV-C (200-280nm) fundamental para excitação do Nb_2O_5 e ativação deste como material fotocatalítico. O sistema é composto por quatro lâmpadas a fim de aumentar a intensidade que a radiação chega ao microrganismo, sendo três delas dispostas lateralmente na parede interna da gaiola e a quarta localizada no centro do fotorreator. Para a passagem do efluente foi colocada uma mangueira de silicone, com dimensões de 10 m comprimento e diâmetro interno de 10 mm, de forma a circundar a lâmpada central, partindo da região inferior até o ponto superior da gaiola.

O experimento de fotorredução foi realizado por imersão do catalisador Nb_2O_5 em pó na solução de Cr (VI) em duas concentrações: 0,5 e 1,0 g/L. Posteriormente, os frascos permaneceram por 1 h no escuro para estabilização química, conforme estudo realizado por Alias *et al.* 2019, em que não houve mudança significativa observada na concentração de Cr (VI) após o período de escuro. A amostra foi então irradiada por luz UV-C durante 72 h em temperatura de $44,0^\circ\text{C} \pm 2,5$ sob agitação constante de 120 rpm. No instante inicial e, em tempos específicos predeterminados, alíquotas da dispersão de Cr (VI) foram coletadas e analisou-se a concentração de Cr (VI) e Cr total.

A concentração de Cr (VI) foi medida pelo método colorimétrico da difenilcarbazida e analisada por espectrofotômetro em 540 nm (APHA, 2005). A quantificação da concentração de Cr total foi determinada por espectrometria de absorção atômica em chama (SHIMADZU, AA-7000), em que a partir da solução padrão comercial de cromo (Specsol), a curva de calibração pode ser construída por meio do preparo soluções em diferentes concentrações previamente definidas. Assim, as amostras foram diluídas em água deionizada a fim de que os valores estejam dentro da curva obtida e, então, a leitura é realizada para determinação do Cr total utilizando-se cerca de 3 mL de volume para tal procedimento.

Outra análise considerada nesta etapa da fotocatalise foi a varredura em espectrofotômetro (SHIMADZU, UV-1280), na faixa de 300 a 800 nm, de alíquotas coletadas em fluxo laminar após o período de 72 h no forreator. Estas amostras foram filtradas em filtros 0,22 μm para remoção de materiais em suspensão, e então, centrifugadas a 4.500 rpm por 10 min para que o sobrenadante fosse coletado e a leitura em espectrofotômetro realizada. Esta análise teve como objetivo avaliar os picos gerados em determinados comprimentos de onda, para detectar a presença de compostos

produzidos que possam causar interferência nos resultados. Podendo avaliar assim, a possibilidade de degradação da microalga a ser utilizada na Fase 2, devido a possíveis alterações causadas por estes compostos na solução de Cr (VI) pela ação da luz UV-C e do fotocatalisador Nb₂O₅.

3.5.2 Fase 2 – Microalga

A Fase 2 dos ensaios fotocatalíticos diz respeito a continuação do tratamento do efluente sintético contaminado com Cr (VI) após a Fase 1 na presença do Nb₂O₅, a fim de otimizar os resultados de redução do Cr (VI) e remoção do Cr total, com a adição da microalga *C. reinhardtii* como um processo sinérgico. A preparação do efluente para início da Fase 2 atribui-se a coleta do material em fluxo laminar, com posterior filtração (filtro 0,22 µm) e centrifugação (4.500 rpm por 15 min) com o objetivo de decantar o Nb₂O₅ e outros sólidos. O sobrenadante foi então retirado e o volume de 175 mL foi transferido a um reator batelada (erlenmeyer 250 mL). O pH das amostras foi ajustado com soluções de H₂SO₄ (2M) e NaOH (2M) até o valor de 7, devido a esta condição ser o padrão na manutenção da microalga *C. reinhardtii* em meio TAP.

Deste modo, a biomassa da microalga pode ser adicionada à suspensão de Cr na densidade celular inicial de 1,0 g/L. Estas amostras permaneceram em fotoperíodo por 12 h na presença de luz (condição claro) com intensidade luminosa de 4.000 lux e 12 h na ausência de luz (condição escuro), na incubadora shaker Scilogex, modelo SK-O330-Pro, com agitação orbital de 120 rpm e temperatura ambiente (24 a 32°C). Alíquotas foram coletadas em tempos específicos e analisou-se a concentração de Cr (VI) pelo método colorimétrico da difenilcarbazida por espectrofotômetro em 540 nm (APHA, 2005) e o Cr total foi determinado por espectrometria de absorção atômica em chama (SHIMADZU, AA-7000).

A avaliação da eficiência da microalga no sistema foi verificada pelas análises de densidade celular, clorofila, concentração de Cr (VI) e concentração de Cr total. Além disso, as análises morfológicas foram realizadas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (SEM, Carl Zeiss, EVO MA10) e o software *ImageJ*. A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) (EDS, Oxford, modelo 51-ADD0048) também foi realizada para a microanálise qualitativa a fim de visualizar o efeito na superfície da microalga *C. reinhardtii* como material bioissorvente na remoção de Cr.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do Óxido de Nióbio

A partir do espectrômetro de fluorescência de raios-X (FRX), foi possível obter a composição semiquantitativa de óxidos presentes no material cedido pela CBMM, o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (HY 340), de acordo com o *software QuantExpress*.

Nos resultados obtidos observou-se a presença de 98,0 % de Nb_2O_5 frente a 1,5 % de óxido de tântalo (Ta_2O_5). As porcentagens detectadas classificam o material como uma columbita, que constitui uma solução-sólida onde ocorre a substituição entre o nióbio (Nb) e o tântalo (Ta), tornando-o pertencente ao grupo *niobite* (% Nb > % Ta) (POHL, 2013). A presença dos demais componentes óxidos, apresentaram concentrações abaixo de 1 %, não sendo considerado significativo para esta análise.

4.2 Caracterização da Microalga

Os parâmetros de densidade celular e quantidade de clorofila a e b foram inicialmente verificados, antes de qualquer ensaio realizado, a partir da cultura inoculada da microalga *C. reinhardtii* após uma série de repiques, garantindo seu crescimento e manutenção em meio TAP. Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 4.1. Dessa forma, o material foi caracterizado para sua posterior utilização e a densidade celular inicial a ser trabalhada foi definida em 1,0 g/L nos ensaios de bioadsorção e fotocatalise.

Tabela 4.1 – Análise da cultura inoculada da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*.

Parâmetro	Valor encontrado
Densidade celular	4,30 g/L ($\pm 0,11$)
Clorofila a	2,90 mg/m ³ ($\pm 0,06$)
Clorofila b	1,71 mg/m ³ ($\pm 0,12$)

Além disso, com a análise realizada no microscópio eletrônico de varredura, o MEV, e o software *ImageJ* obteve-se a morfologia da alga, conforme apresentado na

Figura 4.1. Segundo o estudo conduzido por Bauer *et al.* (2016), a *C. reinhardtii* é uma microalga verde unicelular que possui formato oval com cerca de 10 µm de diâmetro em seu maior eixo.

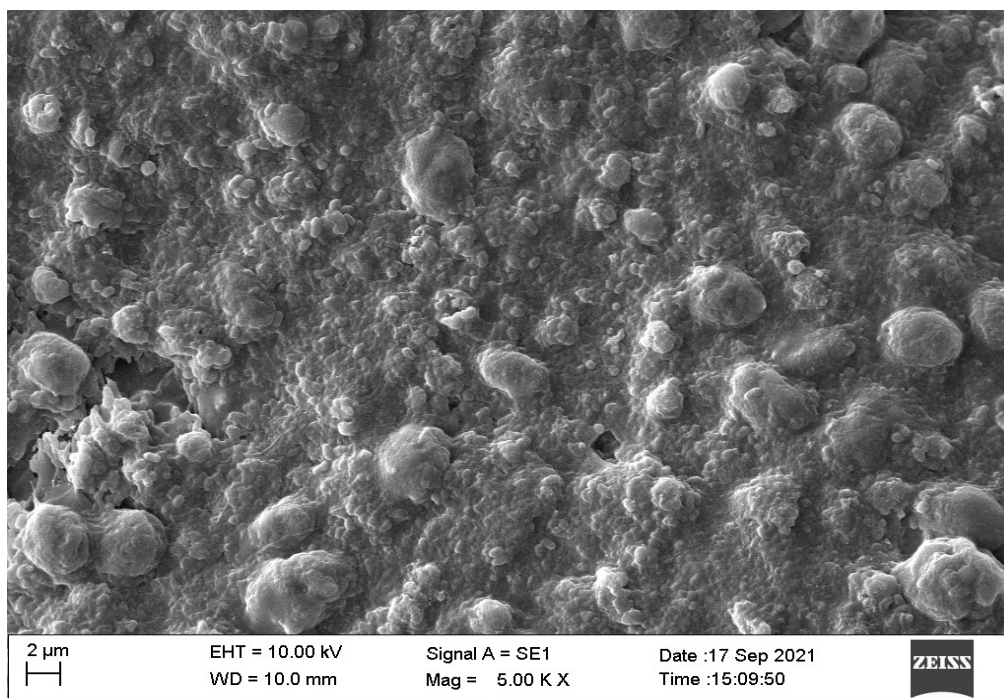


Figura 4.1 – Micrografia eletrônica da *Chlamydomonas reinhardtii*.

4.3 Caracterização do Sistema de Lâmpadas UV

A Figura 4.2 mostra o perfil de intensidade luminosa das lâmpadas usadas nos reator fotocatalítico. Ao avaliar o resultado encontrado percebem-se diversos picos de intensidade entre os comprimentos de onda de 200 e 600 nm, demonstrando que estas lâmpadas têm atuação na região do visível (>400nm), assim como na região do ultravioleta: UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) e UV-C (200-280 nm) (TELLES e COSTA, 2010).

A energia necessária para ativar o Nb_2O_5 é de cerca de 3,4 eV, equivalendo à radiação UV de comprimento de onda menor que 370 nm (ALIAS *et al.*, 2019). Esta condição indica que a lâmpada pode ser usada para o processo fotocatalítico envolvendo o Nb_2O_5 .

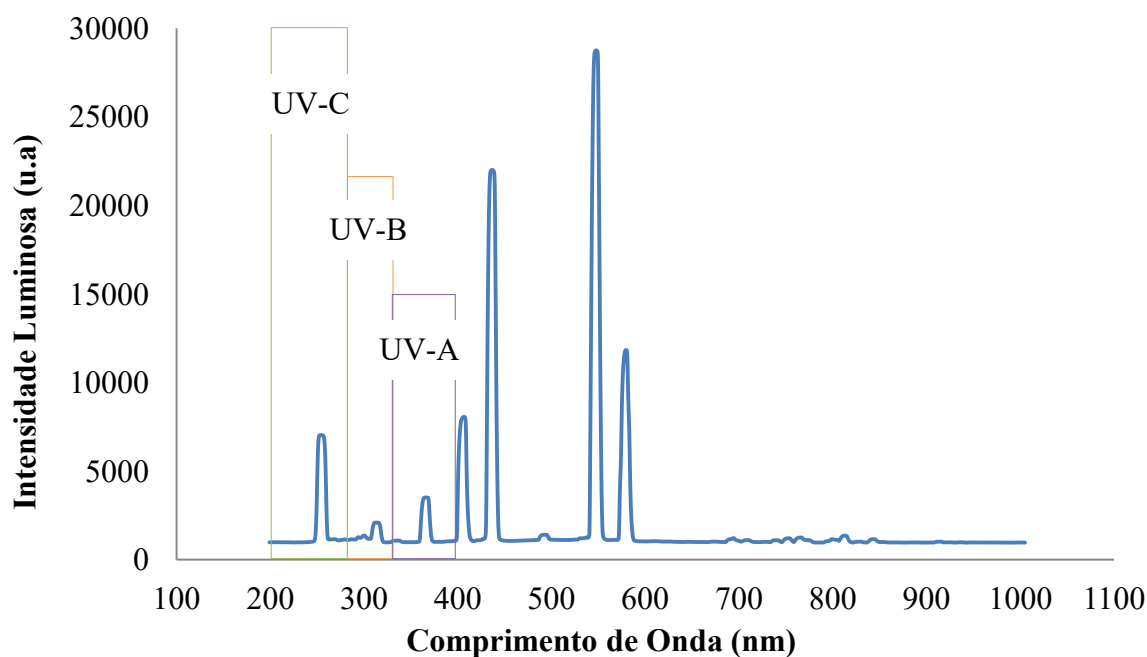


Figura 4.2 – Perfil de intensidade luminosa do sistema de lâmpadas UV.

4.4 Biossorção com Microalga *Chlamydomonas reinhardtii*

As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os resultados da cinética de biossorção utilizando-se a microalga *C. reinhardtii* em solução aquosa com concentração de 10 mg/L de Cr (VI), sendo as condições de ausência e presença de luz avaliadas em pH 7 e 3, respectivamente.

Tabela 4.2 – Resultados da biossorção do Cr (VI) pela microalga *C. reinhardtii* a 10 mg/L em pH 7.

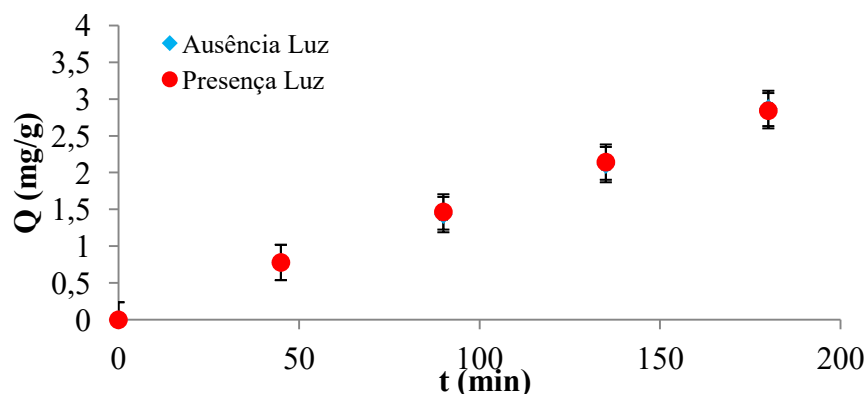
Tempo (min)	Concentração de Cr (VI) (mg/L)		Q (mg/g)		% Redução Cr (VI)	
	Ausência de luz	Presença de luz	Ausência de luz	Presença de luz	Ausência de luz	Presença de luz
0	10,40 ± 0,07	10,40 ± 0,07	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00		
45	10,23 ± 0,13	10,23 ± 0,13	0,78 ± 0,14	0,78 ± 0,18		
90	10,19 ± 0,19	10,15 ± 0,14	1,43 ± 0,17	1,47 ± 0,11	4,8 % ± 0,2	4,4 % ± 0,1
135	10,11 ± 0,25	10,07 ± 0,07	2,11 ± 0,15	2,15 ± 0,13		
180	9,90 ± 0,26	9,94 ± 0,07	2,88 ± 0,16	2,84 ± 0,07		

Tabela 4.3 – Resultados da bio sorção do Cr (VI) pela microalga *C. reinhardtii* a 10 mg/L em pH 3.

