

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES A PARTIR DE ALGAS
ARRIBADAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO
CORANTES INDUSTRIAIS**

Autor: Luiz Henrique Ramos da Silva Filho

Orientadores: Prof.^a Odelsia Leonor Sanchez de Alsina, DSc.

Prof. Renan Tavares Figueiredo, Dsc

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

Luiz Henrique Ramos da Silva Filho

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:



Dra. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina - Orientadora



Dr. Renan Tavares Figueiredo - Orientador



Dra. Manuela Souza Leite - Examinadora Interna



Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva - Examinador Externo

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

S586d

Silva Filho, Luiz Henrique Ramos da

Desenvolvimento de adsorventes a partir de algas arribadas para tratamento de efluentes contendo corantes industriais / Luiz Henrique Ramos da Silva Filho; orientação [de] Dra. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina. – Aracaju : UNIT, 2019.

67 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2019

Inclui bibliografia.

1. Algas arribadas. 2. Bioadsorção. 3. Isotermas. 4. Cinética de adsorção. 5. Alginato. I. Alsina, Odelsia Leonor Sanchez de (orient.). II. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU:561.232-035.67

SIB- Sistema Integrado de Bibliotecas

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por todas as graças concedidas. Sem Ele eu não chegaria até aqui, sempre guiando meus caminhos em busca dos meus sonhos.

Aos meus pais Kátia e Luiz Henrique, por tudo que fizeram e fazem por mim, vocês foram fundamentais para que esse objetivo fosse alcançado.

Aos meus irmãos Laís e Vinícius, pela irmandade, companheirismo e parceria de todos os momentos, sempre incentivando a concluir esse objetivo.

A Lara por todo incentivo e compreensão nos momentos difíceis. Obrigado por todo seu amor.

Aos Amigos da pós-graduação, agradeço a parceria nessa caminhada, em especial a Larissa, Aline, Milsinho, Ianny e Gláucia. A Talita por toda atenção e auxílio nas análises realizadas no bloco G. Aos amigos de longa data, pelo incentivo e apoio ao longo desses anos.

Aos professores do PEP por todo conhecimento transmitido durante o mestrado.

A minha orientadora, professora Odelsia, por todo conhecimento passado, por sempre estar presente para sanar as dúvidas e discutir ideias, foi uma honra trabalhar com a senhora. Obrigado pela confiança.

Ao meu orientador, Professor Renan por todo suporte para realização deste trabalho.

A Lara, Márcia e Cynthia pelo apoio e contribuição para realização da pesquisa.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES A PARTIR DE ALGAS ARRIBADAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES INDUSTRIAIS

Luiz Henrique Ramos da Silva Filho

Os biomateriais estão despontando como promissores adsorventes naturais para a remoção de poluentes dos efluentes industriais. Este trabalho visa investigar a utilização da biomassa das algas arribadas *in natura* e pré-tratadas com ácido clorídrico como bioadsorventes na remoção do corante azul de metileno como modelo. As isotermas de equilíbrio foram bem ajustadas tanto pelo modelo Freundlich como o de Langmuir com capacidade máxima de adsorção encontrada de 101,33 mg/L e 104,56 mg/L para alga *in natura* e tratada, respectivamente. A análise de FTIR corroborou a presença de grupos funcionais importantes no processo adsorvivo. A remoção de mais de 94% e 96% de corante nos 10 minutos iniciais do processo mostram uma forte interação iônica do adsorvato com os sítios ativos da superfície das algas não tratadas e tratadas, respectivamente. A cinética de adsorção foi bem descrita pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem. A remoção do corante chegou a 98% para a biomassa acidificada e 97% para a biomassa *in natura*. O efeito do pré-tratamento com ácido clorídrico não foi significativo no aspecto do incremento da capacidade de adsorção do bioadsorvente, entretanto eliminou a poluição secundária no processo de adsorção com as algas *in natura*, causada pela lixiviação de compostos orgânicos presente na biomassa sem tratamento. Também foi avaliado a utilização do resíduo proveniente da extração do biopolímero alginato presente nas algas marrom como bioadsorvente para remoção de corante. Este apresentou capacidade máxima de adsorção de 50,49 mg/g pelo modelo isotérmico de Langmuir, justificando que ainda há sítios ativos para a bioadsorção. Assim, potencializa o uso das algas arribadas como bioadsorventes, tanto quanto uma alternativa sustentável como uma maior viabilidade econômica, frente ao reaproveitamento de um rejeito do processo.

Palavras-chave: Algas arribadas, bioadsorção, isotermas, cinética de adsorção, alginato.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DEVELOPMENT OF ADSORVENTS FROM ALGAE ARRIBED FOR
TREATMENT OF EFFLUENTS CONTAINING INDUSTRIAL COLORS

Luiz Henrique Ramos da Silva Filho

Biomaterials are emerging as promising natural adsorbents for the removal of pollutants from industrial effluents. This work aims to investigate the use of the biomass of the algae 'arribadas' in natura and pretreated with hydrochloric acid as bioadsorbent in the removal of the methylene blue dye as a model. The equilibrium isotherms were well adjusted to the original Langmuir model with a maximum adsorption capacity of 101.33 mg / L and 104.56 mg / L for in natura and treated feed, respectively. A FTIR analysis corroborated a presence of important groups in the adsorptive process. The removal of more than 94% and 96% of dyes in the 10 minutes initiates the process of a great ionic interaction of the adsorbate with the active assets of the surface of the untreated and treated algae, respectively. The adsorption kinetics were well planned by the pseudo-first-order and second-order models. The dye removal reached 98% for an acidified biomass and 97% for an in natura biomass. The effect of pre-treatment with hydrochloric acid was not significant in the process of increasing the adsorption capacity of biosorbent, although it was eliminated in the adsorption process as in natura algae by the leaching method of organic compounds present in the biomass without treatment. The use of brown alginate biopolymer extraction methods as bioadsorbent for dye removal was also evaluated. This is already used in the maximum value of 50.49 mg / g isothermal model of Langmuir, justifying, still, there are many resources for a bioadsorption. Thus, potentializing the use of algae arrived as bioadsorbents, in relation to an alternative as one of the greatest economic difficulties, facing the reuse of a rejection process.

Key words: Algae arribadas, bioadsorption, isotherms, adsorption kinetics, alginate.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivos Gerais	3
1.2	Objetivos específicos	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	As algas	4
2.1.1	Principais polissacarídeos presentes nas algas	6
2.1.2	Algas arribadas	9
2.2	Corantes	11
2.2.1	Classificação dos corantes	11
2.2.2	Corante Azul de Metileno	14
2.2.3	Contaminação do efluente por corantes	15
2.2.4	Tratamentos convencionais de efluentes contaminados por corantes	15
2.3	Fundamentos de adsorção	16
2.3.1	Fatores que influenciam o processo de adsorção	17
2.3.2	Isotermas de Adsorção	18
2.3.2.1	Modelo de Isoterma de Langmuir	20
2.3.2.2	Modelo de Isoterma de Freundlich	21
2.3.2.3	Modelo de isoterma BET	21
2.3.3	Modelos de Cinética de Adsorção	22
2.4	Bioadsorção na remoção de corantes de águas residuais	23
2.4.1	Biomassa das algas como bioadsorvente	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	27
3.1	Preparo do material bioadsorvente	27
3.2	Pré-tratamento ácido do bioadsorvente com HCl	27
3.3	Caracterização do bioadsorvente	28
3.3.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	28
3.3.2	Ponto de carga zero (PCZ)	28
3.3.3	Determinação da área superficial específica	28
3.3.4	Determinação do teor de umidade	28
3.4	Preparo da solução do corante Azul de Metileno	29
3.5	Testes de bioadsorção	29

3.5.1	Efeito de dosagem de adsorvente	29
3.5.2	Efeito da concentração inicial da solução de Azul de Metileno	29
3.6	Cinética de adsorção	30
3.7	Equilíbrio de adsorção	30
3.8	Cinética da lixiviação de compostos orgânicos presentes nas algas	31
3.9	Extração do polímero alginato	32
4	RESULTADOS	33
4.1	Caracterização física e química da amostra	33
4.1.1	Teor de Umidade	33
4.1.2	Área Superficial determinada pelo método BET	33
4.1.3	Determinação dos grupos funcionais por espectroscopia de absorção de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	34
4.1.4	Ponto de carga zero	35
4.2	Efeito da Dosagem de adsorvente	36
4.3	Efeito da concentração inicial de corante.	37
4.4	Cinética de adsorção	38
4.5	Isotermas de equilíbrio	41
4.6	Efeito do pré-tratamento da alga com ácido clorídrico	44
4.7	Comparativo entre o resíduo da extração do Alginato e a alga marrom <i>in natura</i>	45
4.7.1	Cinética de adsorção de azul de metileno pelo resíduo da extração de alginato	46
4.7.2	Isotermas de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno pela alga marrom e seu resíduo da extração de alginato	48
5	CONCLUSÕES	50
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rodofíceas, Clorofíceas e Feofíceas	5
Figura 2 - Estrutura geral da carragena	6
Figura 3 - Estrutura molecular do agar	7
Figura 4- Algas arribadas na praia de ponta verde em Maceió.....	10
Figura 5-Estrutura química do corante azul de metileno	14
Figura 6 -Isotermas de Adsorção	19
Figura 7 - Espectro (FTIR) dos bioadsorventes com tratamento ácido e sem tratamento	34
Figura 8 - Ponto de Carga Zero (PCZ) alga sem tratamento e PCZ alga com tratamento)	35
Figura 9 - Efeito da concentração inicial do corante para a biomassa tratada. (Condições: pH 6.0, rotação 180 rpm, massa de bioadsorvente 1g, 60 min, 25°C).....	37
Figura 10 - Efeito da concentração inicial do corante para biomassa <i>in natura</i> . (Condições: pH 6.0, rotação 180 rpm, massa de bioadsorvente 1g, 60 min, 25°C).....	38
Figura 11 - Efeito do tempo de contato a) biomassa tratada com HCl b) biomassa <i>in natura</i> . (Condições: pH 6.0, rotação 180 rpm, C ₀ :100 mg/L, massa de bioadsorvente 1g, 25°C)	39
Figura 12 - Cinética de bioadsorção do azul de metileno com a) biomassa tratada pseudoprimeira ordem b) biomassa tratada pseudosegunda ordem c) biomassa <i>in natura</i> pseudoprimeira ordem d) biomassa <i>in natura</i> pseudosegunda ordem (Condições: pH 6.0, rotação 180 rpm, C ₀ : 100mg/L, massa de bioadsorvente 1g, 25°C).....	40
Figura 13 - Isotermas de equilíbrio a) Biomassa <i>in natura</i> b) Biomassa tratada.....	42
Figura 14 - a) Comportamento cinético da lixiviação da alga <i>in natura</i> b) Comparação da lixiviação da alga <i>in natura</i> (60 min) com a alga pré-tratada HCl (60 min) c) Comparação da lixiviação da alga <i>in natura</i> (5 min) com a alga pré-tratada HCl (60 min)	44
Figura 15- Cinética de adsorção do azul de metileno pelo resíduo de extração de alginato de alga marrom. (Condições: Ph 6.0, rotação 180 rpm, C ₀ : 100 mg/L massa de bioadsorvente 1g, 25°C).	46
Figura 16- Cinética de adsorção da alga marrom <i>in natura</i> . (Condições: pH 6.0, rotação 180 rpm, C ₀ ; 100 mg/L massa de bioadsorvente 1g, 25°C).....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais pigmentos constituintes dessas três classes de algas marinhas.....	4
Tabela 2 - Composição da parede celular das três classes de algas	5
Tabela 3 - Principais características da adsorção física e da adsorção química.....	17
Tabela 4 - Parâmetros dos modelos cinéticos	40
Tabela 5 - Parâmetros dos modelos isotérmicos	43
Tabela 6 – Comportamento da lixiviação dos compostos orgânicos com o tempo	45
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos	47
Tabela 8 - Efeito da concentração para a biomassa do resíduo da extração	48
Tabela 9 - Efeito da concentração para a alga <i>in natura</i>	48
Tabela 10 - Parâmetros dos modelos isotérmicos	48

1 INTRODUÇÃO

Os corantes possuem diversas aplicações e são amplamente utilizados em diversas indústrias como: alimentícia, farmacêutica, de cosméticos, tintas, têxteis entre outros. Em contrapartida estão presentes nos efluentes industriais transformando-se em um grande problema ambiental, pois são compostos orgânicos de estrutura química complexa e de difícil biodegradação (YAGUB *et al.*, 2014). A produção mundial de corantes ultrapassa 700000 toneladas anuais e a maioria desta produção é destinada para a indústria têxtil. Sendo esta a maior responsável pelo lançamento de efluentes contaminados por corantes nos rios (DANESHVAR *et al.*, 2017a) implicando na redução da penetração da luz solar prejudicando a fotossíntese, poluição visual e pode ser agravado devido à toxicidade de muitos corantes. Podem ser carcinogênicos, e mutagênicos, ou seja, nocivos à saúde humana e a outros organismos (YAGUB,2014; DANESHVAR *et al.*, 2012).