Tempo (min)	Concentração de Cr (VI) (mg/L)		Q (mg/g)		% Redução Cr (VI)	
	Ausência de luz	Presença de luz	Ausência de luz	Presença de luz	Ausência de luz	Presença de luz
0	9,65 ± 0,07	9,94 ± 0,07	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00		
45	9,44 ± 0,14	9,61 ± 0,13	0,77 ± 0,18	0,91 ± 0,18		
90	9,44 ± 0,07	9,32 ± 0,07	1,34 ± 0,07	1,74 ± 0,12	2,6 % ± 0,1	11,7 % ± 0,1
135	9,44 ± 0,14	8,98 ± 0,13	1,91 ± 0,17	2,57 ± 0,05		
180	9,40 ± 0,14	8,78 ± 0,07	2,51 ± 0,10	3,27 ± 0,07		

Com os resultados encontrados, observa-se que em pH 7 as porcentagens de redução de Cr (VI) apresentaram valores, relativamente próximos, de 4,8 % na ausência de luz e 4,4 % na presença de luz. Já em pH 3, a presença de luz se apresentou uma condição mais eficaz na bio sorção de Cr (VI), alcançando 11,7 % de redução em 180 min em relação à 2,6 % na ausência de luz. O ensaio na presença de luz e em pH 3 apresenta valor similar ao estudo conduzido por Flouty e Estephane (2012), em que os metais pesados chumbo (Pb II) e cobre (Cu II) na concentração 5×10^{-7} M e em pH 6, expostos a células vivas da microlga *C. reinhardtii*, alcançaram após 360 min remoção de 8 % de Pb (II) e 28 % de Cu (II).

As Figuras 4.3 e 4.4 mostram os dados experimentais da bio sorção em pH 7 e 3.

Figura 4.3 – Cinética do Cr (VI) pela *C. reinhardtii* a 10 mg/L em pH 7.

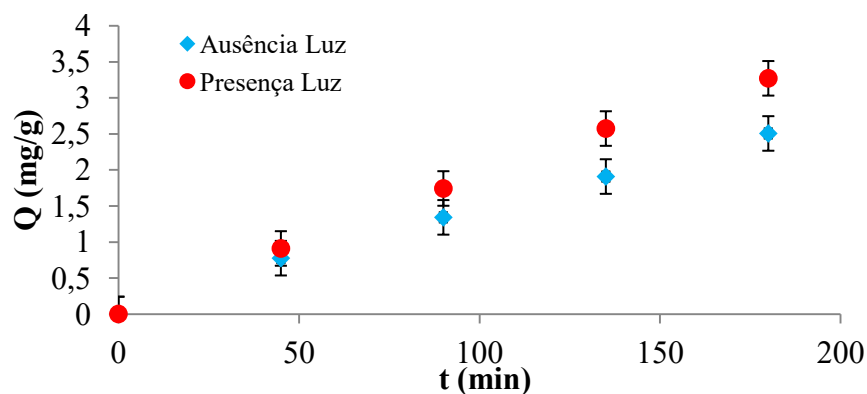


Figura 4.4 – Cinética do Cr (VI) pela *C. reinhardtii* a 10 mg/L em pH 3.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula, Bangham e Elovich, descritos pelas Equações 2.1, 2.2, 2.3, 2.4 e 2.5, foram usados na tentativa de descrição do mecanismo de bioadsorção do Cr (VI) pela microalga *C. reinhardtii*. As Tabelas 4.4 e 4.5 indicam os parâmetros específicos destes modelos e os valores de seus coeficientes de correlação das soluções a 10 mg/L de Cr (VI) e pH de 7 e 3, respectivamente (Apêndice C: Figuras C.1-C.5).

Tabela 4.4 – Parâmetros dos modelos cinéticos para a bioadsorção do Cr (VI) pela *C. reinhardtii* em pH 7.

Modelo	Parâmetro	Valor		R ²	
		Ausência de luz	Presença de luz	Ausência de luz	Presença de luz
Pseudo-primeira ordem	k_1 (min ⁻¹)	0,004	0,005	0,972	0,969
Pseudo-segunda ordem	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$2,2 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-5}$	0,534	0,861
Difusão Intrapartícula	k_{dif} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,309	0,305	0,982	0,990
Bangham	M	1,070	1,075	0,998	0,999
	k_b (mg g ⁻¹)	0,022	0,022		
Elovich	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,050	0,051	0,946	0,960
	β (g mg ⁻¹)	0,687	0,692		

Tabela 4.5 – Parâmetros dos modelos cinéticos para a biossorção do Cr (VI) pela *C. reinhardtii* em pH 3.

Modelo	Parâmetro	Valor		R ²	
		Ausência de luz	Presença de luz	Ausência de luz	Presença de luz
Pseudo-primeira ordem	k ₁ (min ⁻¹)	0,005	0,005	0,978	0,959
Pseudo-segunda ordem	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	1,8x10 ⁻⁴	3,1x10 ⁻⁵	0,862	0,965
Difusão Intrapartícula	k _{dif} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,256	0,354	0,988	0,996
Bangham	M	1,187	1,076	0,999	0,999
	k _b (mg g ⁻¹)	0,031	0,026		
Elovich	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,047	0,060	0,956	0,973
	β (g mg ⁻¹)	0,827	0,596		

Os valores encontrados dos parâmetros cinéticos, em pH 7 e 3, estão relativamente próximos aos encontrados na literatura. Conforme resultados apresentados pelo autor Costa *et al.* (2019), para microalga *Chlorella vulgaris* na ausência de luz e em pH 2: k₁ = 0,008 min⁻¹; k₂ = 0,003 g mg⁻¹ min⁻¹; k_{dif} = 0,367 mg g⁻¹ min^{-0,5}; M = 1,883; k_b = 0,298 mg g⁻¹; α = 0,038 mg g⁻¹ min⁻¹; β = 0,620 g mg⁻¹. Porém diversas propriedades afetam diretamente os resultados, dentre estes o material biológico escolhido e sua dosagem, pH, temperatura e concentração inicial de Cr (VI).

Ao avaliar os resultados dos dados experimentais, em pH 7 e 3, propostos pelos modelos cinéticos de Bangham e difusão intrapartícula, verifica-se que os valores dos coeficientes de correlação (R²) estão próximos de 1, indicando estes modelos como os mais plausíveis de preverem o comportamento cinético do mecanismo de biossorção. Ou seja, a difusão do Cr (VI) pelos poros da membrana celular da alga é basicamente controlada pelo processo de adsorção, sendo a difusão a etapa de limitação na taxa de redução do Cr (VI) pela alga *C. reinhardtii*, fato que também está em concordância com o estudo de Costa *et al.* (2019).

A Figura 4.5 apresenta a isoterma de biossorção pela microalga *C. reinhardtii* na

presença de luz avaliando-se a faixa de concentração de 10 a 70 mg/L de Cr (VI). As capacidades biossorbitivas experimentais máximas (Q_{\max}) obtidas foram de $5,30 \pm 0,15$ mg Cr (VI)/g alga em pH 7 e $5,80 \pm 0,07$ mg Cr (VI)/g alga em pH 3, ambos na presença de luz. Há vários parâmetros que podem determinar a taxa de biossorção, como as propriedades estruturais do biossorvente utilizado, tornando a comparação na literatura bastante complexa. Ainda assim, vale ressaltar o estudo de Saavedra *et al.* (2018), em que a microalga *C. reinhardtii* na concentração de 1,0 g/L apresentou potencial de biossorção do arsênio (As) de 4,63 mg/g em pH 9,5.

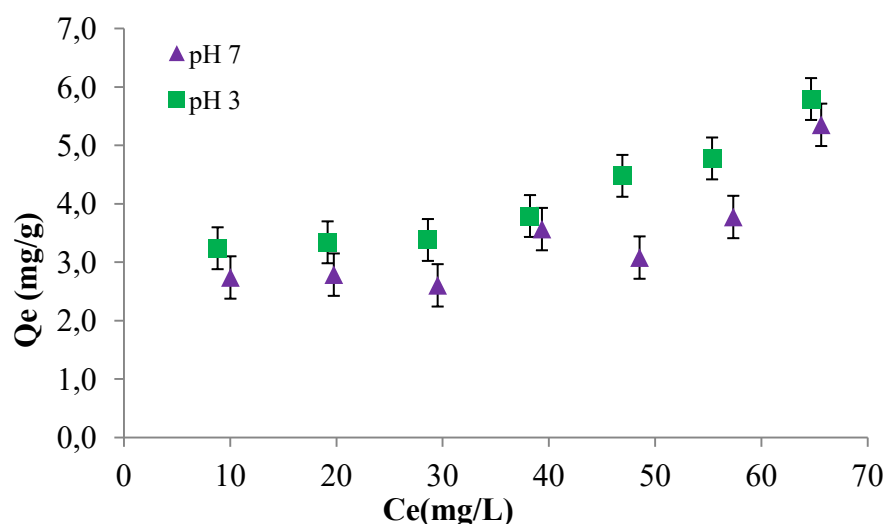


Figura 4.5 – Isoterma da biossorção do Cr (VI) pela *C. reinhardtii* na presença de luz.

A importância da influência do pH nos resultados foi observada através da concentração de 10 mg/L em pH 7, onde obteve-se porcentagem de redução de Cr (VI) no valor de 4,4 %. Para a mesma concentração e em pH 3 o resultado atingido foi de 11,7 %. Isto evidencia que, em pH mais baixo, o sorvente carregado positivamente devido a protonação de grupos amino é atraído eletrostaticamente pelo íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, resultando em um aumento na absorção e consequente maior redução de Cr (VI) (BODDU *et al.*, 2003). As capacidades de biossorção para os íons de Cr (VI) seguem uma tendência crescente de forma proporcional ao aumento da concentração inicial de íons de cromo no meio, em acordo com Han *et al.* (2007).

Com a linearização dos modelos de Langmuir e Freundlich (Apêndice D: Figuras D.1 e D.2), pelas Equações 2.6 e 2.7, os parâmetros e seus coeficientes de correlação foram determinados e são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Parâmetros dos modelos de equilíbrio para a biossorção do Cr (VI) pela *C. reinhardtii*.

Modelo	Parâmetro	pH 7		pH 3	
		Valor	R ²	Valor	R ²
Langmuir	q _m (mg g ⁻¹)	3,979	0,917	5,365	0,935
	k _e (L mg ⁻¹)	0,119		0,091	
Freundlich	n	2,160	0,631	2,240	0,860
	k _f (L mg ⁻¹)	0,621		0,816	

A capacidade biossorbitiva máxima do modelo de Langmuir (q_m) obtida em pH 3 e presença de luz foi de 5,37 mg Cr (VI)/g alga, valor próximo ao experimental encontrado de 5,80 mg Cr (VI)/g alga, indicando que nestas condições, este modelo de equilíbrio é uma boa representação dos dados experimentais, indicando que o adsorbato cobre uma camada única nos sítios homogêneos do adsorvente, não existindo interações entre as moléculas adsorvidas e a adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada de moléculas de adsorbato na superfície do adsorvente (CHAHKANDI, 2017).

Por outro lado, no modelo de Freundlich, o valor de interceptação k_f é uma indicação da capacidade de adsorção do adsorvente e a inclinação 1/n indica o efeito da concentração na adsorção e também a intensidade deste processo, sendo os valores do parâmetro n encontrados nos ensaios altos o suficiente para ocorrer separação de íons de Cr (VI) do meio aquoso, indicando adsorção favorável (ARICA *et al.*, 2005).

4.5 Fase 1: Fotocatálise com Nb₂O₅

As Figuras 4.6, 4.7 e 4.8, apresentam os resultados do sistema fotocatalítico na redução de Cr (VI) nas concentrações iniciais de 10, 30 e 50 mg/L, nas condições de 0,5 e 1,0 g/L do Nb₂O₅ no período de 72 h.

Pode-se observar que as concentrações de Cr (VI), em todas as situações dos experimentos, tendem a diminuir ao longo do tempo na presença do Nb₂O₅ sob ação da luz UV-C. Porém, em concentrações menores, como em 10 mg/L, a eficiência de fotorredução em meio ácido (pH 3,0 ± 0,05) é maior em comparação as concentrações de 30 e 50 mg/L

de Cr (VI), conforme evidenciado na Tabela 4.7. Isto mostra que, um período superior a 72 h de experimento seria necessário em concentrações maiores, a fim de atingir-se os mesmos resultados que os encontrados em 10 mg/L de Cr (VI).

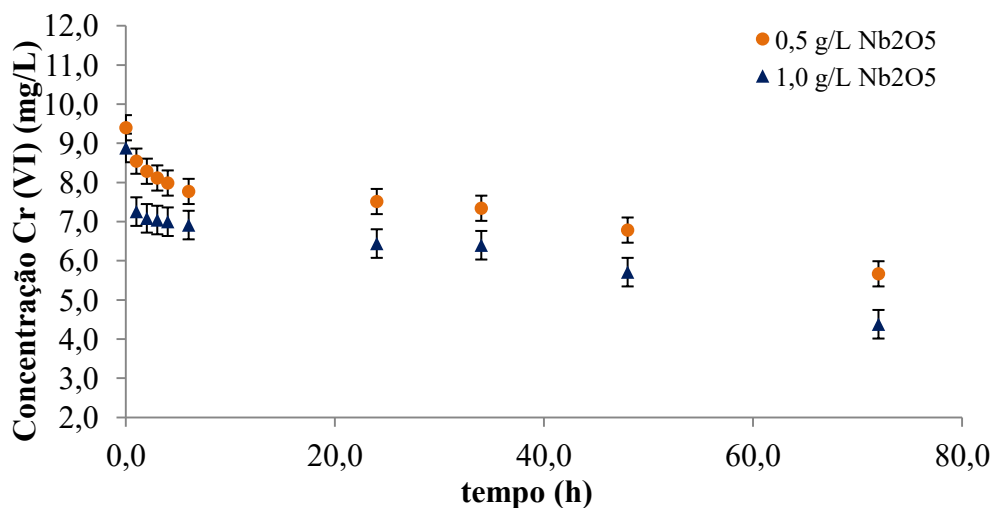


Figura 4.6 – Resultados fotocatalíticos do efluente sintético com 10 mg/L de Cr (VI) pelo Nb₂O₅.