Atualmente a legislação vigente no Brasil relacionado ao lançamento de corantes nos corpos de água é regulada pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Apesar de não conter um limite de concentração de corante máxima permitida, a resolução CONAMA nº 357/2005 e 405/2011 expressa que o lançamento de corantes provenientes de fontes antrópicas deve estar virtualmente ausente no corpo receptor, ou seja, não deve provocar alteração da cor do corpo hídrico, portanto é necessário tratar efluente de maneira eficiente antes da sua deposição no meio ambiente.

Vários métodos convencionais são usados para o tratamento de efluentes contaminados por corantes. Os mais comuns são: precipitação química, coagulação, degradação química, biodegradação e separação por membrana. Entretanto, possuem algumas restrições como a produção de lodo, subprodutos tóxicos e a remoção parcial de alguns tipos de corantes. A adsorção com carvão ativado é um método eficaz e bastante utilizado no tratamento de efluentes, entretanto apresenta um alto custo para sua regeneração (SALLEH *et al.*, 2011).

Visto este cenário, a bioadsorção apresenta-se como uma alternativa promissora para o tratamento de efluente, onde ocorre a substituição do carvão ativado comercial por biomateriais. É considerado um método eficaz de descoloração para efluentes contaminados com corantes por utilizar adsorventes naturais, sendo não tóxico, de fácil obtenção, custo baixo, regenerativo, além de serem eficazes na remoção dos corantes em baixas

concentrações, situações em que os outros métodos convencionais são ineficazes (CRINI; BADOT, 2008).

O emprego dos biomateriais no tratamento de efluentes se torna mais relevante quando são provenientes de resíduos agroindustriais ou resíduos naturais acumulados na natureza, pois ambos podem ser prejudiciais ao meio ambiente (DHANKHAR; HOODA, 2011).

Nos últimos anos investigaram-se variados tipos de biomassa como bioadsorventes na remoção de corantes das águas residuais. Tais como: casca amendoim na adsorção do corante preto reativo 5 (TANYILDIZI, 2011); casca do ovo (PODSTAWCZYK *et al.*, 2014); carvão ativado derivado da casca de coco (Aljeboree, Alshirifi e Alkaim, 2017); casca do camarão (DANESHVAR *et al.*, 2017).

As macroalgas marinhas também possuem potencial para a utilização como bioadsorventes, sobretudo devido à composição das suas paredes celulares. Estas consistem em um mosaico de sítios trocadores catiônicos e aniônicos na superfície da parede celular das algas. Os grupos funcionais responsáveis por essa interação são hidroxilas, carboxilas, aminos, sulfatos e fosfatos (DANESHVAR *et al.*, 2017).

As algas são classificadas em classes de acordo com a pigmentação da sua parede celular. Na classe das feofíceas estão as algas marrons, cujos grupos funcionais ativos responsáveis pela bioadsorção destas algas são os carboxílicos presentes no polímero alginato e os sulfatos que estão presentes nos polissacarídeos sulfatados das fucoidanas. Nas algas vermelhas os grupos sulfatados são os sítios ativos presentes nos galactanos (Agar e carragena). Já as algas verdes são compostas principalmente por celulose. Os sítios ativos originam-se das proteínas ligadas aos polissacarídeos em que são formadas glicoproteínas (amina, sulfatos e carboxílicos) (ROMERA *et al.*, 2007).

O foco de estudo desse trabalho serão as algas arribadas para a remoção do corante azul de metileno de solução. Estas algas são encontradas depositadas na areia da praia em determinadas épocas do ano. A causa dessa aparição é explicada pela dinâmica das ondas do mar aliado com a ação dos ventos e correnteza das marés implica no arraste das algas para os bancos de areia das praias durante o período das marés baixas. (SANTOS *et al.*, 2013); (LOURENÇO *et al.*, 2014).

1.1 Objetivos Gerais

Este trabalho teve como objetivo desenvolver um adsorvente de baixo custo obtido a partir de algas arribadas submetidas a tratamento físico-químico para a remoção de corantes de efluentes industriais. Além disso, avaliar capacidade de adsorção das algas antes e após a extração do polímero alginato.

1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar física e quimicamente o bioadsorvente;
- Realizar testes de bioadsorção de azul de metileno (catiônico) com a alga *in natura* e com a alga pré-tratada com HCl;
- Avaliar os efeitos das variáveis de operação do processo de bioadsorção dos corantes, como: tempo de contato, dosagem de adsorvente e concentração inicial do adsorvato;
- Avaliar o efeito do pré-tratamento ácido na alga;
- Realizar a modelagem matemática da cinética e dos dados de equilíbrio de adsorção;
- Extrair o biopolímero alginato e comparar a capacidade de adsorção da alga antes e após a extração.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados conceitos sobre as algas, corantes, fundamentos da adsorção e aplicação das algas como bioadsorventes.

2.1 As algas

As algas marinhas são organismos fotossintéticos bem semelhantes às plantas e se adaptam em diferentes ambientes (VIDOTTI; DO CARMO; ROLLEMBERG, 2004). Apresentam-se de maneira bastante diversificada e possuem papel fundamental para o equilíbrio do ecossistema. Além de realizar fotossíntese, atuam como fonte primária de alimentação (BICUDO; MENEZES, 2010).

Existem diferentes maneiras de classificação das algas, entretanto a mais antiga e a mais usual está relacionada com a coloração da parede celular. Esta é composta por substâncias pigmentadoras responsáveis pela denominação das classes. Como representada na Tabela 1 as três principais classes de algas marinhas (BONEY, 1966).

Tabela 1 - Principais pigmentos constituintes das algas marinhas

Pigmentos	Clorofíceas	Feofíceas	Rodofíceas
Clorofila a	***	***	***
Clorofila b	**	-	-
β-Caroteno	***	***	***
Luteína	***	*	**
Fucoxantina	-	***	-
r-fucoeritina	-	-	***
r-ficocianina	-	-	*

Fonte: Adaptado de Boney (1966)

*** principal pigmento do grupo

** pigmento com menos de 50% do total de pigmentos existentes no grupo

* pigmento que constitui uma porção pequena do total de pigmentos existentes no grupo - ausência de pigmento

Pode-se observar que a clorofila "a" está presente nas três classes. Contudo, o que diferencia a coloração é a presença dos chamados fitopigmentos presentes na parede celular, que são determinantes para a classificação (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

As *clorofíceas* são as algas verdes, devido principalmente à presença da clorofila "b", (KILINÇ *et al.*, 2013). As *rodofíceas* são conhecidas como algas vermelhas. O pigmento responsável por sua coloração é a ficoeritrina (KILINÇ *et al.*, 2013). As *feofíceas* são algas da cor marrom. Sua pigmentação decorre da presença da substância fucoxantina. Na Figura 1 encontram-se as três classes de algas com suas respectivas pigmentações.



Figura 1 - Rodofícea, Clorofícea e Feofícea

Fonte: "Ciências da Natureza: Reino Plantae (Metaphyta) - Algas Pluricelulares," (2018)

A composição da parede celular das algas marinhas também aponta diferenças entre os principais grupos das algas. Na Tabela 2 é possível observar a composição de cada classe de algas (MOREIRA, 2007).

Tabela 2 - Composição da parede celular das três classes de algas

Divisão	Parede celular
Clorofíceas	Celulose, glicosídeos de hidroxiprolina; xilanasemananas;
Feofíceas	Celulose, ácido algínico e mucopolissacarídeos sulfatados (fucoïdan)
Rodofíceas	Celulose, xilanas, polissacarídeos sulfatados (galactanos)

Fonte: Adaptado de Davis (2003)

A parede celular das clorofíceas é formada principalmente por celulose e apresenta uma elevada quantidade de proteínas ligada a polissacarídeos, resultando em glicoproteínas (CECHINEL, 2017).

Nas *rodofíceas* as substâncias predominantes são os polissacarídeos formados por galactanos sulfatados (agar e carragena) (ROMERA *et al.*, 2007).

Já nas *feofíceas*, além da celulose, a parede celular é composta pelo ácido algínico, fucoïdana e polissacarídeos sulfatados (DENG *et al.*, 2009). Esses compostos estão relacionados diretamente com o processo de bioadsorção

2.1.1 Principais polissacarídeos presentes nas algas

No geral, os polissacarídeos extraídos de algas marinhas apresentam várias atividades biológicas com potenciais benefícios para a saúde, e aplicações variadas na indústria de alimentos, farmacêutica, biomédica e biotecnológica. Os principais polissacarídeos encontrados nas algas marinhas são carragenas e agaranas (algas vermelhas), alginatos e fucanas (algas pardas) e ulvan (polissacarídeos sulfatados das algas verdes) (PRAJAPATI *et al.*, 2014) que serão descritos a seguir:

- Carragena:

As carragenas são polissacarídeos presentes na parede celular das algas vermelhas. Sua composição inclui unidades alternadas de galactose modificada. Possuem características importantes, como as propriedades gelificantes, estabilizantes e emulsificantes. Assim, apresentam-se como uma matéria-prima adequada para a aplicação nas indústrias alimentícias (OLASEHINDE *et al.*, 2017), farmacêuticas e medicinais (VLIEGHE *et al.*, 2002). As carragenas são utilizadas também na formação de gel, revestimentos e agentes estabilizantes na indústria de carne e laticíneo (OLASEHINDE *et al.*, 2017).

Na indústria farmacêutica é utilizada como excipientes de comprimidos, na produção de antibióticos tetraciclina e clorotetraciclina, na produção de antibióticos semi-sintéticos entre outras aplicações (CAMPO *et al.*, 2009), além de exercer funções anticoagulantes, atividades imunomoduladoras, antitumorais e anti-HIV (VLIEGHE *et al.*, 2002). Na Figura 2 é mostrada a estrutura molecular da carragena.

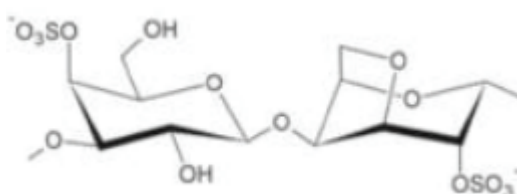


Figura 2 - Estrutura geral da carragena

Fonte: (STADNIK; FREITAS, 2014)

- Ágar

São polissacarídeos de macromoléculas complexas e heterogêneas lineares formadas principalmente de galactoses. Possui característica de formar gel solúvel em água que pode ser extraído da parede celular de algas vermelhas, assemelhando-se estruturalmente e funcionalmente com as carragenas (SASUGA *et al.*, 2017). Ambas são formadas

principalmente por galactoses e diferem-se pela configuração estereoquímica (1→4)- α -L-galactopiranosose unidade b. (FERREIRA, 2015)

Os polissacarídeos do tipo Agar são mundialmente explorados a partir das algas vermelhas, principalmente do gênero *Gracilaria* possuindo características intrínsecas como aditivos para alimentos (CARDOSO, 2017) e efeitos biológicos importantes para fisiologia humana.

Na Figura 3 encontra-se a estrutura molecular do ágar:

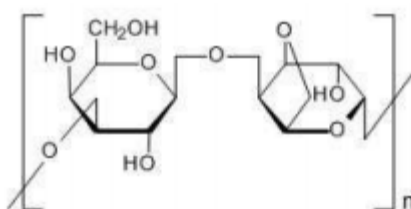


Figura 3 - Estrutura molecular do ágar

Fonte: (HOTTA *et al.*, 2016)

- Ulvan

Ulvan é um dos polissacarídeos sulfatados encontrados na parede celular das algas verdes. É apresentado como uma cadeia polimérica de diferentes resíduos de açúcar, como glicose, ramnose, xilose, ácido glicurônico e idurônico, com ligações α - e β - (1 → 4). Ulvan também possui várias propriedades de interesse biológico, tais como atividades antivirais, antioxidantes, antitumorais, anticoagulantes, anti-hiperlipidêmicas e de fortalecimento do sistema imunológico (ALVES, SOUSA e REIS, 2013). Os polissacarídeos sulfatados extraídos das algas verdes também são potenciais na aplicação da medicina regenerativa (CARDOSO, 2017).

- Fucoidanos

São polissacarídeos sulfatados presentes na parede celular das algas marinhas marrons. Apresentam importantes propriedades biológicas por realizar funções anti-inflamatória (ALSAC *et al.*, 2013), anticoagulante (POMIN *et al.*, 2005), antiangiogênica e antitumoral (CUMASHI *et al.*, 2007). Também possuem aplicações na indústria alimentícia suplementos alimentares. No Japão as algas contendo fucodanos são muito consumidas como alimento.

Na Figura 4 está representada a estrutura molecular do Fucoidano.

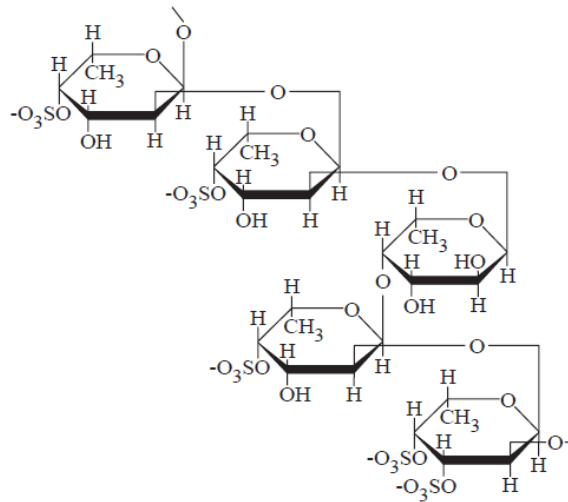


Figura 4- Estrutura molecular do fucoidano

Fonte: (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003)

- Alginatos

São polissacarídeos encontrados na parede celular das algas marrons, composto por ácido β -D-manurónico ligado a (1,4) (M) e pelo ácido α -L-gulurónico (GOMAA *et al.*, 2018). Segundo DAVIS, VOLESKY e MUCCI (2003), o alginato é responsável por 10%-40% do peso das algas marrons.

Apresentam características de serem facilmente modificados em diversos formatos, em forma de microesferas, hidrogéis, espumas e fibras (SUN *et al.*, 2016). Segundo GOMAA *et al.* (2018) devido a sua capacidade de gelificação, biocompatibilidade e biodegradabilidade possuem aplicações em diferentes campos, na indústria alimentícia, farmacêutica e tratamentos biológicos. Entre eles: microencapsulação de medicamentos, estabilização de alimentos, revestimento comestíveis de produtos alimentícios (SUN *et al.*, 2016; LEE; MOONEY, 2012). Na Figura 5 está representada a estrutura química do alginato.

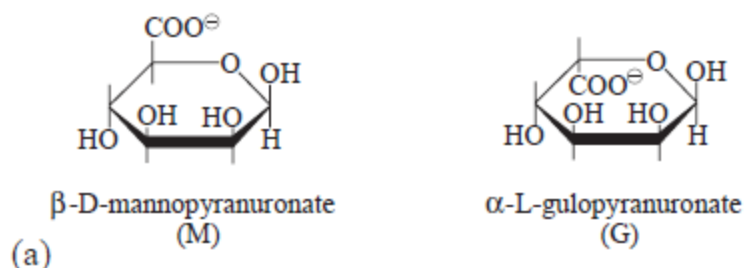


Figura 5 - Estrutura molecular do alginato

Fonte: Davis; Volesky e Mucci (2003)

A fim de maximizar a utilização das algas, o resíduo da extração do polímero também deve ser aproveitado para outros fins. Segundo NISHIKAWA (2017) geralmente esse resíduo é utilizado como ração para animal. No resíduo ainda está remanescente substâncias capazes de capturarem metais, ou seja, atuam como bioadsorventes no processo de bioadsorção de metais tóxicos.

No Brasil, o número de trabalhos sobre a aplicação do alginato vêm crescendo de forma significativa. Muitos autores investigaram a aplicação das algas marrons na remoção de metais pesados de efluentes, como por exemplo os trabalhos elaborados por CARDOSO (2017), ROMERA *et al.* (2007) e HUANG *et al.* (2005).

Além das inúmeras aplicações desses polissacarídeos, estes também são investigados como um dos responsáveis da utilização das algas marrons na bioadsorção (HE e CHEN, 2014). Segundo DAVIS, VOLESKY e MUCCI (2003), as *feofíceas* apresentam elevada bioadsorção, pois o alginato e o fucoídano são formados por compostos como ácidos carboxílicos e ácidos sulfônicos respectivamente, sendo os principais grupos ativos para a bioadsorção.

2.1.2 Algas arribadas

Segundo o IBGE (2018) o Brasil possui um litoral com 7.367 km, banhado a leste pelo oceano Atlântico. O contorno da costa brasileira aumenta para 9.200 km se forem consideradas as saliências e reentrâncias do litoral. Esse extenso litoral é dominado por micro e macroalgas, juntamente com seus compostos bioativos, como: pigmentos, enzimas e os polissacarídeos, ao longo de sua extensão.

As algas que em determinadas épocas do ano são encontradas depositadas na areia da praia, são denominadas algas arribadas. A dinâmica das ondas do mar aliado com a ação dos ventos e correnteza das marés implica no arraste das algas para os bancos de areia das praias durante o período das marés baixas (SANTOS *et al.*, 2013); (LOURENÇO *et al.*, 2014).

O comportamento das marés é um fenômeno da natureza, assim não há uma seleção das classes das algas a serem depositadas na areia no período de arribação. Logo as algas arribadas podem chegar à areia das praias de forma misturada, com possibilidade de gênero e classes diferentes. SANTOS *et al.* (2013) mostram a diversidade das algas arribadas, onde investigaram a análise quali-quantitativa das presentes do norte da Bahia. A coleta ocorreu em cinco praias, sendo encontradas 68 táxons de *rodofíceas* (algas vermelhas), 28 de *feofíceas* (algas marrons) e 27 (algas verdes), ratificando a heterogeneidade das algas arribadas. Na Figura 4 é possível observar como as algas ficam dispostas na areia da praia.



Figura 4- Algas arribadas na praia de ponta verde em Maceió

Fonte: Lourenço *et al.* (2014)

As algas arribadas utilizadas neste trabalho são encontradas na praia de ponta verde, localizada na cidade de Maceió - AL. As algas presentes nesta imagem são das classes *feofíceas* (algas marrom) misturada com as *clorofíceas* (algas verdes). Estas são algas heterogêneas e não estão no seu habitat natural.

Apesar da grande quantidade das algas arribadas no litoral brasileiro e do enorme potencial industrial/comercial que possuem, a utilização destas é pouco explorada no Brasil. Em alguns municípios é comum o seu soterramento ou a incineração pelas prefeituras locais principalmente pelo seu odor desagradável, que é provocado pela decomposição orgânica, impactando negativamente no turismo e comércio das praias (ARAÚJO, 2016; LOURENÇO *et al.*, 2014).

Nos últimos anos alguns trabalhos no Brasil relatam a aplicação das algas arribadas na agricultura. SACRAMENTO, SEIDLER e YOSHIE YOSHIMURA (2012) utilizaram as algas arribadas como fertilizantes do solo. LOURENÇO *et al.* (2014) visaram o aproveitamento dessas algas como adubo para o plantio da conhecida Moringa. ARAÚJO (2016) avaliou a produção de compostos a partir de algas arribadas como alternativa para adubação de hortaliças.

A aplicação industrial das algas no Brasil ainda é discreta. São encontradas somente duas indústrias de grande porte que utilizam o processamento das algas para a produção dos polissacarídeos Agar e carragena. Uma localiza-se em Mogi das Cruzes (SP) que é o

Laboratório Griffith e a outra é a Agargel situada em João Pessoa (PB) (CARVALHO FILHO, 2014). Devido a suas características, esses polissacarídeos apresentam aplicações bastante diversificadas na indústria alimentícia, farmacêutica e em cosméticos (RINAUDO, 2008; PRAJAPATI *et al.*, 2014).

A empresa AgarGel utiliza como matéria prima para a produção do ágar as algas vermelhas, sendo da espécie *Gracilária*, a *Gelidium* e a *Pterocladia*. As algas são, em geral coletadas manualmente por pescadores das comunidades na areia ou em zonas de baixa profundidade e maré baixa ou pode ser por mergulho por meio do uso de equipamentos adequados. Depois da coleta, as algas são expostas ao sol para secagem até alcançarem um nível de umidade ideal para processamento (“Agargel,” 2018).

As algas arribadas possuem vantagens na sua utilização por serem recursos biológicos, renováveis e apresentarem-se em abundância na natureza, onde há a transformação de um resíduo natural em um adsorvente de baixo custo para tratar efluentes.

2.2 Corantes

Os corantes são compostos químicos que podem tingir a superfícies ou tecidos. Grande parte dos corantes apresenta uma estrutura química complexa de moléculas orgânicas. Corantes sintéticos são amplamente utilizados em diversos seguimentos industriais, como na indústria de alimentos, farmacêutica, e principalmente na indústria têxtil.

2.2.1 Classificação dos corantes

Os corantes são classificados principalmente de duas maneiras: a primeira é de acordo com sua aplicação, e a segunda em relação à estrutura química do corante. A classificação de acordo com a estrutura química é dada pelo grupo cromóforo, ou seja, o grupo funcional responsável pela coloração propriamente dita do corante. Os principais grupos são: azo, carbonila, ftalocianina, enxofre, etileno, nitro e nitroso (POPLI; PATEL, 2015). Essa classificação pode ser observada na Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação de corantes de acordo com a estrutura química

Classe	Cromosfera
Corantes Azo	
Corantes de antraquinona	
Corantes indigóides	
Corantes nitrosos	
Corantes nitro	
Tinturas de triacrilmetano	

Fonte: Adaptado de YAGUB et al. (2014)

A classificação referente ao método que o corante é aplicado tem-se: Corantes ácidos, de mordente, metalizados, diretos, reativos, de cuba, dispersos e básicos (POPLI; PATEL, 2015).

A Tabela 3 mostra os corantes típicos utilizados nas operações de tingimento têxtil e o modo de aplicação.

Tabela 3 - Classificação de corantes com base no método de aplicação

Classe	Substrato	Método de aplicação	Tipos químicos
Ácido	Lã, nylon, seda, tintas, couro e papel	De modo geral, a partir do neutro para o ácido.	Antraquinona, xanteno, azo (incluindo nitroso, pré-selado), nitro e trifenilmetano.
Básico	Tintas, papel, poliacrilonitrilo, nylon tratado e poliéster	Aplicado a partir de banhos de corantes ácidos	Hemicianina, azo, cianina, diazahemicianina, azinildifenilmetano, xanteno, triarilmetano, acridina, antraquinona e oxazina.
Direto	Nylon, rayon, papel,	Aplicado a partir de banho	Ftalocianina, azo, oxazina e

	couro e algodão	neutro ou um pouco alcalino contendo eletrólito adicional.	estilbeno.
Disperso	Poliamida, poliéster acrílico, acetato e plásticos	Dispersões aquosas finas frequentemente aplicadas por métodos de transporte de alta temperatura / pressão ou baixa temperatura; corante pode ser acolchoado em tecido e termofixo.	Benzodifuranona, azo, antraquinona, nitro e estirilo.
Reativo	Lã, algodão, seda e nylon	O sítio reativo no corante reage com o grupo funcional na fibra para ligar o corante covalentemente sob influência do calor e do pH.	Antraquinona, formazan, ftalocianina, azo, oxazina e básica.
Enxofre	Rayon e algodão	Substrato aromático obtido com sulfureto de sódio e reoxidado em produtos insolúveis que contenham enxofre nas fibras.	Estruturas indeterminadas.
Cuba	Lã e algodão	Corantes insolúveis em água solubilizados por adição de sulfito de hidrogênio e sódio, depois esgotados em reoxidação e fibra.	Indigoides e antraquinona.

Fonte: Adaptado de Yagub *et al.* (2014)

Os corantes podem ser subclassificados em grupos aniônicos e catiônicos. Os corantes catiônicos são os corantes básicos, enquanto os corantes aniônicos incluem os corantes ácidos, diretos e os reativos (NEEDLES, 1986). Os corantes aniônicos apresentam como características um íon negativo.

Segundo NEEDLES (1986), os corantes aniônicos contêm sais sódicos dos grupos funcionais sulfônicos e ácido carboxílico, que são responsáveis pela solubilidade em água. Apresentam como características um íon negativo.

Abaixo encontram-se as características dos corantes presentes neste grupo:

Corante ácido: Possuem uma grande e volumosa estrutura molecular que contém um ou mais grupos funcionais sulfônicos ou ácidos carboxílicos. A fixação desse corante à fibras e dá em solução ácida, devido à fibra produzir cargas positivas nesse meio. Assim a solução ácida é responsável pela fixação do corante na fibra. Somente as fibras que desenvolvem cargas positivas na presença de solução ácida, podem ser tingidas por corante ácido.