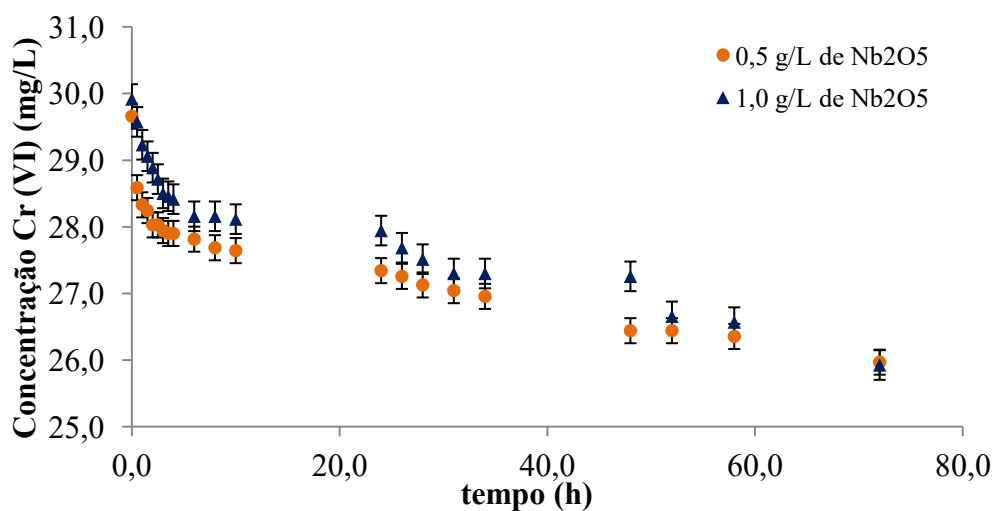


Figura 4.7 – Resultados fotocatalíticos do efluente sintético com 30 mg/L de Cr (VI) pelo Nb₂O₅.

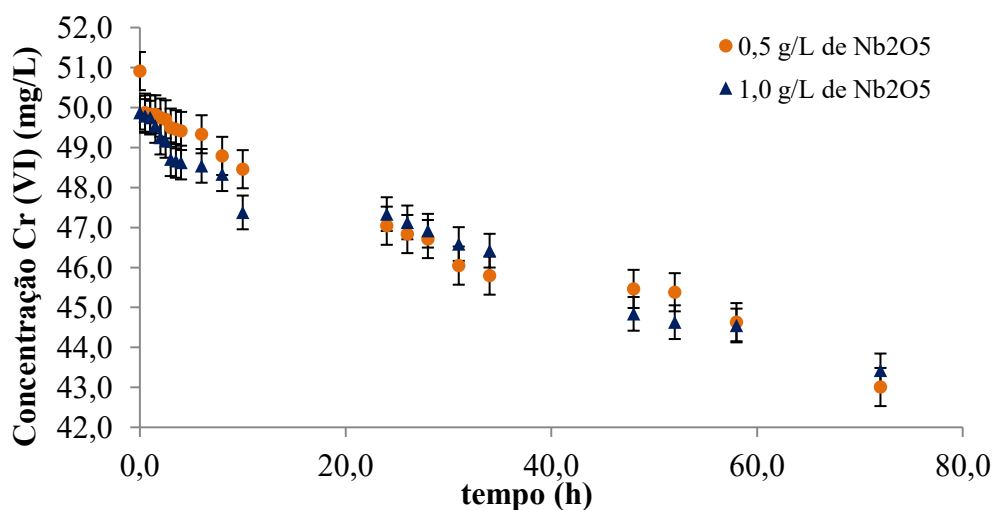


Figura 4.8 – Resultados fotocatalíticos do efluente sintético com 50 mg/L de Cr (VI) pelo Nb₂O₅.

Tais resultados corresponderam ao que é encontrado na literatura, onde Rajamanickam e Shanthi (2016) verificaram uma diminuição na taxa de remoção com o aumento da concentração inicial de poluente, uma vez que a taxa de radiação pode ser absorvida pelas moléculas do poluente e não pelo catalisador, ocasionando uma redução na eficiência do processo fotocatalítico.

Em relação à concentração de Nb₂O₅, observou-se que a fotorredução de Cr (VI) apresentou comportamento similar à medida que a concentração do fotocatalisador é aumentada. Tal fato evidencia a possibilidade de utilização do Nb₂O₅ em soluções aquosas de Cr em concentrações mais baixas oferecendo vantagem econômica ao processo, pois não houve diferença significativa entre as eficiências atingidas (Teste de *Tukey*, $\alpha = 5\%$ e $p > 0,05$). Segundo Josué *et al.* (2020), maior quantidade de fotocatalisador no meio representa mais sítios ativos presentes. Porém, a concentração do fotocatalisador pode atingir seu ponto de saturação em quantidades elevadas, afetando o sistema devido ao impedimento da passagem de luz, efeito conhecido como *light screening effect* (WETCHAKUN *et al.*, 2019).

A Tabela 4.7 apresenta os resultados da fotocatalise do Cr na presença do Nb₂O₅ sob luz UV-C após o período de 72 h de experimento. O controle negativo foi realizado para fim comparativo na ausência do Nb₂O₅ e também sem a ação da luz-UVC com as demais condições (pH, tempo de contato, agitação magnética, e concentração inicial de Cr) inalteráveis.

Tabela 4.7 – Resultados da fotocatalise do cromo pelo Nb₂O₅ após 72 h.

Concentração inicial de Cr (VI)	Concentração de Nb ₂ O ₅	% Redução Cr (VI)	% Remoção Cr (total)
10 mg/L	0,5 g/L	40,0 ± 0,4 %	32,0 ± 1,0 %
	1,0 g/L	51,0 ± 0,2 %	27,0 ± 2,4 %
Controle Negativo*	0,0 g/L	22,0 ± 2,3 %	8,0 ± 1,2 %
30 mg/L	0,5 g/L	14,0 ± 1,2 %	10,0 ± 3,0 %
	1,0 g/L	13,0 ± 0,3 %	11,0 ± 1,7 %
Controle Negativo*	0,0 g/L	6,0 ± 0,7 %	5,0 ± 1,2 %
50 mg/L	0,5 g/L	10,0 ± 0,2 %	9,0 ± 0,6 %
	1,0 g/L	11,0 ± 0,2 %	9,0 ± 0,8 %
Controle Negativo*	0,0 g/L	4,0 ± 0,2 %	2,0 ± 1,2 %

*Controle negativo: ausência de Nb₂O₅ e de luz UV-C.

A partir dos resultados encontrados nota-se que a ação do pH apresenta potencial inferior quando comparado a ação do Nb₂O₅, apresentando em média cerca de 37 % e 33 % menores resultados de redução e remoção do Cr, respectivamente. O percentual máximo na redução de Cr (VI) em solução aquosa foi de 51 % na concentração inicial de 10 mg/L, enquanto a remoção de Cr total foi de 32 %. Estudos conduzidos por Josué *et al.* (2020) relatam que o Nb₂O₅, utilizado na concentração de 1,0 g/L na redução de 20 mg/L de Cr (VI), atingiu potencial máximo de 20 % após 120 min de reação em pH 5.

As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11, apresentam os resultados de varredura das soluções de Cr (VI) realizadas em espectrofotômetro na faixa de 300 a 800 nm. Esta análise foi realizada para verificar os picos de absorbância em cada condição, com o objetivo de detectar, através dos comprimentos de onda, quais compostos estão presentes ou foram produzidos pelo processo fotocatalítico que possam afetar a remoção de Cr.

Ao analisar os resultados obtidos pode-se verificar que em todas as concentrações de Cr (VI) avaliadas, o pico do comprimento de onda foi atingido ao valor de aproximadamente 350 nm. Este valor está em conformidade com o comprimento de onda utilizado na detecção do Cr por Absorção Atômica com aspiração direta de 357,9 nm (APHA, 2005). Vale ressaltar também que a presença do Nb₂O₅ nas soluções, em ambas as concentrações de 0,5 e 1,0 g/L, pouco influenciaram o pico do comprimento de onda encontrado, sendo o pico de excitação deste óxido próximo a 379 nm (HE *et al.*, 2014).

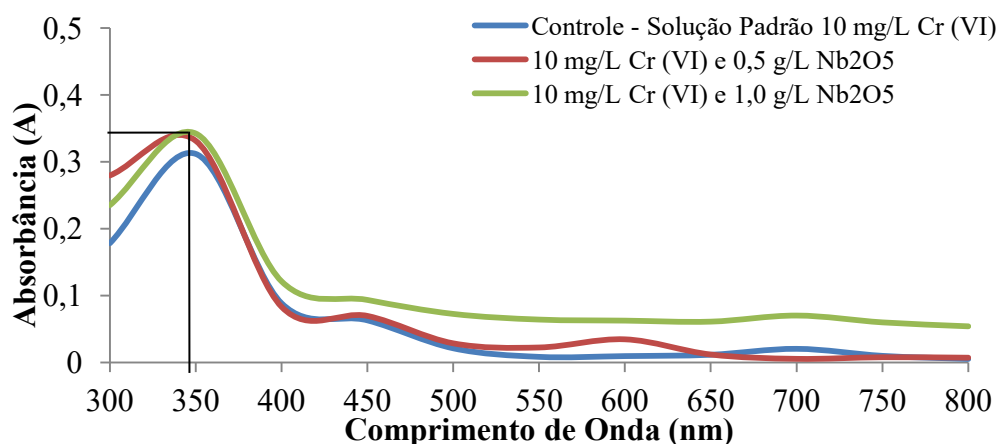


Figura 4.9 – Varredura espectrofotométrica do efluente sintético contaminado com Cr (VI) a 10 mg/L após 72 h.

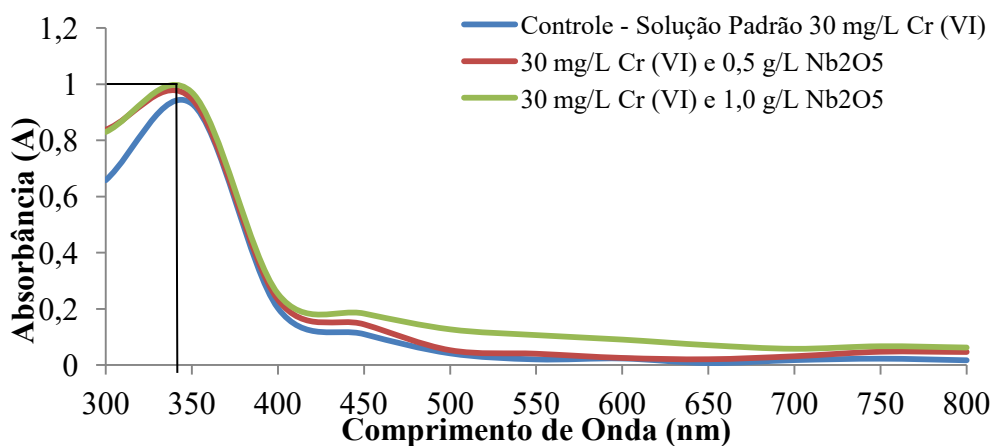


Figura 4.10 – Varredura espectrofotométrica do efluente sintético contaminado com Cr (VI) a 30 mg/L após 72 h.

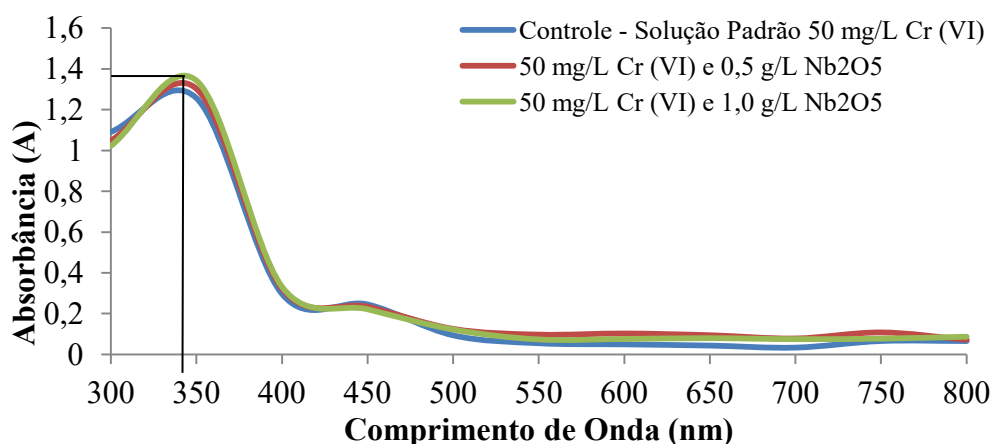


Figura 4.11 – Varredura espectrofotométrica do efluente sintético contaminado com Cr (VI) a 50 mg/L após 72 h.

Assim, os picos no comprimento de onda encontrados em todos os casos verificados correspondem à presença de Cr nas soluções aquosas. Indicando que o Nb_2O_5 e outros possíveis componentes não causam, inicialmente, interferência na leitura dos valores de absorbância. Dessa forma, a utilização da microalga na Fase 2, como um processo de polimento, é viável na remoção de Cr do efluente sintético após os ensaios realizados na presença de luz-UVC e do fotocatalisador Nb_2O_5 , por não terem sido detectados na leitura de absorbância a produção de compostos degradantes.

4.6 Fase 2: Fotocatálise com Microalga

As Tabelas 4.8 e 4.9 apresentam os resultados de densidade celular e clorofila da microalga *C. reinhardtii* utilizada na concentração inicial de 1,0 g/L, no efluente sintético proveniente da Fase 1, ao longo do ensaio no período de 120 h. Vale ressaltar que, em relação à fase anterior, houve alteração do valor do pH de 3 para 7 devido a condição ideal de manutenção da microalga em meio TAP. Foram avaliadas as diferentes concentrações iniciais de Cr (VI) de 10, 30 e 50 mg/L, juntamente com o controle da microalga, que foi submetida as mesmas condições porém na ausência de Cr.

Ao analisar os resultados obtidos de densidade celular, nota-se que na concentração mais baixa de Cr (VI), em 10 mg/L, há uma leve tendência de crescimento celular até 120 h de experimento. Fato que ocorre de forma semelhante na concentração de 30 mg/L Cr (VI), porém em menor velocidade. Já na concentração de 50 mg/L, os resultados iniciais indicam uma queda no valor de densidade celular. Contudo, após 72 h de experimento a

biomassa da microalga tende a recuperar-se, provavelmente devido ao fato do processo de adsorção do metal ser reversível.

Tabela 4.8 – Resultado de densidade celular do efluente contaminado com Cr utilizando a microalga *C. reinhardtii* em 120 h.

Tempo (h)	Densidade celular (g/L)					
	10 mg/L Cr (VI)		30 mg/L Cr (VI)		50 mg/L Cr (VI)	
0	1,00	± 0,02	1,00	± 0,01	1,03	± 0,01
24	1,13	± 0,13	1,05	± 0,11	0,96	± 0,01
48	1,30	± 0,15	1,06	± 0,06	0,82	± 0,11
72	1,74	± 0,23	1,24	± 0,11	0,96	± 0,07
96	1,79	± 0,18	1,52	± 0,15	1,38	± 0,09
120	1,62	± 0,17	1,37	± 0,10	1,24	± 0,02

Tabela 4.9 – Resultado de clorofila do efluente contaminado com Cr utilizando a microalga *C. reinhardtii* após 120 h.