Corantes diretos: Apresentam uma estrutura longa e estreita o que facilita a penetração do corante nas fibras. Por esta razão é considerado uma classe de corantes especial por penetrar rapidamente nas fibras celulósicas. Geralmente um ou mais grupos azo estão presentes na molécula do corante. Em relação ao processo de fixação á fibra, não é necessário o desenvolvimento de cargas como ocorre na fixação do corante ácido. Comumente soluções básicas são utilizadas para apenas gerarem maiores estabilidade e intumescimento das fibras.

Corantes reativos: Geralmente apresentam a estrutura básica de um corante ácido, direto com adição de um grupo reativo capaz de formar ligações covalentes com a fibra. A fibra deve apresentar uma reatividade razoável em relação ao grupo reativo do corante para que haja tingimento, limitando a variedade de fibras. Os principais corantes reativos apresentam o grupo azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos.

Os corantes que contém grupos funcionais catiônicos apresentam brilho e alta intensidade, entretanto seu tingimento na maioria das vezes é fraco. Os corantes que pertencem a este grupo são os corantes básicos. Apresentam uma carga positiva em sua molécula

Corantes básicos ou catiônicos: são sais catiônicos derivados de aminas. Apresentam carga positiva em sua molécula. Os cátions dos corantes básicos migram para as cargas negativas contidas nas fibras.

2.2.2 Corante Azul de Metileno

O corante Azul de Metileno é bastante utilizado nas pesquisas científicas. O corante azul de metileno é catiônico, portanto possui uma carga positiva em sua molécula, como pode ser observado na Figura 5:

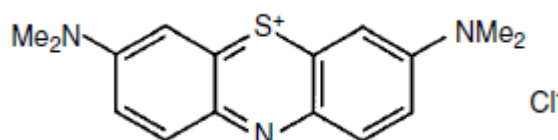


Figura 5-Estrutura química do corante azul de metileno

Fonte: RUBIN *et al.* (2005)

Devido à sua forte adsorção em suportes sólidos, o azul de metileno muitas vezes é utilizado como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas. Muitos métodos físicos e químicos são empregados para o tratamento de efluentes contendo corantes, tais como, adsorção, eletroquímica,

precipitação, filtração, ozonização entre outros, sendo, no entanto, a adsorção o processo de tratamento mais utilizado. (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013)

2.2.3 Contaminação do efluente por corantes

A poluição da água por corantes sintéticos também é um grave problema ambiental, sobretudo devido a grande produção mundial e a sua vasta aplicação. A produção mundial de corantes supera 700.000 toneladas anualmente (POPLI; PATEL, 2015).

Estima-se que são descartados em torno de 280.000 toneladas por ano de corantes na água. O setor têxtil é o principal responsável pela contaminação dos efluentes (DILARRI *et al.*, 2016). O processo de tingimento é dividido em três etapas principais: montagem, fixação e tratamento final. O agravante desse processo consiste na operação final de cada etapa, onde ocorre uma lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas anteriores. Durante a produção e consumo, em média 10% destes corantes são descartados em efluentes, causando diversos problemas ambientais (GHAZI MOKRI *et al.*, 2015). Cerca de dois terços do mercado de corantes é voltado para a indústria têxtil (SAFARIKOVA *et al.*, 2005).

Quando o efluente contaminado é lançado no ambiente aquático, ocorre a redução da quantidade de oxigênio dissolvido implicando em danos ao meio ambiente. Os corantes na superfície da água bloqueiam a penetração da luz solar nas regiões mais profundas prejudicando a fotossíntese o que implica na perda da qualidade da água afetando negativamente a flora e a fauna aquáticas (ZAHARIA *et al.*, 2009). Segundo YAGUB *et al.* (2014) os corantes descartados de maneira incorreta no ambiente podem causar também complicações para saúde humana. Além de prejudicar as vias respiratórias, podem ser cancerígenos. A legislação brasileira não apresenta um limite de concentração máxima de corantes nos corpos de água, entretanto a CONAMA N° 357 de março de 2005 que foi alterada pela Resolução CONAMA n° 430/2011 ressalta que nos recursos hídricos devem permanecer virtualmente ausentes da presença de corantes provenientes de fontes antrópicas.

2.2.4 Tratamentos convencionais de efluentes contaminados por corantes

Devido à sua característica, os corantes são facilmente detectáveis a olho nu, ou seja, visíveis em concentrações bem diluídas, e em alguns casos até abaixo de 1mg/L, justificando a legislação ambiental vigente, onde pequenas concentrações de corantes nos rios são suficientes para a contaminação dos mesmos causando uma mudança brusca de coloração dos rios (GUARATINI; VALNICE; ZANONI, 2000).

Existem muitos métodos de tratamento de efluentes contaminado por corantes. A remoção pode ocorrer através de separação física, processos químicos ou degradação biológica. Alguns importantes e convencionais são: oxidação, tratamento biológico, precipitação química, separação por membrana, coagulação e floculação. Cada método tem suas vantagens e desvantagens (AHMAD *et al.*, 2015).

Algumas limitações na aplicação dos métodos estão relacionadas ao custo inicial de operação, ao uso de produtos químicos, geração de subprodutos tóxicos, além do acúmulo de lodo de difícil descarte. A adsorção com carvão ativado é visto como um método eficiente no tratamento de efluentes contaminados por corante. O princípio do método consiste na transferência do contaminante da solução para a fase sólida, sendo um processo de fácil operação, não geram lodo ou subprodutos tóxicos após o tratamento e é bem eficiente para diversos tipos de corantes (SALLEH *et al.*, 2011). O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado e bastante eficiente na remoção de poluentes de águas residuais, entretanto há problemas em relação ao custo e a dificuldade de regeneração para uma reutilização (ROBINSON *et al.*, 2001). Caso a regeneração do carvão ativado fosse mais viável, o processo de adsorção seria ainda mais eficiente no tratamento de efluentes.

2.3 Fundamentos de adsorção

A adsorção tem sido objeto de interesse dos cientistas desde o início do século XX, apresentando grande significância tecnológica e biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental, tornando-se uma ferramenta bastante usual em diversos setores (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

De acordo com FONSECA E MACIEL FILHO (2011), adsorção pode ser definida como um processo de separação em que determinados componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente por meio de mecanismos de ligações que podem ser de natureza física ou química. As partículas adsorventes são mantidas em uma base fixa enquanto o fluido passa continuamente por esta base, até que o sólido esteja saturado e se perca eficiência na separação que se deseja. Daí, o fluxo é desviado para outra base até que o adsorvente saturado seja regenerado ou substituído. Segundo RUTHVEN (1984), embora estes mecanismos, adsorção física e adsorção química, sejam conceitualmente distintos, existem vários casos intermediários que não é possível categorizar de forma inequívoca. As características gerais que diferem os dois processos são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Principais características da adsorção física e da adsorção química

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Baixa especificidade	Altamente específico
Adsorção em monocamadas ou em multicamadas	Adsorção somente em monocamadas
Sem dissociação da espécie adsorvida;	Possibilidade de dissociação da espécie adsorvida
Significativa apenas a temperaturas relativamente baixas	Possível a uma grande faixa de temperatura
Rápida e Reversível.	Pode ser lenta e irreversível.

Fonte: adaptado de Ruthven (1984)

De acordo com FOUST *et al.* (1982) a adsorção física ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície do sólido são maiores que as forças atrativas entre as moléculas o próprio fluido, diferentemente da adsorção química que só ocorre se houver interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente. RUTHVEN (1984) afirma que a maioria dos processos de separação baseados na adsorção ocorre por meio da adsorção física.

2.3.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção

Existem muitos fatores que afetam a adsorção de corantes, como o pH da solução, a temperatura e a concentração inicial do corante. Assim, os efeitos desses parâmetros devem ser levados em consideração. Os efeitos são causados por alguns fatores específicos. YAGUB *et al.* (2014) listam e explicam os principais fatores:

- Efeito do pH da solução:

O pH da solução está diretamente relacionado com a adsorção, onde afeta a carga de superfície do adsorvente e o grau de ionização do adsorbato, é um dos fatores mais importantes que afetam a capacidade do adsorvente no tratamento de efluentes. A eficiência da adsorção depende do pH da solução, uma vez que a variação no pH leva à variação no grau de ionização da molécula adsorvente e às propriedades superficiais do adsorvente. Em concordância, NASCIMENTO *et al.* (2014) estabelecem que a intensidade desse efeito pode

ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície.

- Efeito da concentração inicial do corante:

A quantidade de adsorção para a remoção do corante é altamente dependente da concentração inicial do corante. O efeito da concentração inicial depende da relação imediata entre a concentração do corante e os locais disponíveis em uma superfície adsorvente. Em geral, a percentagem de remoção de corante diminui com um aumento na sua concentração inicial, o que ocorre devido à saturação dos locais de adsorção na superfície adsorvente. Por outro lado, o aumento na concentração inicial do corante causará um aumento na capacidade do adsorvente e isto pode ser devido à alta força motriz para a transferência de massa em uma alta concentração inicial de corante.

- Efeito da temperatura:

O efeito da temperatura é outro parâmetro significativo do processo físico-químico, porque a temperatura alterará a capacidade de adsorção do adsorvente. Se a quantidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura, a adsorção é um processo endotérmico, que ocorre devido ao aumento da mobilidade das moléculas de corante e um aumento no número de locais ativos para a adsorção com o aumento da temperatura. Já quando há diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura, indica-se que a adsorção é um processo exotérmico, que ocorre devido ao aumento da temperatura diminuindo as forças de adsorção entre as espécies de corante e os sítios ativos na superfície adsorvente como resultado da diminuição da quantidade de adsorção.

- Efeito da quantidade de adsorvente:

Este parâmetro é muito importante no processo adsorativo, pois está diretamente relacionado aos sítios ativos e a capacidade de adsorção. Segundo ESMAELI *et al.* (2013), o efeito da dosagem de adsorvente proporciona a análise da capacidade de adsorção de corante a ser adsorvido com uma menor quantidade de adsorvente. Fator importante do ponto de vista econômico.

2.3.2 *Isotermas de Adsorção*

A isoterma de adsorção consiste na relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas de adsorvente a uma determinada temperatura. Para o caso de gases geralmente a concentração é dada como fração molar ou como pressão parcial. A concentração de adsorvato sobre o sólido é dada como a massa adsorvida por unidade de massa de adsorvente original. Na maior parte dos casos a isoterma para um recobrimento

suficientemente baixo, se reduz a uma forma linear, a qual se denomina região da lei de Henry (RUTHVEN, 1984).

De acordo com NASCIMENTO *et al.* (2014), o equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito para obtenção de informações relevantes para análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de adsorvente entra em contato com um determinado volume de um líquido contendo um soluto (adsorvato), a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Assim, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nessa etapa pode-se afirmar que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q) é determinada, para operação em batelada em recipiente contendo um volume V de solução, de acordo com a equação (1).

$$q = \frac{(c_0 - c_e)}{m} V \quad (1)$$

Em que V é o volume de solução (L); m é a massa (em g); C_o e C_e (mg/L) são as concentrações antes e no equilíbrio, respectivamente.

Em confirmação, TEIXEIRA, COUTINHO e GOMES (2001) estabelecem que a isoterma de adsorção é uma relação de equilíbrio fundamental para entender a capacidade de um material sólido adsorver determinado componente de uma fase fluida. O formato da isoterma pode assumir várias formas, porém são variações de 6 tipos principais, ilustradas na Figura 6. Estas são em função do tipo de porosidade do sólido.