Tempo (h)	Pigmento	Clorofila (mg/m ³)							
		Controle microalga		10 mg/L Cr (VI)		30 mg/L Cr (VI)		50 mg/L Cr (VI)	
0	Chl a	9,68	± 1,10	-	-	-	-	-	-
	Chl b	6,54	± 2,10	-	-	-	-	-	-
120	Chl a	7,53	± 2,20	1,76	± 0,05	1,32	± 0,11	0,51	± 0,16
	Chl b	4,95	± 0,70	1,78	± 0,48	1,19	± 0,09	0,75	± 0,18

Em relação à clorofila observa-se o mesmo comportamento, em que para maior concentração de Cr (VI) menor é a quantidade de clorofila a e b. A diminuição dos valores após 120 h é da ordem de 70, 80 e 90 % para 10, 30 e 50 mg/L de Cr (VI), respectivamente, em comparação a apenas 20 % do controle. Este fato evidencia a perda da eficiência biossorbitiva e fotocatalítica do material em períodos ≥ 120 h, na presença de Cr e após a utilização do Nb₂O₅, sendo o estresse refletido no pigmento da microalga de forma

mais intensa.

Isto indica que a microalga *C. reinhardtii* pode ser utilizada na redução/remoção de Cr, conforme estudo conduzido por Aharchaou *et al.* (2017). Mas os resultados são afetados por diversos fatores, como tempo de contato, concentração inicial de Cr, disponibilidade de sítios ativos na biomassa, entre outros (SINGH *et al.*, 2021).

As Figuras 4.12, 4.13 e 4.14, apresentam os resultados da fotocatalise nas concentrações iniciais de 10, 30 e 50 mg/L de Cr (VI) do efluente sintético, após a Fase 1, utilizando 1,0 g/L da *C. reinhardtii* no período de 120 h. O controle da microalga foi conduzido na ausência de Cr para efeito comparativo dos resultados encontrados.

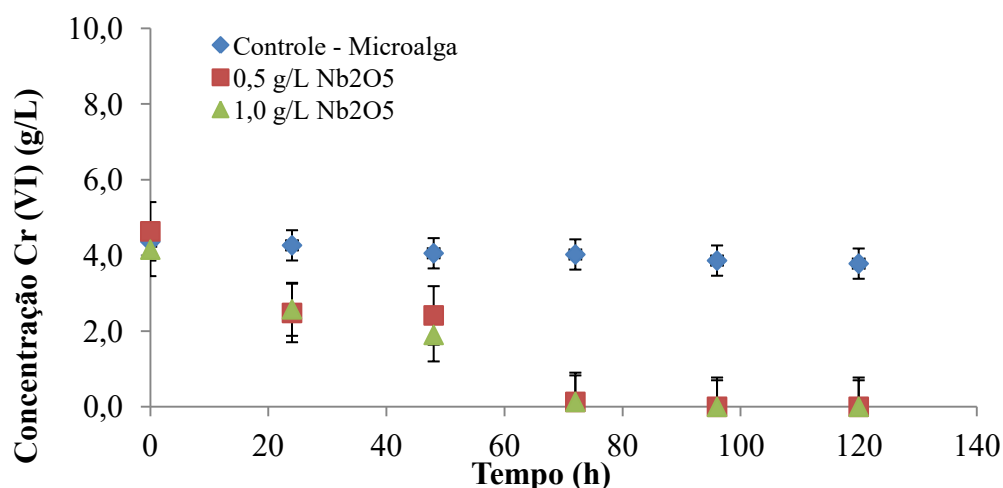


Figura 4.12 – Ação da microalga *C. reinhardtii* na concentração de Cr (VI) ($C_0=10$ mg/L) em 120 h.

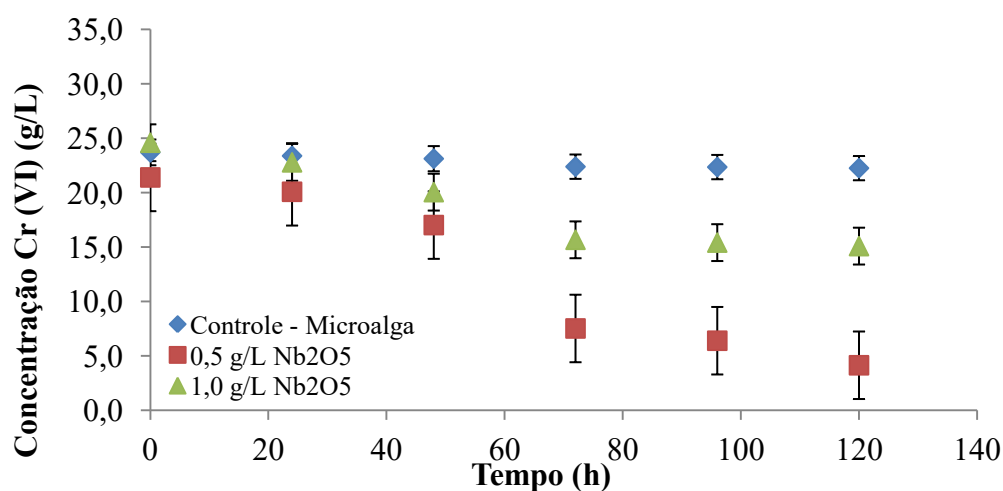


Figura 4.13 – Ação da microalga *C. reinhardtii* na concentração de Cr (VI) ($C_0=30$ mg/L) em 120 h.

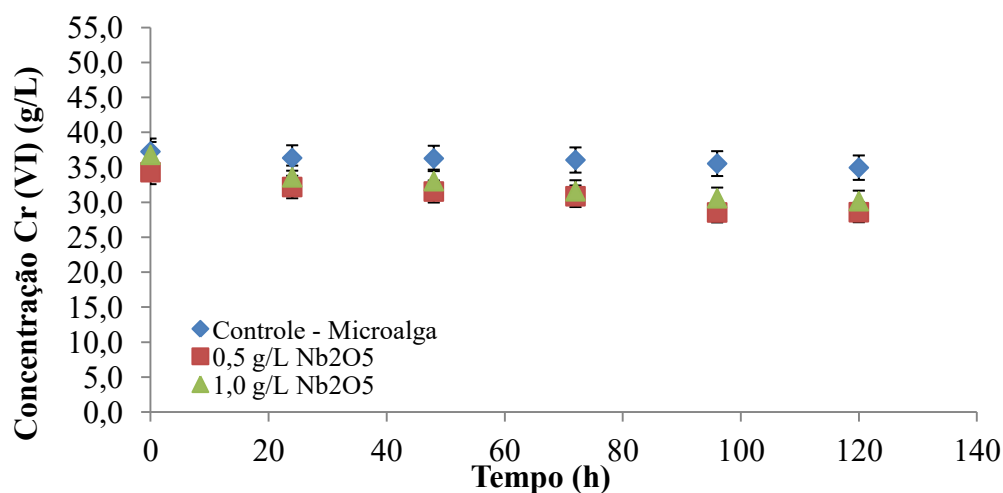


Figura 4.14 – Ação da microalga *C. reinhardtii* na concentração de Cr (VI) ($C_0=50$ mg/L) em 120 h.

Observa-se que no experimento iniciado na fase anterior com concentração de 10 mg/L Cr (VI), o Nb₂O₅ sob luz UV-C reduziu cerca de 50 % do Cr (VI) em 72 h conforme Tabela 4.7. Enquanto a ação da microalga *C. reinhardtii* reduziu, em sequência, outros 50 % do metal pesado presente no efluente sintético no mesmo período de 72 h, independente da concentração de Nb₂O₅ utilizada, totalizando ao fim das duas fases 100 % de redução do Cr (VI). Assim, atribuiu-se, para esta concentração, a mesma eficiência do Nb₂O₅O (Fase 1), e da microalga (Fase 2), em que cada material apresentou 50 % da capacidade de redução do Cr (VI).

Analisando as concentrações de 30 e 50 mg/L de Cr (VI), a eficiência de fotorredução da microalga é menor em comparação a concentração de 10 mg/L Cr (VI), pois a *C. reinhardtii* é um bioissorvente eficaz sob baixas condições de toxicidade (WEI *et al.*, 2020), tendo sua capacidade de redução diminuída à medida que a concentração inicial do metal é aumentada.

Com 30 mg/L de Cr (VI), a concentração de Nb₂O₅ utilizada na primeira etapa, ocasionou diferentes comportamentos na redução do metal pesado. Em que para 0,5 g/L de Nb₂O₅ a *C. reinhardtii* reduziu cerca de 81 % do Cr (VI) em 120 h e para 1,0 g/L de Nb₂O₅ obteve-se apenas 39 %, comparado a média de 14 % de redução da Fase 1. Isto indica que, nesta condição, uma maior quantidade de nióbio proveniente da fase anterior, afeta de forma negativa a eficiência do processo devido à provável saturação de sítios (efeito *light screening effect*), previsto por Wetchakun *et al.* (2019). Já a ação da microalga *C.*

reinhardtii na concentração de 50 mg/L de Cr (VI) foi de, em média, 18 % de redução em comparação a 10 % da Fase 1, independente da concentração de Nb₂O₅ utilizada.

Os resultados encontrados em todas as condições trabalhadas estão em conformidade com estudos relatados na literatura, em que as maiores taxas de redução de Cr (VI) individualmente atingidas pela microalga *C. reinhardtii* foram de 37,4 % em 25 h com concentração de 4 mg/L. Os valores relativamente baixos sugerem que o tratamento com Cr (VI) pode induzir o dano oxidativo da microalga *C. reinhardtii* devido à produção de ROS, que influenciam a integridade e função da estrutura da membrana celular (WEI et al., 2020; ZHOU et al., 2019).

A Tabela 4.10 apresenta os resultados fotocatalíticos de remoção do Cr total na presença da microalga *C. reinhardtii* após o período de 120 h (Fase 2), assim como na presença do Nb₂O₅ sob luz UV-C após o período de 72 h (Fase 1) para fins comparativos, e as porcentagens finais obtidas com a combinação destas duas fases de forma sequencial.

Tabela 4.10 – Resultados fotocatalíticos de remoção do Cr total.

Concentração inicial			% Remoção Cr (total)	
Cr (VI) (mg/L)	Nb ₂ O ₅ (g/L)	<i>C. reinhardtii</i> (g/L)	FASE 1	FASE 2
10	0,5	1,0	32 ± 1 %	74 ± 1 %
	1,0		27 ± 2 %	68 ± 1 %
30	0,5		10 ± 3 %	36 ± 2 %
	1,0		11 ± 2 %	25 ± 1 %
50	0,5		9 ± 1 %	17 ± 3 %
	1,0		9 ± 1 %	18 ± 3 %

As Figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18, apresentam os resultados de MEV e EDS da microalga *C. reinhardtii* após os ensaios realizados da Fase 2. Estas análises foram realizadas com o objetivo de verificar a morfologia do material ao ser submetido a condições não favoráveis de crescimento da biomassa algal e de visualizar o efeito da adsorção do Cr na superfície do biossorvente.

Os resultados observados no MEV, com magnitude de 5.000 X, mostraram superfícies rugosas com sítios ativos disponíveis na *C. reinhardtii* (Figura 4.15). A microalga, ao ser exposta ao Cr, apresentou respostas físicas e metabólicas distintas relacionadas ao seu mecanismo de defesa contra a toxicidade do metal pesado.

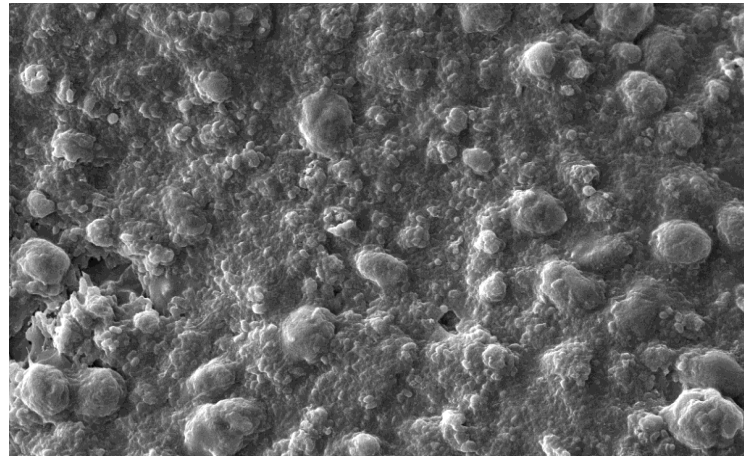


Figura 4.15 – Micrografia eletrônica da *C. reinhardtii* na ausência de Cr.

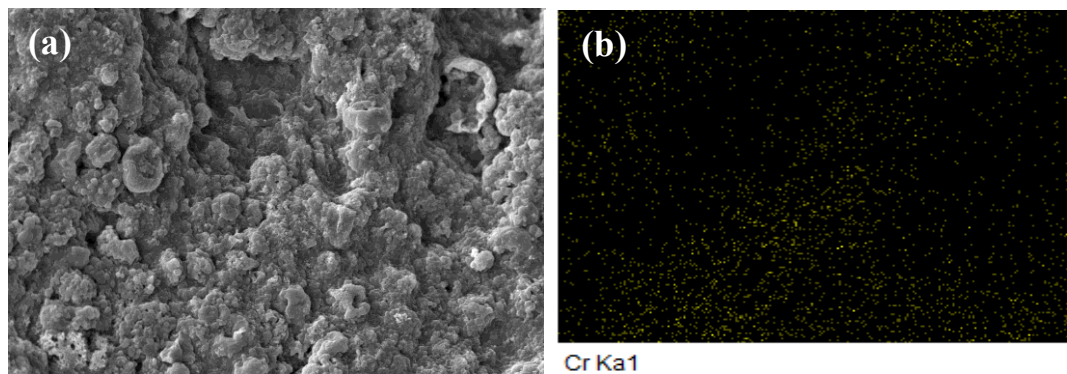


Figura 4.16 – Micrografia eletrônica (a) e EDS com análise de presença de Cr (b) da *C. reinhardtii* após ensaio experimental com $C_0(\text{CrVI})=10$ mg/L.