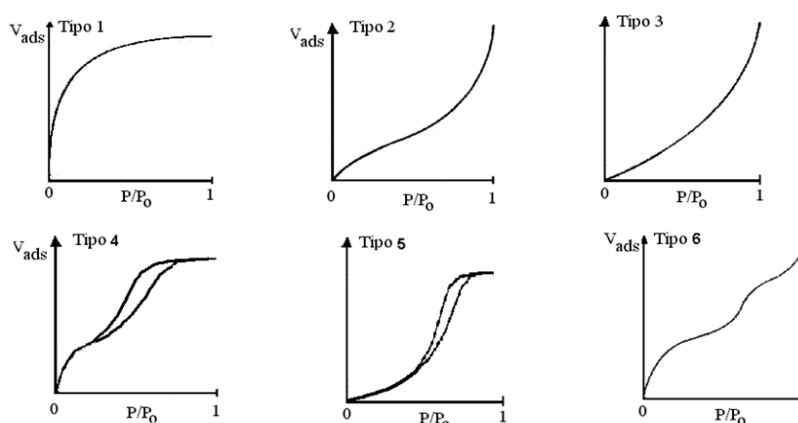


Figura 6 -Isotermas de Adsorção

Fonte: Adaptado de (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001)

As isotermas mais comuns são os tipos 1, 2 e 4. A do tipo 1 é característica de sólidos com microporosidade cujos tamanhos dos poros não são muito maiores que o diâmetro molecular do adsorvato. Além disso, o limite de adsorção está determinado pelo volume acessível de microporos. As isotermas do tipo 2 e 4 são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As do tipo 2 não apresentam um limite de saturação. As do tipo 3 e 5 são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001)

Além disso, as isotermas do tipo 3 mostram um aumento constante da capacidade de adsorção com o aumento da pressão relativa. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo 6 é obtida por meio da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns. (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001)

Muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais. Dentre essas, pode-se citar as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich. Dentre as mais utilizadas, encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich. Estas são mais utilizadas pelo fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais. Além disso, a apresentação de dois parâmetros torna mais fácil a sua utilização. As equações são descritas a seguir.

2.3.2.1 Modelo de Isoterma de Langmuir

Este é um dos modelos mais simples e utilizados como isotermas de adsorção, segundo Ruthven (1984) apresenta as seguintes hipóteses e características:

- A superfície do sólido é constituída por um número finito de sítios de adsorção nos quais os adsorvatos são adsorvidos;
- Cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula;
- Todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva
- Não há interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos

A equação abaixo descreve o modelo da isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{\max} K C_e}{1 + K C_e} \quad (2)$$

Onde, q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g); q_{\max} é a quantidade máxima do adsorvato por unidade de massa de adsorvente (mg/g); C_e é a concentração quando a adsorção entra em equilíbrio (mg/L) e k é a constante de equilíbrio de Langmuir (L/mg) que representa a taxa de adsorção pela taxa de dessorção.

2.3.2.2 Modelo de Isoterma de Freundlich

O modelo da isoterma de adsorção proposto por Freundlich é uma equação de natureza empírica. Relaciona a quantidade do material adsorvido e a concentração do mesmo na solução. Esse modelo é bem ajustado para sistemas não ideais, superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Representada pela equação:

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

Onde K_f é a constante da Isoterma de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$), n é a constante que representa a intensidade da adsorção. Ao analisar este parâmetro, normalmente para uma adsorção favorável o valor de n tende entre 1 e 10 unidades. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), a interação entre o adsorvato e o adsorvente será mais forte.

2.3.2.3 Modelo de isoterma BET

O modelo da isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET) uma extensão do modelo de Langmuir. A adsorção ocorre em camadas sobrepostas, mas pode continuar a formar multicamadas sobre a superfície do adsorvente. É muito aplicado na determinação da distribuição de poros, tamanho de poros e a área superficial dos adsorventes através da determinação do volume de gás (geralmente nitrogênio) adsorvido fisicamente na superfície da amostra. O modelo obedece à equação abaixo:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad e \quad C = \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (4)$$

Onde,

P: pressão do gás (ou concentração da fase fluida);

P_0 : pressão de saturação do gás;

V : volume de gás adsorvido a uma pressão P ;

V_m : volume de gás necessário para formar a monocamada ($\theta = V/V_m$);

ΔH : entalpia de adsorção.

C : Constante do BET que depende do sistema sólido-gás considerado.

2.3.3 Modelos de Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção representa a taxa de remoção do adsorvato do efluente em relação ao tempo. Os modelos de cinética auxiliam em como as taxas de adsorção dependem da concentração do adsorvato em solução e como essas taxas são afetadas pela capacidade de adsorção e pelas características do adsorvente. Segundo YAGUB (2014) os principais modelos cinéticos para adsorção de corantes aniônicos e catiônicos são o Modelo de Pseudo Primeira Ordem e o Modelo de Pseudo Segunda Ordem.

Modelo de Pseudo Primeira Ordem:

A expressão de LAGERGREN (1898) do Modelo de Pseudo Primeira Ordem é definida como apresentada na equação abaixo.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

Integrando com as condições de contorno seguintes: $t = 0, q = 0$, e $t = t, q_t = q_t$, obtém-se a expressão linearizada, abaixo:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

Modelo de Pseudo Segunda Ordem

A expressão do Modelo de Pseudo Segunda Ordem é definida como apresentado na Equação (7)

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

Integrando e aplicando as condições de contorno: $t = 0, q_t = 0$, e $t = t, q_t = q_t$, obtém-se a expressão apresentada na Equação (8):

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (8)$$

Que pode ser linearizada e, então, apresentada conforme a Equação (9):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (9)$$

Plotando-se os dados como t/q versus t , o perfil apresentado deve ser linear.

2.4 Bioadsorção na remoção de corantes de águas residuais

A bioadsorção é um método promissor frente aos tratamentos convencionais de águas residuais contaminadas por corante. O mecanismo do processo é o mesmo da adsorção, consiste na remoção de substâncias da fase líquida através de um material sólido (adsorvente). Entretanto, diferentemente do processo de adsorção convencional, o material adsorvente é sempre derivado de um material biológico (GADD, 2009).

Qualquer biomaterial que tenha afinidade com o poluente será um potencial bioadsorvente, em geral possuem substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose, proteínas, pectina e biopolímeros que possuem sítios ativos capazes de promoverem a adsorção (VALDMAN *et al.*, 2001), porém o emprego dos materiais naturais é ainda mais relevante caso sejam utilizados resíduos agroindustriais, ou resíduos naturais, principalmente os abundantes na natureza que quando acumulados possam se tornar um problema ambiental (DHANKHAR; HOODA, 2011).

Bioadsorção é considerado um método eficaz de descoloração para efluentes contaminados com corantes por utilizar adsorventes naturais, sendo não tóxico, de fácil obtenção, custo baixo, regenerativo, além de serem eficazes na remoção dos corantes em baixas concentrações, situações em que os outros métodos convencionais são ineficazes (CRINI; BADOT, 2008).

A busca por alternativas viáveis e eficazes de tratamento de águas residuais elevaram o número de investigações nos últimos anos para utilização de uma gama de adsorventes naturais. TANYILDIZI (2011) investigou o uso de casca amendoim na adsorção do corante preto reativo 5. PODSTAWCZYK *et al.* (2014) investigaram a casca do ovo como adsorvente

natural para a remoção do corante verde malaquita, ALJEBOREE, ALSHIRIFI e ALKAIM (2017) utilizaram carvão ativado derivado da casca de coco como bioadsorvente para remoção de corantes têxteis. Já DANESHVAR *et al.* (2017) investigaram o uso da casca do camarão para remoção do corante ácido azul 25.

2.4.1 Biomassa das algas como bioadsorvente

Inicialmente as algas foram investigadas para o tratamento de efluentes contaminados por poluentes inorgânicos. As primeiras pesquisas investigaram a aplicação das algas marrons como bioadsorventes para a remoção de metais pesados de soluções aquosas. Como resultados verificaram-se que essas algas apresentam propriedades favoráveis (sítios ativos) à bioadsorção (VOLESKY; HOLAN, 1995).

As outras classes de algas também se mostraram eficientes na remoção de metais pesados de águas residuais. ROMERA *et al.* (2007) compararam as três classes de algas na remoção de metais pesados, e concluíram que os três tipos de algas obtiveram boas capacidades de adsorção. Ratificando a importância da presença dos grupos funcionais na composição da parede celular de cada classe de alga, pois são provenientes de substâncias quimicamente diferentes. Nas algas marrons os grupos funcionais ativos responsáveis pela bioadsorção são os carboxílicos presentes no polímero alginato e os sulfatos presentes nos polissacarídeos sulfatados das fucoidanas. Nas algas vermelhas os grupos sulfatados são os sítios ativos presentes nos galactanos (Agar e carragena). Já as algas verdes são compostas principalmente por celulose, e os sítios ativos originam-se das proteínas ligadas aos polissacarídeos em que são formadas glicoproteínas (amina, sulfatos e carboxílicos) (ROMERA *et al.*, 2007).

DENG *et al.* (2009) investigaram a utilização das algas verdes na remoção de cromo. Já as algas vermelhas foram aplicadas como bioadsorventes na remoção de metais por LI, HELMREICH e HORN (2011). Os testes realizados utilizando algas como bioadsorventes apontaram a presença de importantes grupos funcionais responsáveis pela captura dos metais como: carboxilas, hidroxilas, sulfatos, fosfatos e aminas (HE e CHEN, 2014).

Devido a essas características, esses grupos funcionais presentes na superfície celular das algas consistem num mosaico de sítios trocadores catiônicos e aniônicos (DANESHVAR, 2012) Logo despertaram também o interesse na utilização destas para tratamento de efluentes contendo corantes. RUBIN *et al.* (2005) trabalharam na remoção do corante azul de metileno com algas marrons.

VILAR, BOTELHO E BOAVENTURA (2007), investigaram a remoção do azul de metileno aplicando algas vermelhas como bioadsorventes. ARAVINDHAN, RAO e NAIR (2007) investigaram a remoção do corante amarelo de uma solução aquosa utilizando algas verdes. SHAO *et al.* (2017) também utilizaram o azul de metileno com adsorvato e estudaram algas marrons como bioadsorvente. Durante o processo de bioadsorção pode ocorrer a dissolução de compostos orgânicos na solução. De acordo com HUANG *et al.* (2005) algas apresentam uma grande quantidade de substâncias orgânicas, como carboidratos, proteínas, lipídios e pigmentos. A lixiviação orgânica do bioadsorvente pode levar a uma poluição secundária, logo para evitá-la é necessário modificar a alga *in natura* antes do início do processo de bioadsorção (pré-tratamento), entretanto sem prejudicar a capacidade de adsorção HUANG *et al.* (2005).

As duas principais opções de modificação da alga são: o encapsulamento e a modificação da sua superfície. O primeiro consiste na utilização de suporte para encapsular a alga, geralmente esse material é polimérico. Apesar de evitar a lixiviação, a transferência de massa é prejudicada. A modificação da superfície pode ser feita com ácidos, bases, sais entre outros (HE; CHEN, 2014).

DANESCHAVAR *et al.* (2017), relatam que nem sempre o tratamento químico beneficia a eficiência do processo. Ao investigar a utilização de métodos de pré-tratamento para os três tipos de algas verificaram que o pré-tratamento com solvente orgânico aumentou a eficiência da bioadsorção da alga vermelha, entretanto não houve efeito significativo sobre o desempenho das algas verdes e marrons com a utilização dos solventes orgânicos isso-octano e acetona. Em função das diferentes composições da parede celular de cada classe dessas algas.

Alguns autores investigaram a bioadsorção de corantes utilizando algas como bioadsorvente, RUBIN *et al.*(2005) investigaram a adsorção do azul de metileno utilizando a alga marrom *Sargassum muticum*, considerada invasiva no habitat marinho da Europa. Por esta razão sendo um material ideal para ser utilizado como bioadsorvente. Realizou-se diferentes pré-tratamentos para a modificação química da biomassa, entre eles protonação com ácido clorídrico (HCl) e reticulação química com cloreto de cálcio (CaCl₂) e formaldeído (H₂CO) foram testadas para melhorar a sua estabilidade, bem como verificar a capacidade de adsorção dos adsorventes com pré-tratamento. O modelo das isotermas de adsorção se comporta de maneira diferente para cada tipo de pré-tratamento. O modelo de Langmuir foi o melhor ajustado aos tratamentos com HCl e CaCl₂, já o tratamento com H₂CO o modelo de

Freundlich. A área superficial encontrada utilizando o método BET foi de $2,86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Obteve remoção do azul de metileno superior a 90%. O autor não trabalhou com a alga *in natura*.

ARAVINDHAN, RAO e NAIR (2007) investigaram a remoção de corante básico amarelo a partir de solução aquosa por adsorção através da alga verde *Caulerpa scapelliformis*. A cinética de sorção seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. O modelo da isoterma de Freundlich foi o que melhor se ajustou ao processo. A capacidade máxima adsorção foi de 27mg de corante por grama de biomassa da alga marinha.

VILAR, BOTELHO e BOAVENTURA (2007) investigaram o uso do resíduo industrial do processo de extração de agar das algas vermelhas, a própria alga vermelha e um compósito do resíduo de algas com poliacrilonitrila (PAN) como bioadsorvente para remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas. O resíduo da extração do agar contém 35% de algas vermelhas *Gelidium* sem ágar e 65% de terra diatomácea, composto predominantemente por sílica utilizado como auxiliar de filtração no processo de extração. 75% do compósito era formado pelo resíduo da alga. A área superficial encontrada pelo método BET da alga, do resíduo da alga e do compósito foram respectivamente $0,23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $1,37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $13,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. As isotermas de equilíbrio foram bem descritas pela equação de Langmuir, onde a capacidade máxima de adsorção obtido foi 171, 104 e 74 mg g^{-1} para as algas, resíduos das algas e para o material compósito respectivamente, observando a maior capacidade na alga *in natura*. Os três adsorventes obtiveram bons resultados na remoção do corante.