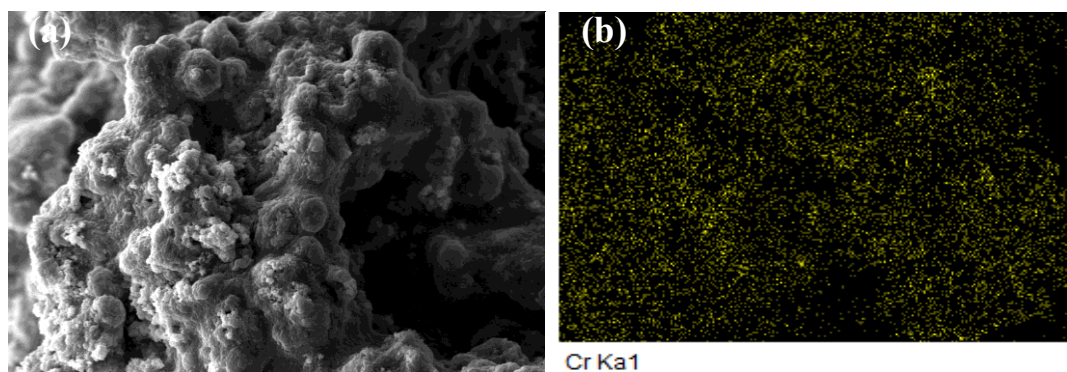


Figura 4.17 – Micrografia eletrônica (a) e EDS com análise de presença de Cr (b) da *C. reinhardtii* após ensaio experimental com $C_0(\text{CrVI})=30$ mg/L.

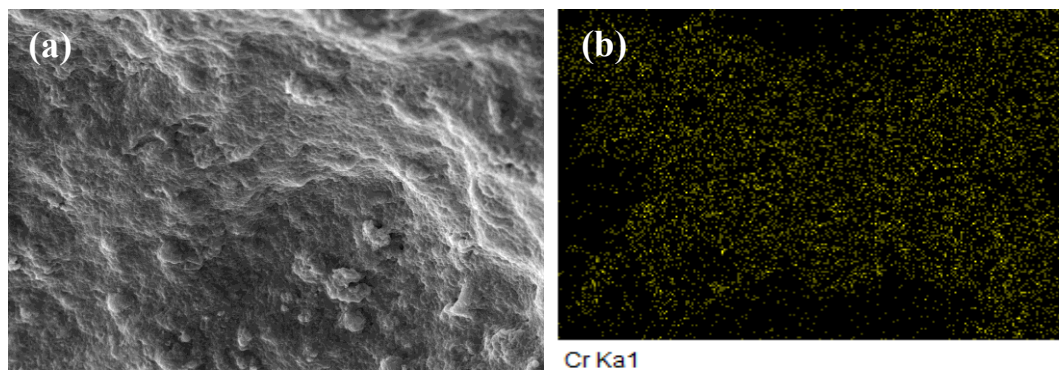


Figura 4.18 – Micrografia eletrônica (a) e EDS com análise de presença de Cr (b) da *C. reinhardtii* após ensaio experimental com $C_0(\text{CrVI})=50$ mg/L.

Para a concentração de 10 mg/L de Cr (VI), não se verificou grande alteração morfológica em comparação ao controle negativo, de acordo com a Figura 4.16(a). Entretanto, o mesmo padrão não foi observado para a concentração de 30 mg/L de Cr (VI), em que houve interferência na superfície da microalga com aumento da rugosidade e rompimento das paredes celulares comparado ao controle, conforme Figura 4.17(a). O aumento da quantidade de Cr ocasionou a redução da rugosidade superficial da microalga, como visto na Figura 4.18(a), mostrando maiores modificações na concentração de 50 mg/L de Cr (VI), indicando que o Cr em altas concentrações é tóxico para a microalga *C. reinhardtii*. As diferentes respostas morfológicas, evidenciadas em cada concentração de Cr, ocorrem devido à capacidade metabólica de assimilar e degradar o composto em nível intracelular, e também à capacidade de ligação nas paredes, segundo estudo conduzido por Costa *et al.* (2017). Esses resultados podem estar ligados à retenção de metal nas paredes celulares das células e constata o impacto dos metais pesados em suas características naturais.

A micrografia obtida no MEV possibilitou também, com o auxílio do EDS, determinar a localização do cromo na superfície da biomassa, comprovando que os processos realizados foram viáveis na adsorção deste metal pesado obtendo-se uma distribuição uniforme do Cr na superfície da microalga *C. reinhardtii*, conforme apontam os estudos conduzidos por Jyoti e Awasthu (2014).

Apesar da adsorção evidenciada pela remoção do Cr total, o limite de descarte de

Cr (VI) de 0,5 mg/L segundo o PREMEND, foi atingido apenas no experimento com concentração inicial de 10 mg/L de Cr (VI). Evidenciando assim, a necessidade de modificação, em possivelmente concentrações maiores, além dos fatores que influenciam diretamente os resultados, como a distribuição da radiação UV-C no sistema fotocatalítico, o aumento da dose do adsorvente e maior tempo de contato.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Nesse capítulo são apresentadas as conclusões com base nos resultados alcançados durante o estudo realizado, podendo ser pontuadas as seguintes:

- No estudo de cinética do cromo, com concentração inicial de 10 mg/L, as condições de pH 3 e presença de luz (2.200 lux), apresentaram-se mais eficazes no processo de biossorção alcançando 11,7 % de redução de Cr (VI) em 180 min;
- Os modelos cinéticos de Bangham e difusão intrapartícula melhor representaram o comportamento do mecanismo de biossorção, em que a difusão do Cr (VI) pela microalga é controlada pelo processo de adsorção;
- A isoterma de biossorção do cromo foi avaliada na presença de luz em concentrações de 10 a 70 mg/L de Cr (VI), em que as capacidades biossortivas máximas obtidas foram de 5,30 e $5,80 \pm 0,15$ mg Cr (VI)/g alga, em pH 7 e 3 respectivamente;
- O modelo de Langmuir representou bem a adsorção de Cr (VI) pela microalga, indicando que o adsorbato cobre uma camada única nos sítios homogêneos do adsorvente, não existindo interações entre as moléculas adsorvidas;
- A fotorredução na presença do Nb_2O_5 sob ação da luz UV-C apresentou percentual máximo na redução de Cr (VI) de 51 %, em concentração inicial de 10 mg/L e 1,0 g/L de Nb_2O_5 ;
- O processo de fotocatalise com o Nb_2O_5 sob luz UV-C foi capaz de remover o Cr total, alcançando o percentual 27 %, 11 % e 9 %, para as concentrações de 10, 30 e 50 mg/L, no período de 3 d utilizando-se 1,0 g/L de Nb_2O_5 em pH 3;
- O aumento da concentração inicial de Cr (VI) proporcionou uma menor remoção do Cr, mesmo aplicando-se maior concentração de Nb_2O_5 , indicando que o sistema atua de forma mais eficiente em baixas concentrações de cromo, evitando a saturação do material fotocatalítico;
- Nos ensaios fotocatalíticos com a microalga *C. reinhardtii*, os resultados de densidade celular e clorofila a e b das amostras, evidenciaram a perda da eficiência biossortiva e fotocatalítica do material em períodos ≥ 120 h, na presença de Cr e após a utilização do Nb_2O_5 , à medida que a concentração inicial do metal pesado é aumentada;

- A ação da microalga *C. reinhardtii* em processo fotocatalítico na redução/remoção de Cr foi confirmada com o ensaio realizado na concentração de 10 mg/L Cr (VI), em que reduziu cerca de 50 % do metal pesado no período de 72 h, independente da concentração de Nb₂O₅ utilizada na Fase 1, totalizando ao fim das duas fases consecutivas 100 % de redução do Cr (VI);
- O processo fotocatalítico com a microalga em concentração de 30 mg/L de Cr (VI) reduziu, para 0,5 g/L de Nb₂O₅, cerca de 81 % do Cr (VI) em 120 h e, para 1,0 g/L apenas 39 %, indicando que a quantidade de nióbio afeta negativamente a eficiência do processo devido à saturação de sítios (efeito *light screening effect*);
- Já a ação da microalga *C. reinhardtii* na concentração de 50 mg/L de Cr (VI) foi de, em média, 18 % de redução em comparação a 10 % da Fase 1, independente da concentração de Nb₂O₅ utilizada;
- Na remoção de Cr total a Fase 1, na presença do Nb₂O₅, seguida pela ação da microalga *C. reinhardtii* na Fase 2, proporcionou melhores resultados quando comparado à eficiência individual de cada material, totalizando em média 71 %, 31 % e 18 % de remoção do metal pesado para as concentrações iniciais de 10, 30 e 50 mg/L de Cr (VI), respectivamente;
- As análises no MEV mostraram mudanças na superfície da *C. reinhardtii* após exposição ao metal pesado Cr, levando à redução da rugosidade superficial da microalga com o aumento da concentração inicial de Cr (VI), indicando que o Cr em altas concentrações é mais tóxico para a *C. reinhardtii*, dificultando sua ação na remoção de metais;
- Os resultados obtidos no MEV e EDS comprovaram que os processos fotocatalíticos realizados foram viáveis na adsorção do Cr, com distribuição uniforme na superfície da microalga *C. reinhardtii*.

Assim, conclui-se que a fotocatalise heterogênea com utilização do Nb₂O₅ sob luz UV-C e posterior aplicação da microalga *C. reinhardtii*, mostrou-se um processo adequado para redução e remoção de Cr em meios aquosos. Em que, a partir de uma concentração inicial de 10 mg/L de Cr (VI), com utilização de 1,0 g/L de Nb₂O₅ e, em sequência, adição de 1,0 g/L da microalga como um processo sinérgico, alcançou-se 100 % de redução do Cr (VI) e 68 % de remoção do Cr total.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

A partir do conhecimento adquirido com a prática dos experimentos na realização deste trabalho, são apresentadas a seguir sugestões para os trabalhos futuros:

- Avaliar a ação conjunta do Nb_2O_5 e da biomassa liofilizada da microalga *C. reinhardtii*, devido ao efeito da luz UV-C, como materiais fotocatalíticos em sistema batelada;
- Avaliar outros fatores influenciáveis ao processo como tempo, pH e concentração inicial do metal pesado de forma conjunta para se alcançar um percentual de remoção de Cr mais relevante;
- Avaliar no processo de fotocatalise a possibilidade do aumento da área superficial do Nb_2O_5 por processos de calcinação ou surfactantes químicos a fim de verificar o impacto na remoção do cromo e seu reuso;
- Avaliar no processo de biossorção o pH ótimo para adsorção do Cr (VI) utilizando a microalga, através da determinação do ponto de carga zero (PCZ).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). **Toxicological Profile for Chromium**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2012. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts7.pdf>

AHARCHAOU, I.; ROSABAL, M.; LIU, F.; BATTAGLIA, E.; VIGNATI, D. A. L.; FORTIN, C. Bioaccumulation and subcellular partitioning of Cr (III) and Cr (VI) in the freshwater green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. **Aquatic Toxicology**, v. 182, p. 49-57, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2016.11.004>

ALIAS, N.; ROSLI, S. A.; HUSSAIN, Z.; KIAN, T. W.; MATSUDA, A.; LOCKMAN, Z. Anodised porous Nb₂O₅ for photoreduction of Cr (VI). **Materials Today: Proceedings**, v. 17, p. 1033-1039. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.505>

American Public Health Association (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21th ed. Washington: APHA, 2005.

ANDERSEN, R. A. **Algal culturing techniques**. 1st ed. London: Elsevier Academic Press, p. 578, 2005.

ARICA, M. Y.; TÜZÜN, İ.; YALÇIN, E.; İNCE, Ö.; BAYRAMOĞLU, G. Utilisation of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparations for biosorption of Cr (VI) ions. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 7, p. 2351-2358, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.09.008>

ARSLAN, P.; BELTRAME, M.; TOMASI, A. Intracellular chromium reduction. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Cell Research**, v. 931, n. 1, p. 10-15, 1987. [https://doi.org/10.1016/0167-4889\(87\)90044-9](https://doi.org/10.1016/0167-4889(87)90044-9)

ATHANASEKOU, C.; ROMANOS, G. Em.; PAPAGEORGIOU, S. K.; MANOLIS, G. K.; KATSAROS, F.; FALARAS, P. Photocatalytic degradation of hexavalent chromium emerging contaminant via advanced titanium dioxide nanostructures. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 171-180, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.033>

BANERJEE, S.; KAMILA, B.; BARMAN, S.; JOSHI, S. R.; MANDAL, T.; HALDER, G. Interlining Cr (VI) remediation mechanism by a novel bacterium *Pseudomonas brenneri* isolated from coalmine wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 233, p. 271-282, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.048>

BARKAY, T.; SCHAEFER, J. Metal and radionuclide bioremediation: issues, considerations and potentials. **Current Opinion in Microbiology**, v. 4, n. 3, p. 318-323, 2001. [https://doi.org/10.1016/S1369-5274\(00\)00210-1](https://doi.org/10.1016/S1369-5274(00)00210-1)

BARRERA-DÍAZ, C. E.; LUGO-LUGO, V.; BILYEU, B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 223-224, p. 1-12, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.054>

BAUER, L. M. **Ação de campos magnéticos no cultivo de *Chlorella kessleri* LEB 113 e *Chlamydomonas reinhardtii***. Dissertação de Mestrado – Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande do Sul, 2016. <http://repositorio.furg.br/handle/1/8788?show=full>

BAYRAMOĞLU, G.; TÜZÜN, İ.; CELİK, G.; YILMAZ, M.; ARICA, M. Y. (2006). Biosorption of mercury (II), cadmium (II) and lead (II) ions from aqueous system by microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* immobilized in alginate beads. **International Journal of Mineral Processing**, v. 81, n.1, p. 35-43, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.06.002>

BECKER, D. S.; LONG, E. R.; PROCTOR, D. M.; GINN, T. C. Evaluation of potential toxicity and bioavailability of chromium in sediments associated with chromite ore processing residue. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 25, n. 10, p. 2576, 2006. <https://doi.org/10.1897/05-494R.1>

BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C. **Bioadsorção de cromo na alga *Sargassum filipendula* e em seus derivados**. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2013. <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/266626>

BHARAGAVA, R.N.; MISHRA, S. Hexavalent chromium reduction potential of *Cellulosimicrobium sp.* isolated from common effluent treatment plant of tannery industries. **Ecotoxicology Environmental Safety**, v. 147, p. 102-109, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.040>

BIELICKA, A.; BOJANOWSKA, I.; WISNIEWSKI, A. Two faces of chromium - pollutant and bioelement. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 14, n. 1, p. 5-10, 2005.

BITTENCOURT, M. A. de; NOVACK, A. M.; SCHERER FILHO, J. A.; MAZUR, L. P.; MARINHO, B. A.; SILVA, A. da; SOUZA, A. A. U. de; SOUZA, S. A. G. de. Application of FeCl₃ and TiO₂-coated algae as innovative biophotocatalysts for Cr (VI) removal from

aqueous solution: A process intensification strategy. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122164>

BODDU, V. M.; ABBURI, K.; TALBOTT, J. L.; SMITH, E. D. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 19, p. 4449-4456, 2003. <https://doi.org/10.1021/es021013a>

CAI, X. – H.; LOGAN, T.; GUSTAFSON, T.; TRAINA, S.; SAYRE, R. T. Applications of eukaryotic algae for the removal of heavy metals from water. **Molecular Marine Biology and Biotechnology**, v. 4, p. 338-344, 1995.

CARDOSO, A. S.; VIEIRA, G. E. E.; MARQUES, A. K. O uso de microalgas para obtenção de biocombustíveis. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 9, n. 4, p. 542-549, out./dez., 2011.

CAROL, D.; KINGSLEY, S. J.; VINCENT, S. Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by *Pleurotus ostreatus* spent biomass. **International Journal of Engineering Science and Technology**, v. 4, n. 1, p. 7-22, 2012.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). **Determinação de Clorofila a e Feofitina a: método espectrofotométrico**. 3. ed. São Paulo: CETESB, 2014. 14 p. <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2013/11/L5306.pdf>

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>

COSTA, G. B.; SIMIONI, C.; RAMLOV, F.; MARASCHIN, M.; CHOW, F.; BOUZON, Z. L.; SCHMIDT, É. C. Effects of manganese on the physiology and ultrastructure of *Sargassum cymosum*. **Environmental and Experimental Botany**, v. 133, p. 24-34, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2016.09.007>

COSTA, I. G. F.; REIS, M. H. M.; BATISTA, F. R. X. Determinação da cinética de bioadsorção de Cr (VI) utilizando alga *Chlorella vulgaris*. **Ciência e Tecnologia: Fatec-JB**, Jaboticabal, v. 11, 2019.

COSTA, M. Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 188, n. 1, p. 1-5, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0041-008X\(03\)00011-5](https://doi.org/10.1016/S0041-008X(03)00011-5)

COSTA, R. L.; OLIVEIRA, T. V.; FERREIRA, J. de S.; CARDOSO, V. L.; BATISTA, F. R. X. Prospective technology on bioethanol production from photofermentation. **Bioresource Technology**, v. 181, p. 330-337, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.090>

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

DENG, L.; ZHANG, Y.; QIN, J.; WANG, X.; ZHU, X. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora albida*. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 4, p. 372-377, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.10.006>

DHAL, B.; THATOI, H. N.; DAS, N.; PANDEY, B. D. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250-251, p. 272-291, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.048>

ELAHI, A.; AJAZ, M.; REHMAN, A.; VUILLEUMIER, S.; KHAN, Z.; HUSSAIN, S. Z. Isolation, characterization, and multiple heavy metal-resistant and hexavalent chromium-reducing *Microbacterium testaceum* B-HS2 from tannery effluent. **Journal of King Saud University - Science**, v. 31, n. 4, p. 1437-1444, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2019.02.007>

ELAHI, A.; REHMAN, A. Comparative behavior of two gram positive Cr⁶⁺ resistant bacterial strains *Bacillus aerius* S1 and *Brevibacterium iodinum* S2 under hexavalent chromium stress. **Biotechnology Reports**, v. 21, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00307>

HAWLEY, E. L.; DEEB, R. A.; KAVANAUGH, M.C.; JACOBS, J. A. **Treatment Technologies for Chromium (VI) Handbook**. Emeryville: Malcolm Pirnie, Inc., p. 275-309, 2005.

FLORA, S. de; BAGNASCO, M.; SERRA, D.; ZANACCHI, P. Genotoxicity of chromium compounds. A review. **Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology**, v. 238, n. 2, p. 99-172, 1990. [https://doi.org/10.1016/0165-1110\(90\)90007-X](https://doi.org/10.1016/0165-1110(90)90007-X)

FLOUTY, R.; ESTEPHANE, G. Bioaccumulation and biosorption of copper and lead by a unicellular algae *Chlamydomonas reinhardtii* in single and binary metal systems: A comparative study. **Journal of Environmental Management**, v. 111, p. 106-114, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.06.042>

FOUREST, E.; ROUX, J. – C. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanisms and influence of pH. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 37, n. 3, p. 399-403, 1992. <https://doi.org/10.1007/BF00211001>

FREUNDLICH, H.; HELLE, W. On adsorption in solution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 61, p. 2228-2230, 1939.

GARBISU, C.; ALKORTA, I. Basic concepts on heavy metal soil bioremediation. **European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection**, v. 3, n. 1, p. 58-66, 2003.

GARG, U. K.; KAUR, M. P.; GARG, V. K.; SUD, D. Removal of hexavalent Cr from aqueous solutions by agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1-2, p. 60-68, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.056>

GHOSH, S.; MITRA, D. Elimination of chromium (VI) from waste water using various biosorbents. **Urban Ecology, Water Quality and Climate Change**, p. 267-274, 2018. https://doi.org/10.1007/978-3-319-74494-0_20

GOPI KIRAN, M.; PAKSHIRAJAN, K.; DAS, G. An overview of sulfidogenic biological reactors for the simultaneous treatment of sulfate and heavy metal rich wastewater. **Chemical Engineering Science**, v. 158, p. 606-620, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.11.002>

GUPTA, S.; BABU, B. V. Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2-3, p. 352-365, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.013>

GUPTA, V. K.; SHRIVASTAVA, A.K.; JAIN, N. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra species*. **Water Research**, v. 35, n. 17, p. 4079-4085, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00138-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00138-5)

HAN, X.; WONG, Y. S.; WONG, M. H.; TAM, N. F. Y. Biosorption and bioreduction of Cr (VI) by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1-2, p. 65-72, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.053>

HARRIS, E. H. **The *Chlamydomonas* Sourcebook: A Comprehensive Guide to Biology and Laboratory Use**. 1st ed. San Diego: Academic Press, p. 25-63, 1989.

HASHEMZADEH, F.; GAFFARINEJAD, A.; RAHIMI, R. Porous p-NiO/n-Nb₂O₅ nanocomposites prepared by an EISA route with enhanced photocatalytic activity in simultaneous Cr (VI) reduction and methyl orange decolorization under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 64-74, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.038>

HASHIM, M. A.; MUKHOPADHYAY, S.; SAHU, J. N.; SENGUPTA, B. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2355-2388, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.06.009>

HE, J.; HU, Y.; WANG, Z.; LU, W.; YANG, S.; WU, G.; WANG, Y.; WANG, S.; GU, H.; WANG, J. Hydrothermal growth and optical properties of Nb₂O₅ nanorod arrays. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 38, p. 8185-8190, 2014.
<https://doi.org/10.1039/C4TC01581A>

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 681-689, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic model for Lead (II) sorption on to peat. **Adsorption Science and Technology**, v. 16, n. 4, p. 243-255, 1998.
<https://doi.org/10.1177/026361749801600401>

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)

HUANG, J.; WU, G.; ZENG, R.; WANG, J.; CAI, R.; HO, J. C. M.; ZHANG, J.; ZHENG, Y. Chromium contributes to human bronchial epithelial cell carcinogenesis by activating Gli2 and inhibiting autophagy. **Toxicology Research**, v. 6, n. 3, p. 324-332, 2017.
<https://doi.org/10.1039/c6tx00372a>

HUSIEN, S.; LABENA, A.; EL-BELELY, E. F.; MAHMOUD, H. M.; HAMOUDA, A. S. Absorption of hexavalent chromium by green micro algae *Chlorella sorokiniana*: live planktonic cells. **Water Practice and Technology**, v. 14, n. 3, p. 515-529, 2019.
<https://doi.org/10.2166/wpt.2019.034>

JAYAKUMAR, R.; RAJASIMMAN, M.; KARTHIKEYAN, C. Sorption of hexavalent chromium from aqueous solution using marine green algae *Halimeda gracilis*: Optimization, equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1261-1274, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.05.007>

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, n. 2, 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, B.; NIU, Q.; LI, C.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A. Outstanding performance of electro-Fenton process for efficient decontamination of Cr (III) complexes via alkaline precipitation with no accumulation of Cr (VI): important roles of iron species. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 272, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119002>

JOBBY, R.; JHA, P.; YADAV, A. K.; DESAI, N. Biosorption and Biotransformation of Hexavalent Chromium [Cr (VI)]: a Comprehensive Review. **Chemosphere**, v. 207, p. 255-266, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.050>

JOBBY, R.; SHAH, K.; SHAH, R.; JHA, P.; DESAI, N. Differential expression of antioxidant enzymes under arsenic stress in *Enterobacter sp.* **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 35, n. 6, p. 1642-1645, 2016.

<https://doi.org/10.1002/ep.12406>

JOSUÉ, T. G.; ALMEIDA, L. N. B.; LOPES, M. F.; SANTOS, O. A. A.; LENZI, G. G. Cr (VI) reduction by photocatalytic process: Nb₂O₅ an alternative catalyst. **Journal of Environmental Management**, v. 268, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110711>

JYOTI, J.; AWASTHI, M. Bioremediation of wastewater chromium through microalgae: a review. **International Journal of Engineering Research and Technology**, v. 3, n. 6, p. 1210-1215, 2014.

KADIISKA, M.; XIANG, Q.; MASON, R. In vivo free radical generation by chromium (VI): an electron spin resonance spin-trapping investigation. **Chemical Research in Toxicology**, v. 7, n. 6, p. 800-805, 1994. <https://doi.org/10.1021/tx00042a013>

KAPUR, M.; MONDAL, M. K. Mass transfer and related phenomena for Cr (VI) adsorption from aqueous solutions onto *Mangifera indica* sawdust. **Chemical Engineering Journal**, v. 218, p. 138-146, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.054>

KAREGAR, S.; BHARGAVI, M.; DIVEKAR, S.V. Treatment of wastewater from the chrome plating industry by ion-exchange method. **International Journal of Research in Engineering and Technology**, v. 4, n. 7, p. 393-401, 2015.

KOSMULSKI, M. Attempt to determine pristine points of zero charge of Nb₂O₅, Ta₂O₅, and HfO₂. **Langmuir**, v. 13, n. 23, p. 6315-6320, 1997. <https://doi.org/10.1021/la970469g>

KUMAR, K. S.; DAHMS, H. U.; WON, E. J.; LEE, J. S.; SHIN, K. H. Microalgae—A promising tool for heavy metal remediation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 113, p. 329-352, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.12.019>

KUMARI, N.; GAURAV, K.; SAMDARSHI, S. K.; BHATTACHARYYA, A. S.; PAUL, S.; RAJBONGSHI, B.; MOHANTY, K. Dependence of photoactivity of niobium pentoxide (Nb₂O₅) on crystalline phase and electrokinetic potential of the hydrocolloid. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 208, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110408>

KWAK, H. W.; KIM, M. K.; LEE, J. Y.; YUN, H.; KIM, M. H.; PARK, Y. H.; LEE, K. H. Preparation of bead-type biosorbent from water-soluble *Spirulina platensis* extracts for chromium (VI) removal. **Algal Research**, v. 7, p. 92-99, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2014.12.006>

LAGERGREN, S. About the theory of so called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of the Franklin Institute**, v. 183, n. 1, p. 102-105, 1917. [https://doi.org/10.1016/S0016-0032\(17\)90938-X](https://doi.org/10.1016/S0016-0032(17)90938-X)

Lei nº 9.605, de 12 de Fevereiro de 1998. Disponível em: MAZZINI, A. L. D. A. Dicionário educativo de termos ambientais. 5 ed. Belo Horizonte – MG, 2011. p. 539-546.

LENNTECH, W. **Water Treatment and Air Purification**. Rotterdam: Lenntech, p. 54, 2004. <http://www.excelwater.com/thp/filters/Water-Purification.htm>

LIU, H.; GAO, N.; LIAO, M.; FANG, X. Hexagonal-like Nb₂O₅ nanoplates-based photodetectors and photocatalyst with high performances. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 1-9, 2015a. <https://doi.org/10.1038/srep07716>

LIU, J.; XUE, J.; WEI, X.; SU, H.; XU, R. Optimization of Cr⁶⁺ removal by *Bacillus subtilis* strain SZMC 6179J from chromium-containing soil. **Indian Journal of Microbiology**, v. 60, p. 430-435, 2020. <https://doi.org/10.1007/s12088-020-00886-3>

LIU, K.; JIANG, J.; SHI, X.; GABRYS, H.; WALCZAK, T.; SWARTZ, H. Low-frequency EPR study of Chromium (V) formation from chromium (VI) in living plants. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 206, n. 3, p. 829-834, 1995. <https://doi.org/10.1006/bbrc.1995.1118>

LIU, X.; WU, G.; ZHANG, Y.; WU, D.; LI, X.; LIU, P. Chromate reductase YieF from *Escherichia coli* enhances hexavalent chromium resistance of human HepG2 cells. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 6, p. 11892–11902, 2015b. <https://doi.org/10.3390/ijms160611892>

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R. de; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Niobium Oxides: An overview of the synthesis of Nb₂O₅ and its application in heterogeneous photocatalysis. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015. <https://doi:10.5935/0100-4042.20140280>

LUSHCHAK, V. I. Environmentally induced oxidative stress in aquatic animals. **Aquatic Toxicology**, v. 101, n. 1, p. 13-30, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2010.10.006>

MA, L.; XU, J.; CHEN, N.; LI, M.; FENG, C. Microbial reduction fate of chromium (Cr) in aqueous solution by mixed bacterial consortium. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 170, p. 763-770, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.12.041>

MANDICH, N. V.; SNYDER, D. L. Electrodeposition of Chromium. **Modern Electroplating**, p. 205-248, 2011. <https://doi.org/10.1002/9780470602638.ch7>

MOHANTY, K.; JHA, M.; MEIKAP, B. C.; BISWAS, M. N. Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *Terminalia arjuna* nuts activated with zinc chloride. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 11, p. 3049-3059, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.12.049>

MONSENPOUR, S. F.; RICHARDS, B.; WILLOUGHBY, N. Spectral conversion of light for enhanced microalgae growth rates and photosynthetic pigment production. **Bioresource Technology**, v. 125, p. 75-81, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.072>

NAZOS, T. T.; KOKARAKIS, E. J.; GHANOTAKIS, D. F. Metabolism of xenobiotics by *Chlamydomonas reinhardtii*: phenol degradation under conditions affecting photosynthesis. **Photosynthesis Research**, v. 131, p. 31-40, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11120-016-0294-2>

NITHYA, K.; SATHISH, A.; PRADEEP, K.; KIRAN BAALAJI, S. Algal biomass waste

residues of *Spirulina platensis* for chromium adsorption and modeling studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103273>

ÖNNBY, L.; PAKADE, V.; MATTIASSON, B.; KIRSEBOM, H. Polymer composite adsorbents using particles of molecularly imprinted polymers or aluminium oxide nanoparticles for treatment of arsenic contaminated waters. **Water Research**, v. 46, p. 4111-4120, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.028>

OWLAD, M.; AROUA, M. K.; DAUD, W. A. W.; BAROUTIAN, S. Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: a review. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 200, n. 1-4, p. 59-77, 2008. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9893-7>