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados neste trabalho. Constarão os procedimentos dos ensaios do processo de bioadsorção de corantes através de bioadsorventes obtidos da biomassa das algas arribadas, bem como a caracterização do bioadsorvente para avaliação do processo e modelagem matemática da cinética e dos dados de equilíbrio. Estes estudos experimentais foram realizados nos laboratórios do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), situado no campus Aracaju-Farolândia da Universidade Tiradentes.

3.1 Preparo do material bioadsorvente

A matéria-prima utilizada nos testes de adsorção (algas arribadas) foram coletadas manualmente na praia Ponta Verde, (9° 39' 51,48'' S; 35° 41' 43,44'' W) localizada na cidade de Maceió, no estado de Alagoas. No laboratório, as algas receberam uma lavagem prévia com água corrente para remoção da areia, restos de conchas e detritos em geral. As algas foram secas na estufa por um período de 24h a temperatura de 60 °C. Posteriormente, o material foi triturado no moinho de facas e peneirado pelo método usual de peneiramento, utilizando peneiras padronizadas na escala mesh (18; 25; 30; 40 e 50). Foram agrupadas em ordem decrescente de baixo para cima, sendo utilizados na faixa de diâmetro 0,25-0,707 milímetros e, por fim, armazenado ao abrigo da luz. A proporção das classes das algas coletadas foi de aproximadamente 65% marrom e 35% verde.

3.2 Pré-tratamento ácido do bioadsorvente com HCl

5g do bioadsorvente foram protonados com a adição de 500 mL da solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ sob agitação até a estabilização do pH a 5. Em seguida a biomassa foi lavada com água destilada e seca na estufa a temperatura de 60 °C durante 24h (CHEN; YANG, 2005). Essa etapa foi realizada com intuito de aumentar a capacidade de adsorção do bioadsorvente e evitar a lixiviação da matéria orgânica no decorrer do processo de bioadsorção.

3.3 Caracterização do bioadsorvente

Estes ensaios foram realizados em duplicatas.

3.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para obter informações sobre os grupos funcionais presentes no bioadsorvente, utilizou-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Utilizou-se o equipamento Cary 630 (Agilent Technologies). Os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 600 a 4000 cm^{-1} .

3.3.2 Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero consiste na determinação do pH em que o somatório das cargas superficiais presentes no bioadsorvente resulta em zero. Foi utilizada a metodologia descrita por HAO *et al.* (2004). Para a realização do ensaio utilizou-se 0,4g do bioadsorvente, adicionado a 40 mL de solução aquosa de Cloreto de Potássio (KCl) 0,5 mol.L^{-1} . As soluções ajustadas com pH de 2 a 9 foram colocadas sob agitação constante (180 rpm) em temperatura ambiente (25°C). Após 24 horas as amostras foram filtradas e efetuou-se a leitura do pH final das soluções. O PCZ corresponde ao valor do pH em que a carga da superfície do material é nula.

3.3.3 Determinação da área superficial específica

A área superficial do material bioadsorvente foi determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), que consiste na adsorção de nitrogênio líquido pelo bioadsorvente. Inicialmente pesou-se 0,2 g do bioadsorvente em um bulbo capilar. Antes do processo de adsorção ocorrer, a amostra passou por um pré-tratamento para remoção de impurezas e líquidos. Esta foi mantida sob atmosfera à vácuo e temperatura de 60° C durante 4 horas. E por fim ocorreu a adsorção de nitrogênio a temperatura de -195,8 °C para a determinação da área superficial determinada.

3.3.4 Determinação do teor de umidade

O teor de umidade da biomassa foi determinado conforme o procedimento descrito na norma padrão ASTM E1756-01. A amostra úmida foi submetida a secagem em estufa a 105 °C durante 24 horas. Em seguida pesou-se a massa da alga seca e determinou-se o teor de umidade pela equação (11)

$$\% \text{ umidade} = \frac{(\text{massa úmida} - \text{massa seca}) \times 100\%}{\text{massa úmida}} \quad (11)$$

3.4 Preparo da solução do corante Azul de Metileno

O corante utilizado foi o azul de metileno (SIGMA), que é um corante catiônico. A solução estoque continha 1000 mg de corante dissolvidos em 1 L de água destilada. A partir desta solução foram realizadas diluições a fim de obter outras as concentrações para realização dos testes de adsorção.

3.5 Testes de bioadsorção

Os ensaios experimentais de bioadsorção consistiram na utilização de um reator batelada contendo a solução com o corante e o bioadsorvente. Utilizou-se erlenmeyers de 250 mL contendo 100 mL de solução de corante em contato com o adsorvente em um agitador orbital (marca Tecnal, modelo Te-421) com uma agitação constante de 180 rpm e temperatura de 25°C. Os parâmetros utilizados neste trabalho foram baseados em RUBINS *et al.* (2005) e BERTAGNOLLI, DA SILVA e GUIBAL (2013).

O procedimento analítico para quantificação dos corantes foi mediante leitura direta no espectrofotômetro (marca HACH, modelo DR500) na região do visível. As curvas de calibração foram construídas a partir da variação das concentrações e seus respectivos valores de absorvância obtidos no pico do comprimento de onda 664 nm.

Além do efeito do pré-tratamento, analisou-se o efeito da dosagem de adsorvente, efeito da concentração inicial da solução do corante no processo de adsorção. Observou-se também a cinética e equilíbrio da adsorção. Ao final de cada ensaio, a solução presente no erlenmeyer foi filtrada em papel filtro e posteriormente realizou-se a quantificação da concentração de corante remanescente na solução por espectrofotometria.

3.5.1 Efeito de dosagem de adsorvente

Para a determinação do efeito da dosagem do bioadsorvente, a concentração da solução do corante foi fixada 100 mg/L, durante um tempo de contato de 60 minutos com uma rotação de 180 rpm, pH 6,0 e a dosagem das algas variaram 0,5; 1; 2; e 3g. Analisou-se a influência da massa de adsorvente utilizada tanto para a alga *in natura* como para a alga tratada com ácido.

3.5.2 Efeito da concentração inicial da solução de Azul de Metileno

Analisou-se a influência da concentração inicial da solução de corante no processo de adsorção. Foram realizados experimentos de adsorção mantendo constante a dosagem do

adsorvente de 1g, e variou-se a concentração da solução inicial do adsorvato entre 5-200 mg/L. Mantendo os demais parâmetros do item anterior.

3.6 Cinética de adsorção

Para estudar o efeito do tempo de contato foram realizados ensaios com a quantidade de 1g de bioadsorvente *in natura* e com pré-tratamento, fixados na concentração da solução 100 mg/L, pH 6 e variando-se apenas o tempo de contato do processo de bioadsorção de 0 a 90 minutos. Os modelos de pseudoprimeira ordem proposto por LAGERGREN (1898) (Equação 10) e de pseudosegunda ordem proposta por HO e MCKAY (1998) (Equação 11) foram utilizados para modelar os dados experimentais. Esses modelos foram aplicados após a determinação da quantidade adsorvida (mostrada na Equação 1) nos respectivos tempo de contato.

$$q(t) = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (10)$$

$$q(t) = \frac{q_e^2 k_2 t}{q_e k_2 t + 1} \quad (11)$$

Nas Equações (10) e (11) q_e e q_t (mg.g^{-1}) representam a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente, no equilíbrio e num dado intervalo de tempo t (min) respectivamente; k_1 é a constante de pseudoprimeira ordem (min^{-1}) e k_2 é a constante de pseudosegunda ordem $\text{g}(\text{mg.min})^{-1}$.

3.7 Equilíbrio de adsorção

Os experimentos para a determinação da capacidade de adsorção dos bioadsorventes foram realizados utilizando diferentes concentrações iniciais, entre 40- 200 mg/L sob agitação constante por um tempo de contato suficiente para atingir o equilíbrio, determinado pela cinética de adsorção. A dosagem do bioadsorvente *in natura* e pré-tratado com HCl utilizada foi de 1g, pH 6 e temperatura de 25°C.

No estado de equilíbrio, a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada, de acordo com a Equação (1).

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

Onde V é o volume de solução (L); m é a massa de adsorvente (g); C_o e C_e (mg.L^{-1}) são as concentrações na fase líquida inicial e no equilíbrio, respectivamente.

O modelo de Isoterma de Langmuir foi utilizado para a modelagem dos dados experimentais e determinação da capacidade máxima de adsorção, através da equação abaixo:

$$q_e = \frac{q_{\max} K C_e}{1 + K C_e} \quad (2)$$

Sendo que q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g); q_{\max} é a quantidade máxima do adsorvato por unidade de massa de adsorvente (mg/g); C_e é a concentração na fase líquida quando a adsorção entra em equilíbrio (mg/L) e K é a constante de equilíbrio de Langmuir (L/mg) que representa a relação entre a taxa de adsorção pela taxa de dessorção.

O modelo de isoterma de Freundlich, representada pela Equação (3) também foi utilizado para a modelagem dos dados experimentais

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

Onde K_f é a constante da Isoterma de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$), n é a constante que representa a intensidade da adsorção.

3.8 Cinética da lixiviação de compostos orgânicos presentes nas algas

Foi observado que, quando utilizada a alga *in natura* como adsorvente, a coloração da fase líquida era afetada, provavelmente por lixiviação de compostos nela presentes. Para avaliar o efeito do pré-tratamento ácido com HCl na redução deste efeito indesejável, foi estudada a cinética da lixiviação da carga orgânica. A massa de algas utilizada foi fixada em 1g em contato com 100 mL de água destilada em um erlenmeyer de 250 mL, sob agitação de 180 rpm à 25°C. Variando apenas o tempo de contato 5;30;40 e 60 minutos para alga *in natura*.

Por fim foi realizada a análise da fase líquida no espectrofotômetro por medição direta, e foi realizado o teste de turbidez para fundamentar a comparação da biomassa *in natura* e com pré-tratamento.

3.9 Extração do polímero alginato

Para a etapa da extração do alginato foi realizada uma nova coleta das algas, sendo coletadas somente algas marrons devido ao fato de apenas estas apresentarem o biopolímero alginato em sua composição.

Foi feita a extração do alginato da alga marrom para avaliar a capacidade de bioadsorção do corante utilizando o resíduo da extração do alginato.

A metodologia de extração é descrita por MCHUG (1987), a primeira etapa objetiva a clarificação e remoção dos materiais fenólicos e clarificação onde 15 g de alga marrom foram postos em contato com 500 mL de formaldeído a 0,4% durante 30 minutos. Em seguida lavou-se com água destilada e foi adicionado em 500 mL de ácido clorídrico 0,1 M, sob agitação por 2 horas. A etapa de extração foi realizada com 350 mL de carbonato de sódio 2% sob agitação por 5 horas a 60°C, que resultou em uma mistura viscosa. A filtração a vácuo foi realizada para separar o resíduo do alginato. Por fim, o biopolímero alginato presente no filtrado foi precipitado com etanol na proporção 1:1 v/v.

O resíduo de alga separado durante a extração, foi exaustivamente lavado com água destilada e seco a 60 °C assim como o alginato.

4 RESULTADOS

4.1 Caracterização física e química da amostra

4.1.1 Teor de Umidade

O teor de umidade encontrado seguindo a norma padrão ASTM E1756-01 foi 95,76% \pm 1,83.

4.1.2 Área Superficial determinada pelo método BET

A área superficial foi determinada pelo método de adsorção de nitrogênio de Brunauer, Emmett e Teller (BET). A área superficial da biomassa *in natura* e pré-tratada com ácido clorídrico encontrada foi de 0,05 m²g⁻¹ e 1,97 m²g⁻¹, respectivamente. Nota-se que a área BET da alga não tratada foi extremamente baixa enquanto que houve um aumento significativo após o tratamento. Outros autores também encontraram áreas variadas de acordo com o tipo de alga e o tipo de pré-tratamento realizado. RUBINS *et al.* (2005) determinaram uma área de 2,86m²g⁻¹, da mesma ordem de grandeza que a encontrada no presente trabalho usando o mesmo pré-tratamento com ácido clorídrico para a alga marrom da espécie *Sargassummuticum* pré-tratada. VILAR, BOTELHO e BOAVENTURA (2007) encontraram uma área superficial de 0,23m²g⁻¹ para alga vermelha *Gelediums* em pré-tratamento. Quanto a influência do pré-tratamento sobre a área superficial, SHAO *et al.* (2017) estudaram a alga marrom *Laminaria japônica* com área 0,0171 m²g⁻¹ verificando que, após a extração do lipídio com etanol, a área do resíduo da alga foi de 0,191 m²g⁻¹ e que a área aumentou significativamente para 23,748 m²g⁻¹ ao pré-tratar o resíduo da alga com ácido sulfúrico. Os resultados mostram que o tratamento ácido tende a aumentar a área específica BET, provavelmente porque o ácido rompe as estruturas da parede celular das algas *in natura*. Como pode ser observado na Tabela 4.