PAPP, J. F. Chromium use by market in the United States. **Proceedings of the Tenth International Ferroalloys Congress**, 1-4 February, 2004. Cape Town, South Africa. <http://minerals.usgs.gov/minerals>

PECHOVA, A.; PAVLATA, L. Chromium as an essential nutrient: a review. **Veterinární Medicína**, v. 52, n. 1, p. 1-18, 2007. <https://doi.org/10.17221/2010-VETMED>

PRADHAN, D.; SUKLA, L. B.; MISHRA, B. B.; DEVI, N. Biosorption for removal of hexavalent chromium using microalgae *Scenedesmus sp.* **Journal of Cleaner Production**, v. 209, p. 617-629, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.288>

PRADHAN, D.; SUKLA, L. B.; SAWYER, M.; RAHMAN, P. K. S. M. Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 55, p. 1-20, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.040>

PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 3-4, p. 219-224, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.024>

PRASAD, S.; YADAV, K. K.; KUMAR, S.; GUPTA, N.; CABRAL-PINTO, M. M. S.; REZANIA, S.; RADWAN, N.; ALAM, J. Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 285, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112174>

POHL, W.L. Economic Geology, Principles and Practice: Metals, Minerals, Coal and

Hydrocarbons — an Introduction to Formation and Sustainable Exploitation of Mineral Deposits. **Sample Chapter: Economic Geology of Niobium and Tantalum**. 2016. <http://www.walter-pohl.com/sample.html>

PUSHKAR, B.; SEVAK, P.; PARAB, S.; NILKANTH, N. Chromium pollution and its bioremediation mechanisms in bacteria: A review, **Journal of Environmental Management**, v. 287, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112279>

RAHIMI BOURESTAN, N.; NEMATOLLAHZADEH, A.; PARCHEBAF JADID, A.; BASHARNAVAZ, H. Chromium removal from water using granular ferric hydroxide adsorbents: An in-depth adsorption investigation and the optimization. **Chemical Physics Letters**, v. 748, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137395>

RAHMAN, Z.; SINGH, V. P. Cr (VI) reduction by *Enterobacter sp.* DU17 isolated from the tannery waste dump site and characterization of the bacterium and the Cr (VI) reductase. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 91, p. 97-103, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.03.015>

RAJAMANICKAM, D.; SHANTHI, M. Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide – solar process. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. 1859-1868, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.05.006>

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; GIRI NANDAGOPAL, M. S.; SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural by products. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 398-414, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.01.014>

RANGABHASHIYAM, S.; BALASUBRAMANIAN, P. Characteristics, performances, equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae. **Bioresource Technology Reports**, v. 5, p. 261-279, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.07.009>

REZAEI, H. Biosorption of chromium by using *Spirulina sp.* **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 6, p. 846-853, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.11.008>

SAAVEDRA, R.; MUÑOZ, R.; TABOADA, M. E.; VEGA, M.; BOLADO, S. Comparative uptake study of arsenic, boron, copper, manganese and zinc from water by different green microalgae. **Bioresource Technology**, v. 263, p. 49-57, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.101>

SAHA, B.; ORVIG, C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial

and municipal effluents. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 23-24, p. 2959-2972, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.06.005>

SANJAY, M. S.; SUDARSANAM, D.; RAJ, G. A.; BASKAR, K. Isolation and identification of chromium reducing bacteria from tannery effluent. **Journal of King Saud University – Science**, v. 32, n. 1, p. 265-271, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2018.05.001>

SARI, A.; TUZEN, M. Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2, p. 349-355, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.005>

SAS, W.; GŁUCHOWSKI, A.; RADZIEMSKA, M.; DZIĘCIOŁ, J.; SZYMAŃSKI, A. Environmental and geotechnical assessment of the steel slags as a material for road structure. **Materials**, v. 8, n. 8, p. 4857-4875, 2015. <https://doi.org/10.3390/ma8084857>

SEN, M.; DASTIDAR, M. G. Chromium removal using various biosorbents. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 7, n. 3, p. 182-190, 2010.

SHAHAT, A.; AWUAL, M. R.; KHALEQUE, M. A.; ALAM, M. Z.; NAUSHAD, M.; CHOWDHURY, A. M. S. Large-pore diameter nano-adsorbent and its application for rapid lead (II) detection and removal from aqueous media. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 286-295, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.073>

SHAHID, M.; SHAMSHAD, S.; RAFIQ, M.; KHALID, S.; BIBI, I.; KHAN NIAZI, N.; DUMATE, C.; RASHID, M. I. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: a review. **Chemosphere**, v. 178, p. 513-533, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.074>

SHILLER, A. M.; BOYLE, E. A. Variability of dissolved trace metals in the Mississippi River. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 51, p. 3273-3277, 1987. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90134-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90134-7)

SIBI, G. Biosorption of chromium from electroplating and galvanizing industrial effluents under extreme conditions using *Chlorella vulgaris*. **Green Energy and Environment**, v. 1, n. 2, p. 172-177, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.08.002>

SINGH, P.; ITANKAR, N.; PATIL, Y. Biomangement of hexavalent chromium: Current trends and promising perspectives. **Journal of Environmental Management**, v. 279, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111547>

SZIVÁK, I.; BEHRA, R.; SIGG, L. Metal-induced reactive oxygen species production in *Chlamydomonas reinhardtii* (Chlorophyceae). **Journal of Phycology**, v. 45, p. 427-435, 2009. <https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2009.00663.x>

TANG, C. Y.; CRIDDLE, Q. S.; FU, C. S.; LECKIE, J. O. Effect of flux (transmembrane pressure) and membranes properties on fouling and rejection of reverse osmosis and nanofiltration membranes treating perfluorooctane sulfonate containing wastewater. **Journal of Environmental Science Technology**, v. 41, n. 6, 2007. <https://doi.org/10.1021/es062052f>

TANG, J.; WU, W.; YU, L.; FAN, X.; LIU, G.; YU, Y. Study on adsorption properties and mechanism of thallium onto titanium-iron magnetic adsorbent. **Science of the Total Environment**, v. 694, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133625>

TANG, X.; HUANG, Y.; LI, Y.; WANG, L.; PEI, X.; ZHOU, D.; HE, P.; HUGHES, S. S. Study on detoxification and removal mechanisms of hexavalent chromium by microorganisms. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 208, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111699>

TELLES, D. A.; COSTA, R. P. **Reúso da Água: conceitos, teorias e práticas**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2010.

TRAN, N. T.; KALDENHOFF, R. Achievements and challenges of genetic engineering of the model green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. **Algal Research**, v. 50, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.101986>

TORANZO, R.; FERRARO, G.; BELIGNI, M. V.; PEREZ, G. L.; CASTIGLIONI, D.; PASQUEVICH, D.; BAGNATO, C. Natural and acquired mechanisms of tolerance to chromium in a *Scenedesmus dimorphus* strain. **Algal Research**, v. 52, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.102100>.

TÜTEM, E.; APAK, R.; ÜNAL, Ç. F. Adsorptive removal of chlorophenols from water by bituminous shale. **Water Research**, v. 32, n. 8, p. 2315-2324, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00476-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00476-4)

TÜZÜN, İ.; BAYRAMOĞLU, G.; YALÇIN, E.; BAŞARAN, G.; ÇELİK, G.; ARICA, M. Y. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg (II), Cd (II) and Pb (II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. **Journal of Environmental Management**, v. 77, n. 2, p. 85-92, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.01.028>

VENDRUSCOLO, F.; FERREIRA, G. L. da R.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Biosorption of hexavalent chromium by microorganisms. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 119, p. 87-95, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.10.008>

VIJAYARAJ, A. S.; MOHANDASS, C.; JOSHI, D.; RAJPUT, N. Effective bioremediation and toxicity assessment of tannery wastewaters treated with indigenous bacteria. **3 Biotech**, v. 8, n. 428, 2018. <https://doi.org/10.1007/s13205-018-1444-3>

VOLESKY, B. **Biosorption and biosorbents**. 1 ed. Florida: CRC Press, p. 3-82, 1990.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal Sanitary Engineering Division Proceedings**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WEI, S.; CAO, J.; MA, X.; PING, J.; ZHANG, C.; KE, T.; ZHANG, Y.; TAO, Y.; CHEN, L. The simultaneous removal of the combined pollutants of hexavalent chromium and o-nitrophenol by *Chlamydomonas reinhardtii*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 198, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110648>

WETCHAKUN, K.; WETCHAKUN, N.; SAKULSERMUSK, S. An overview of solar / visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification : TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 19-49, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.025>

World Health Organization (WHO). **Guidelines for Drinking-Water Quality**. 4 ed. Geneva: WHO, 2017.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 366-373, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>

YAASHIKAA, P. R.; KUMAR, P. S.; BABU, V. P. M.; DURGA, R. K.; MANIVASAGAN, V.; SARANYA, K.; SARAVANAN, A. Modelling on the removal of Cr (VI) ions from aquatic system using mixed biosorbent (*Pseudomonas stutzeri* and acid treated Banyan tree bark). **Journal of Molecular Liquids**, v. 276, p. 362-370, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.004>

YACOU, C.; ALTENOR, S.; CARENE, B.; GASPARD, S. Chemical structure investigation of tropical *Turbinaria turbinata* seaweeds and its derived carbon sorbents applied for the removal of hexavalent chromium in water. **Algal Research**, v. 34, p. 25-36, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.06.014>

ZHOU, C.; SHI, R.; WATERHOUSE, G. I. N.; ZHANG, T. Recent advances in niobium-based semiconductors for solar hydrogen production. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 419, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213399>

ZOUBOULIS, A. I.; LOUKIDOU, M. X.; MATIS, K. A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacterial strain isolated from metal-polluted soils. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 8, p. 909-916, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00200-0](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00200-0)

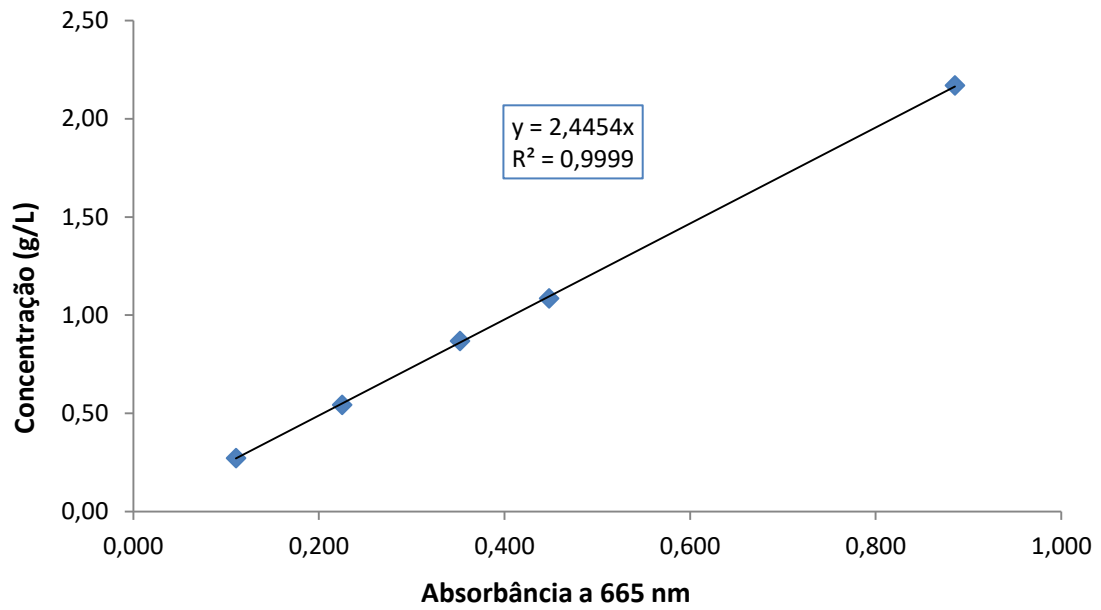
APÊNDICE A – Curva de calibração para determinação de densidade celular.

Figura A.1 – Curva de calibração para a densidade celular da *C. reinhardtii* a 665 nm.

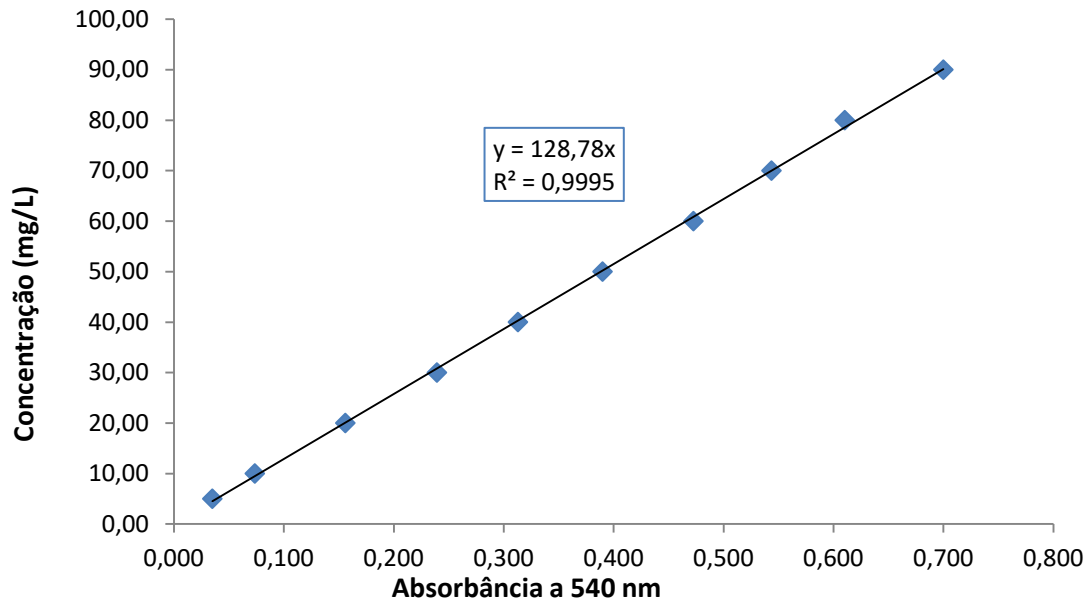
APÊNDICE B – Curva de calibração para determinação de cromo (VI).

Figura B.1 – Curva de calibração para a concentração de Cr (VI) a 540 nm.

APÊNDICE C – Ajuste dos modelos cinéticos para a biossorção de Cr (VI) pela microalga *C. reinhardtii*.