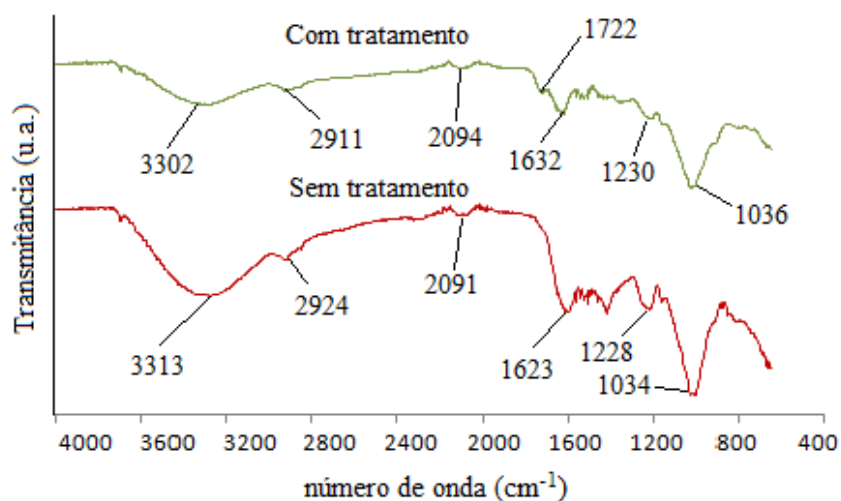
Tabela 4 - Área superficial BET

Autor	Adsorvente	Pré-tratamento	ÁREA BET (m ² g ⁻¹)
Presente trabalho	Algas marrom e verde	HCl	1,97
		In natura	0,05
Rubin et al. (2005)	Algas marrom	HCl	2,86
Vilar, Botelho e Boaventura (2007)	Algas vermelha	In natura	0,23
		In natura	0,0171
Shao et al. (2017)	Alga marrom	Resíduo	0,191
		H ₂ SO ₄	23,748

Por outro lado, a ampla dispersão dos valores obtidos pelos diferentes autores, sugere que os mecanismos devem ser bastante complexos.

4.1.3 Determinação dos grupos funcionais por espectroscopia de absorção de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 7 é apresentado o espectro gerado por FTIR. Os valores do comprimento de onda encontrado tanto na alga in natura quanto na alga tratada com ácido clorídrico corroboram a presença dos grupos funcionais importantes para o processo de bioadsorção. A grande maioria das bandas e ligações está presente nas algas marrons como pode ser visto em BERTAGNOLLI, DA SILVA e GUIBAL (2013). Os grupos carboxilas, aminas e hidroxila estavam presentes na parede celular das algas.

**Figura 7 - Espectro (FTIR) dos bioadsorventes com tratamento ácido e sem tratamento**

Nas bandas com comprimento de ondas 3313 e 3302 há presença do grupo hidroxila-OH. DANESHVAR *et al.* (2012) relatam que os picos da banda 2911 e 2942 podem ser atribuídos a vibrações simétricas e assimétricas de C-H de moléculas alifáticas. No comprimento de onda 1623-1632 ocorre a presença do grupo carboxilato -COO. Na banda de 1533-1545 encontra-se o grupo amino -NH, na banda de 1228-1230 indica a presença de -SO₃. No intervalo 1036-1034 ocorre o estiramento de C-O e vibração de alcoóis e ácidos carboxílicos, confirmando a estrutura de lignina da biomassa de macroalgas.

O aparecimento do pico do comprimento de onda 1722 ocorreu pela modificação química que a biomassa da alga *in natura* foi submetida. Esse pico é equivalente ao grupo carbonila, importante sítio ativo no processo de bioadsorção. Contribui para mais um grupo funcional importante no bioadsorvente acidificado.

4.1.4 Ponto de carga zero

Para determinar a carga na superfície dos bioadsorventes foram medidos os pontos de carga zero conforme mostra a Figura 8.

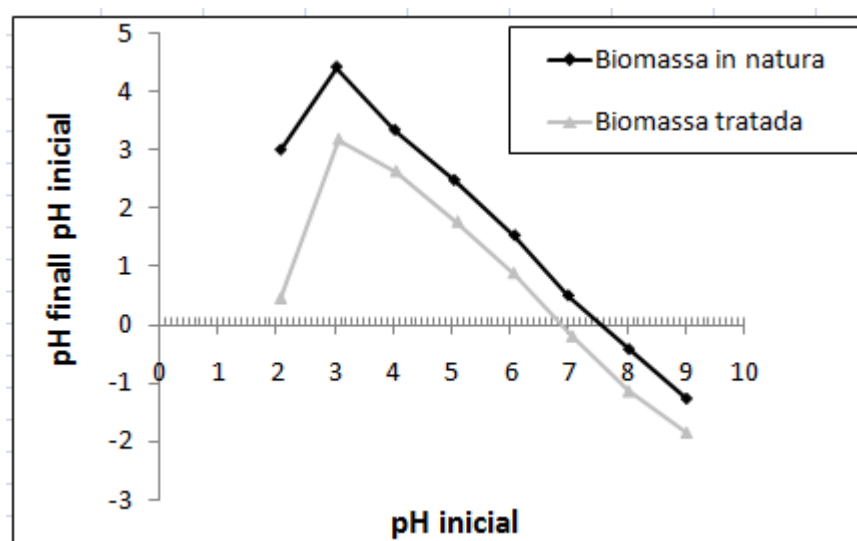


Figura 8 - Ponto de Carga Zero (PCZ biomassa *in natura* e PCZ biomassa tratada)

Verifica-se que o pH de carga zero encontrado para o bioadsorvente da alga *in natura* foi de 7,5, enquanto que para a alga tratada com ácido clorídrico o valor obtido foi de 6,9. O PCZ da alga tratada com ácido é menor, devido a protonação, tornando a superfície do material mais positiva. Logo o pH desse trabalho deverá ser menor do que o PCZ, pois a superfície da

parede celular se tornará mais eletronegativa favorecendo a adsorção do corante azul de metileno que possui características positivas (catiônico).

4.2 Efeito da Dosagem de adsorvente

Nestes experimentos foi possível observar o efeito da massa de adsorvente no processo de bioadsorção. Foi avaliado tanto a dosagem da biomassa *in natura* quanto da biomassa pré-tratada com ácido HCl.

O comportamento foi similar para ambos bioadsorventes. Tabela 5 observa-se um crescimento da remoção de corante azul de metileno quando a dosagem de adsorvente é aumentada de 0,5g para 1,0g. A remoção com a biomassa *in natura* passou de aproximadamente de 89% para 96% de remoção.

Tabela 5 - Dosagem da massa de bioadsorvente para alga sem tratamento e com tratamento.
(Condições: pH 6,0, rotação 180 rpm, $C_0=100$ mg/L, 60 min, 25°C)

Massa (g)	Alga <i>in natura</i>		Alga com tratamento	
	Remoção (%)	q (mg/g)	Remoção (%)	q (mg/g)
0,5	89,44	17,89	98,87	19,77
1,0	96,74	9,67	98,28	9,83
2,0	96,78	4,84	98,70	4,93
3,0	96,70	3,22	98,17	3,27

Entretanto, verifica-se que o mesmo não ocorreu quando a dosagem foi incrementada de 1g para 2g e posteriormente 3g obtendo-se praticamente o mesmo percentual de remoção do adsorvato. Este comportamento foi análogo ao da biomassa acidificada.

Outra análise verificada no teste de dosagem do bioadsorvente foi relacionada com a quantidade de mg de corante removida por grama de bioadsorvente.

Conforme o aumento da massa do bioadsorvente, tem-se uma menor capacidade de remoção aparente (quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente). Isto implica numa redução da capacidade de adsorção do bioadsorvente. ARAVINDHAN, RAO e NAIR (2007) explicam que as moléculas de corantes disponíveis são insuficientes para cobrir todos os sítios ativos do adsorvente. Os autores ainda afirmam que isto pode ocorrer devido a interações eletrostáticas e interferência entre os sítios de ligação. A partir destes resultados foi especificada a massa de 1g de bioadsorvente para os demais experimentos.

4.3 Efeito da concentração inicial de corante.

Verificou-se que a eficiência de adsorção das algas aumentou com o incremento da concentração inicial do corante. Quando a concentração inicial de corante aumentou de 5 para 200 mg/L mantendo os demais parâmetros constantes, pode-se observar que a capacidade de adsorção q aumentou de 0,45 para 19,75 mg/g, conforme ilustrado na Figura 9.

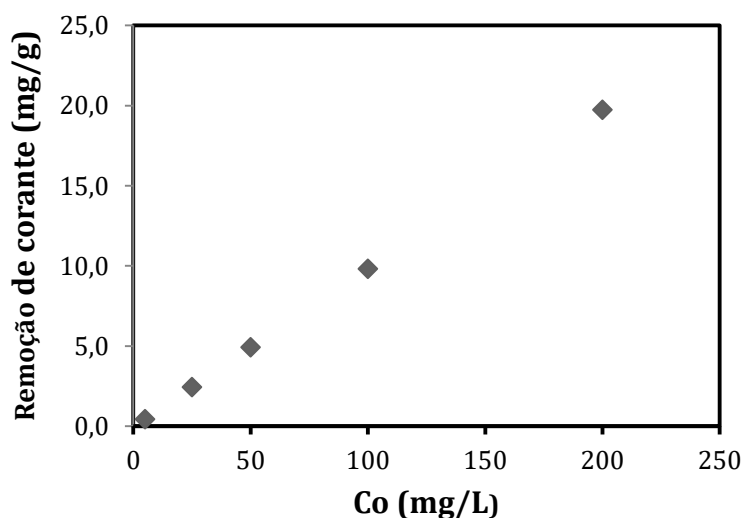


Figura 9 - Efeito da concentração inicial do corante para a biomassa tratada. (Condições: pH 6,0, rotação 180 rpm, massa de bioadsorvente 1g, 60 min, 25°C)

O mesmo comportamento pode ser visto no trabalho de DENG *et al.* (2009), que estudaram a adsorção de cromo em alga verde no qual o aumento da capacidade de adsorção é diretamente proporcional ao incremento da concentração inicial do adsorvato. Assim, devido a maior disponibilidade de adsorvato na solução, conseqüentemente originará uma maior força motriz para superar a resistência de transferência de massa entre as fases aquosa e sólida. Na Figura 10 observa-se o mesmo comportamento para a alga *in natura*.

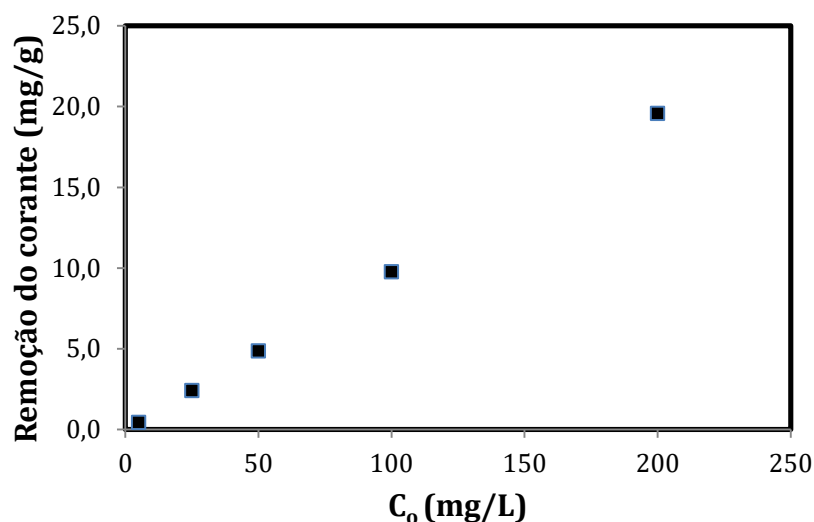


Figura 10 - Efeito da concentração inicial do corante para biomassa *in natura*. (Condições: pH 6,0, rotação 180 rpm, massa de bioadsorvente 1g, 60 min, 25°C)

O efeito da concentração foi análogo ao das algas tratadas com HCl, inclusive semelhante também a magnitude dos valores da capacidade de adsorção nestas mesmas concentrações.