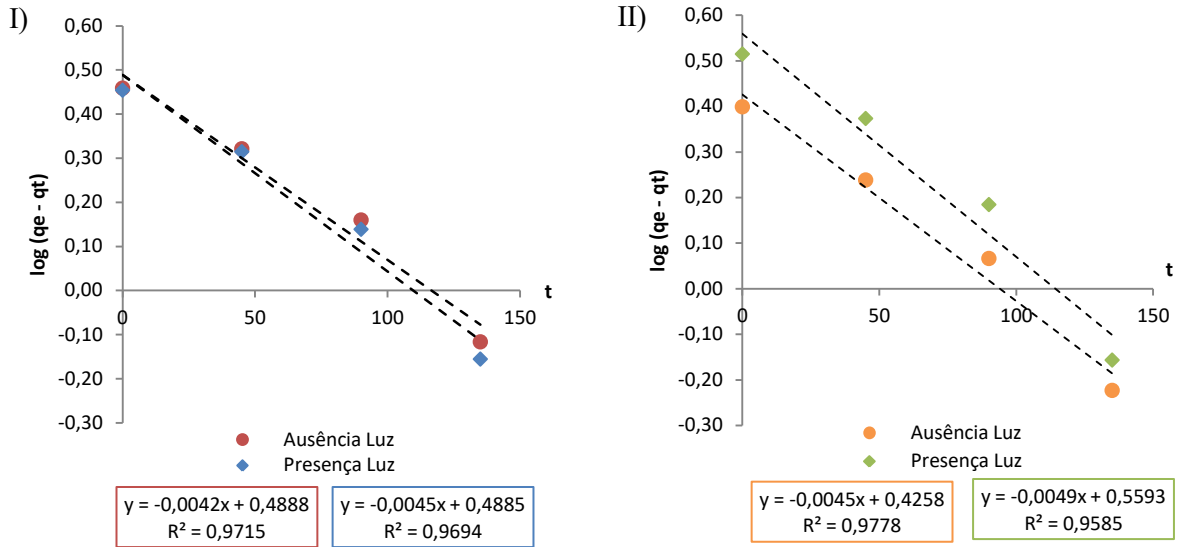


Figura C.1 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem: $\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \cdot t$
(I) pH 7 e (II) pH 3

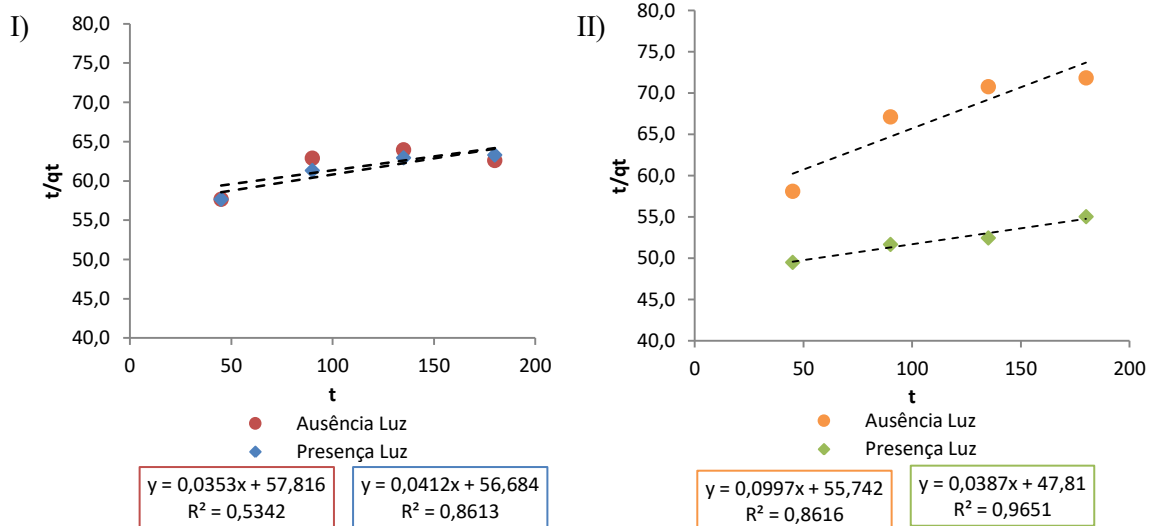


Figura C.2 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem: $t/q_t = (1 / (k_2 \cdot q_e^2)) + (t/q_e)$
(I) pH 7 e (II) pH 3

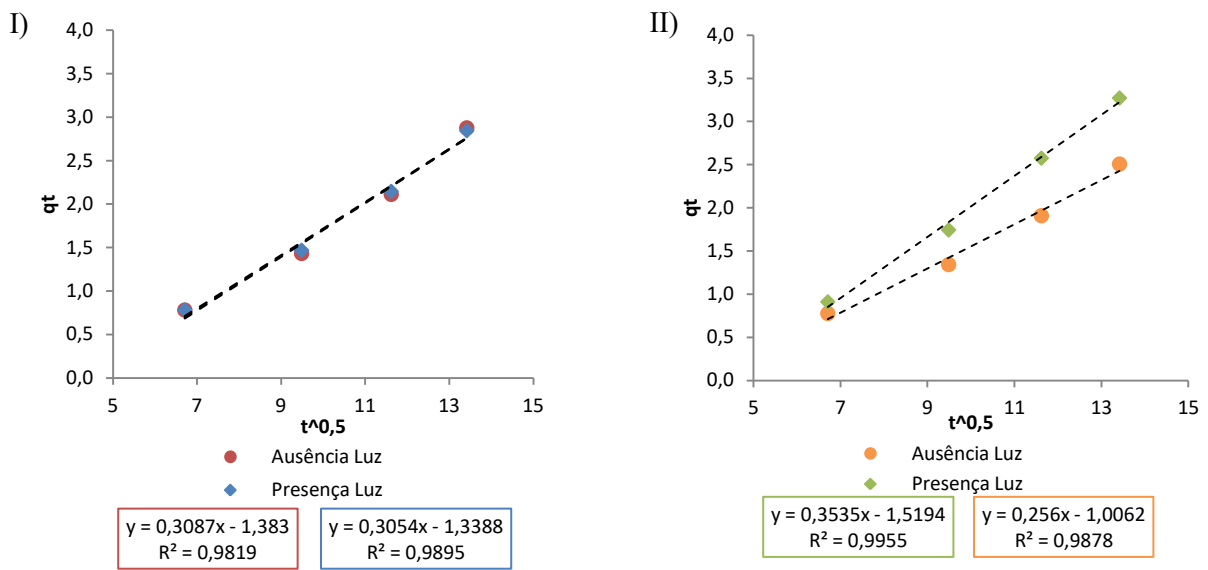


Figura C.3 – Modelo cinético de difusão intrapartícula: $qt = k_{dif} \cdot t^{0,5}$
(I) pH 7 e (II) pH 3

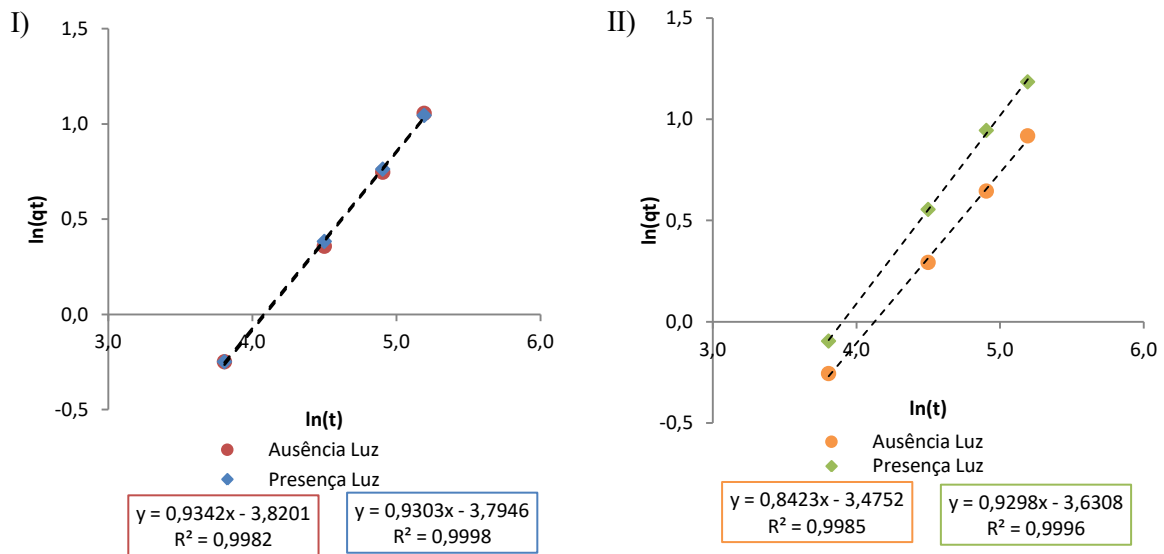


Figura C.4 – Modelo cinético de Bangham: $\ln(q_t) = \ln(k_b) + (1/M) \cdot \ln(t)$
(I) pH 7 e (II) pH 3

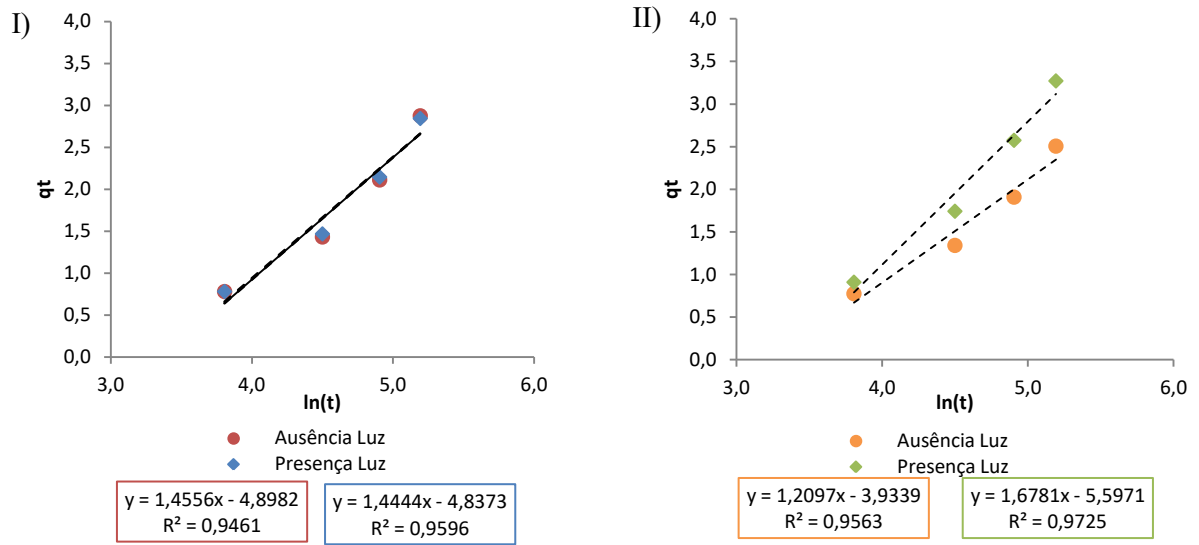


Figura C.5 – Modelo cinético de Elovich: $q_t = 1/\beta \cdot \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \cdot \ln(t)$
 (I) pH 7 e (II) pH 3

APÊNDICE D – Ajuste dos modelos de equilíbrio para a biossorção de Cr (VI) pela microalga *C. reinhardtii*.

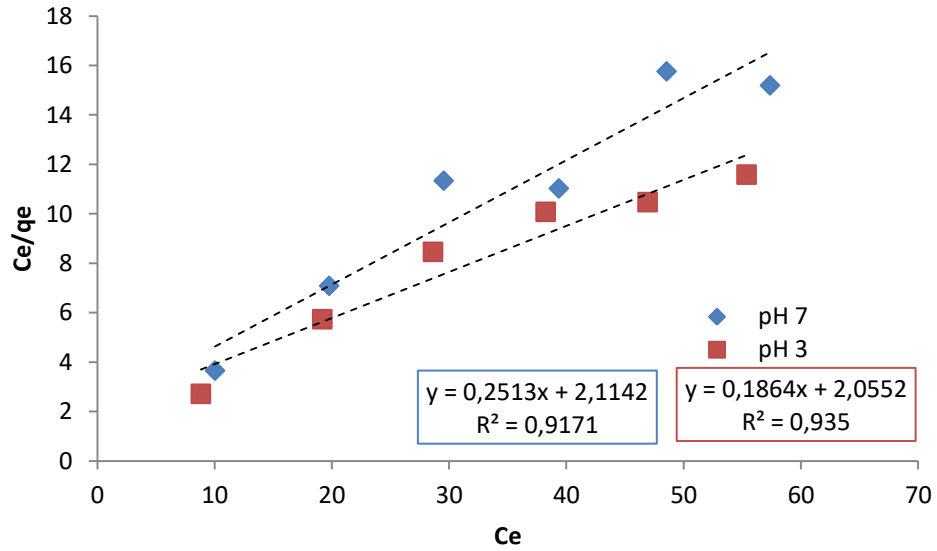


Figura D.1 – Modelo de isoterma de Langmuir: $C_e/q_e = 1/(q_m \cdot k_e) + C_e/q_m$

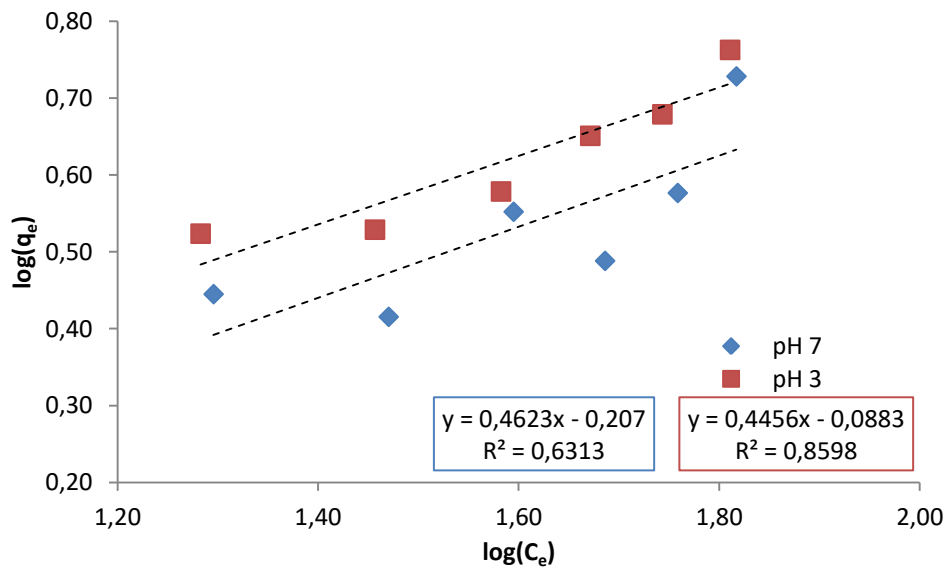


Figura D.2 – Modelo de isoterma de Freundlich: $\log(q_e) = \log(k_f) + (1/n) \cdot \log(C_e)$