4.4 Cinética de adsorção

Nas Figuras 11 a) e 11 b) o efeito do tempo de contato na bioadsorção do corante azul de metileno pelas algas arribadas com tratamento ácido e sem tratamento foi analisado. Em ambos bioadsorventes houve uma alta taxa de remoção do corante. Nos 5 minutos iniciais a remoção ultrapassou os 81% para a biomassa *in natura* e 94% para a alga tratada. O tempo de equilíbrio para a alga sem tratamento foi próximo de 60 minutos (remoção 97%) e para a alga tratada com ácido o equilíbrio também foi atingido em 60 minutos (remoção 98%).

Segundo SHAO *et al.* (2017) esta rápida adsorção inicial está relacionada à grande disponibilidade dos sítios ativos para a adsorção e conforme os sítios vão sendo ocupados a adsorção se torna mais lenta. Somente no estágio inicial (5min) os resultados mostraram que as algas pré-tratadas apresentaram uma taxa de remoção de corante mais elevada do que as *in natura*. Uma possível causa é o surgimento do grupo funcional carbonila no pré-tratamento efetivo no processo de adsorção.

Os resultados obtidos com algas arribadas são comparáveis aos de alguns autores que trabalharam com adsorção do corante azul de metileno utilizando algas verdes ou marrons como bioadsorventes. SHAO *et al.* (2017) obtiveram o equilíbrio do processo atingido em 60 minutos utilizando a alga marrom *Laminaria japonica* tratada com H₂SO₄. RUBINS (2005)

também trabalhou com alga marrom *Sargassum muticum* modificada com HCl e H₂CO com tempos de equilíbrio 60 e 35 minutos, respectivamente. MARUNGRUENG, PAVASANT e (2007) encontraram um tempo equilíbrio de 30 minutos na adsorção de azul de metileno utilizando algas verdes. EL SIKAILY *et al.* (2006) também trabalharam com algas verdes e o tempo de equilíbrio foi de 45 minutos.

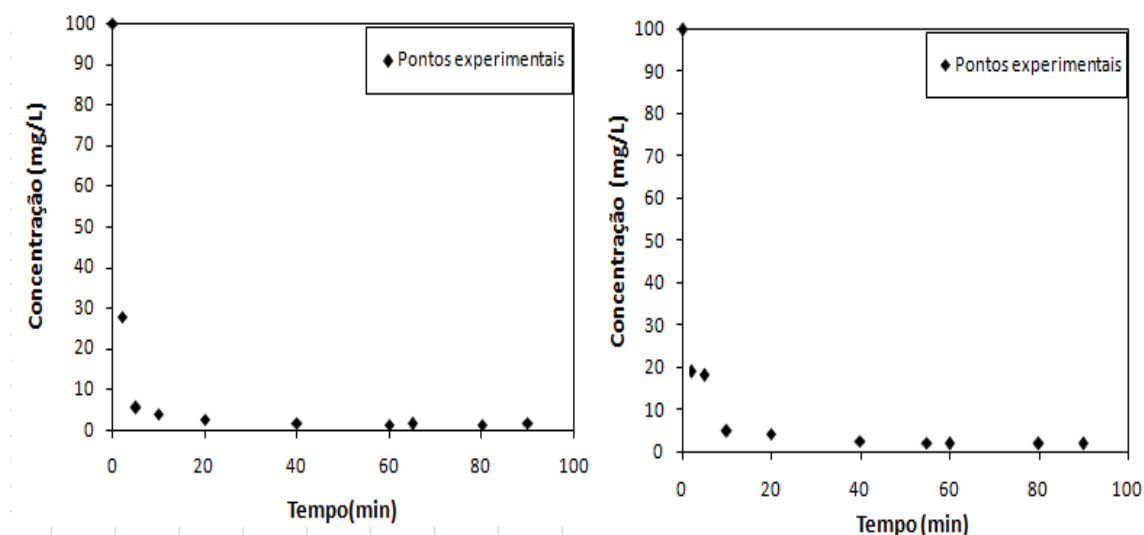


Figura 11 - Efeito do tempo de contato a) biomassa tratada com HCl b) biomassa *in natura*. (Condições: pH 6.0, rotação 180 rpm, C₀:100 mg/L, massa de bioadsorvente 1g, 25°C)

A Figura 12 mostra o comportamento de remoção da quantidade de adsorvato por tempo. Na mesma figura estão representados os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem juntamente com os dados experimentais de adsorção do azul de metileno através das biomassas *in natura* e tratada. Observa-se que o comportamento cinético da adsorção de azul de metileno pelas algas arribadas foi bem ajustado por ambos os modelos.

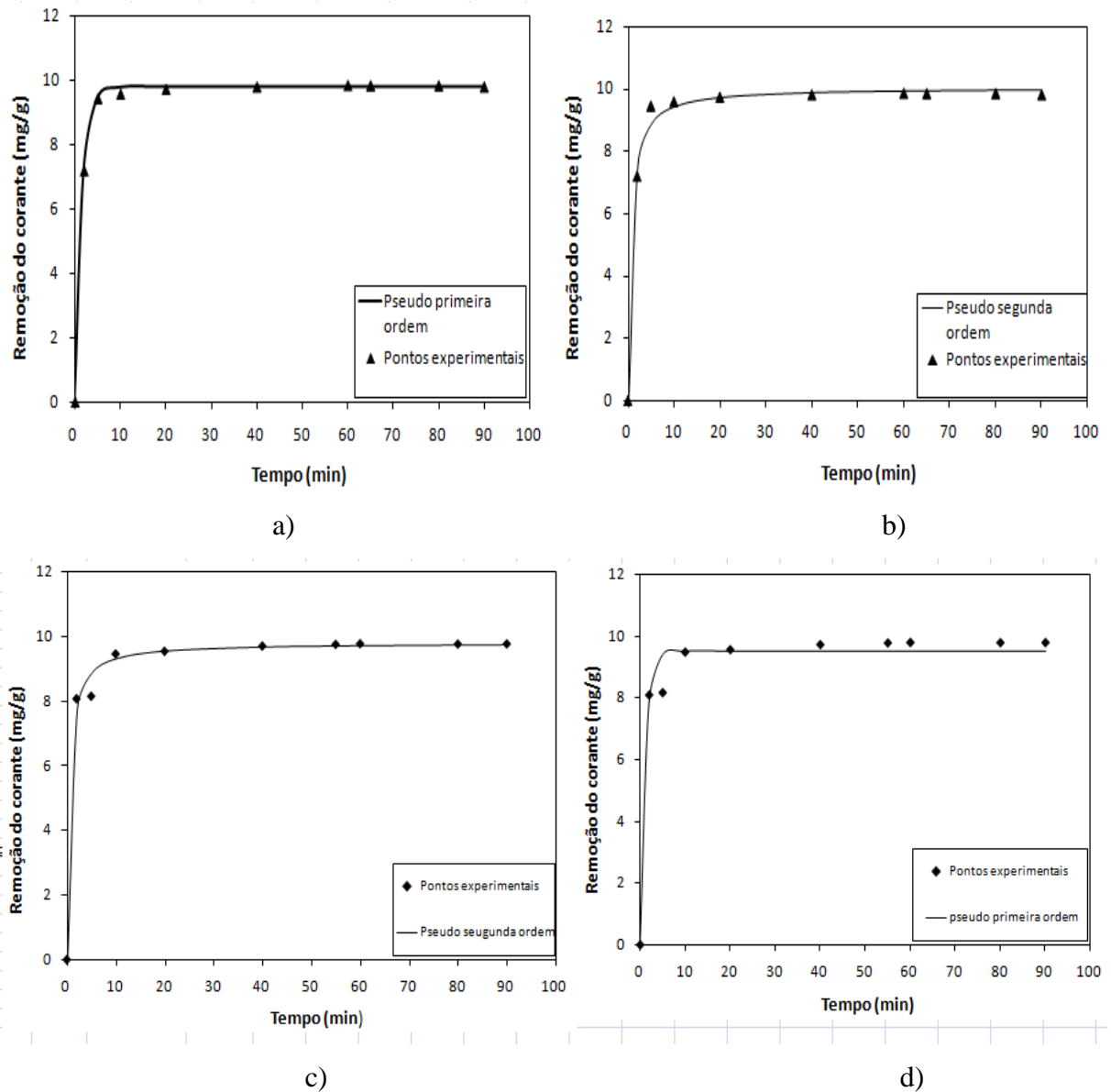


Figura 12 - Cinética de bioadsorção do de azul de metileno com a) biomassa tratada pseudoprimeira ordem b) biomassa tratada pseudosegunda ordem c) biomassa *in natura* pseudoprimeira ordem d) biomassa *in natura* pseudosegunda ordem (Condições: pH 6.0, rotação 180 rpm, C_0 : 100mg/L, massa de bioadsorvente 1g, 25°C)

Os parâmetros cinéticos dos modelos estudados estão apresentados na Tabela 6, que mostram os parâmetros dos modelos de isoterma que foram calculados através do ajuste não linear dos dados utilizando o programa *Excel* através do método GPG (Gradiente Reduzido Generalizado) Não Linear.

Tabela 6- Parâmetros dos modelos cinéticos

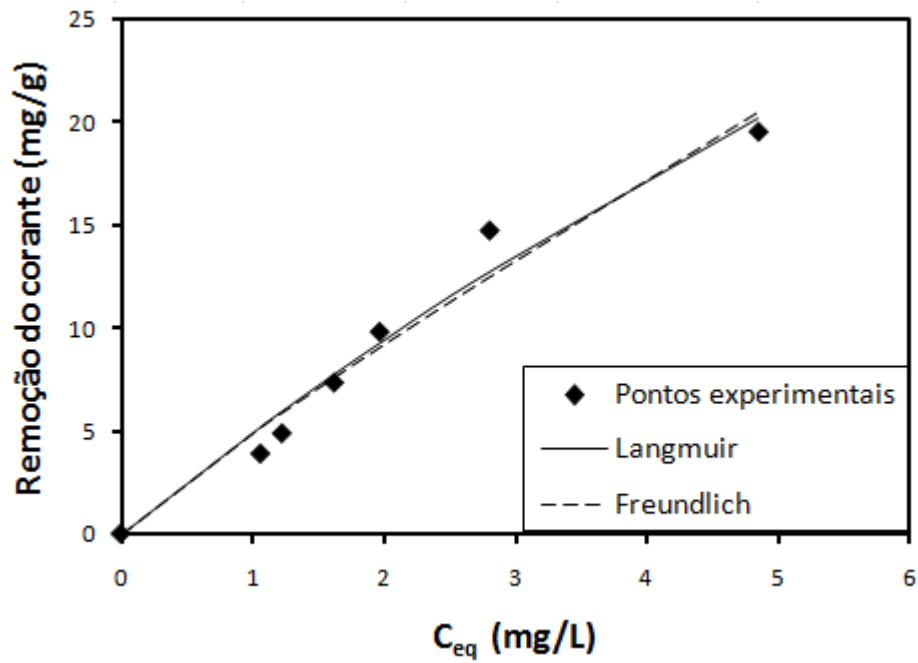
Modelos Cinéticos		Biomassa <i>in natura</i>	Biomassa tratada
	q_{eexp} (mg/g)	9,77	9,82
Pseudoprimeira ordem	K_1 (min^{-1})	0,864	0,664
	q_e (mg/g)	9,549	9,80
	R^2	0,977	0,999
Pseudosegunda ordem	K_2 ($\text{gmg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,152	0,217
	q_e (mg g^{-1})	9,80	10,04
	R^2	0,999	0,993

Para a alga *in natura*, o alto valor do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,999$) juntamente com a proximidade do valor da capacidade de adsorção no equilíbrio q_e determinado pelo modelo com a capacidade de adsorção experimental q_{eexp} sugere que o modelo cinético pseudosegunda ordem obteve ligeiramente o melhor ajuste. Para a alga tratada com HCl observa-se que ambos os modelos apresentaram um alto valor de correlação R^2 , porém o valor da capacidade de adsorção calculado no equilíbrio (9,80 mg/g) foi o mais próximo do experimental (9,82 mg/g) em relação à capacidade de adsorção determinado pelo modelo de pseudoprimeira ordem. O melhor ajuste do modelo pseudoprimeira para alga tratada em relação à *in natura* pode estar relacionado com a maior abertura dos poros das algas devido à ação do ácido clorídrico, onde observa-se um menor tempo para que o equilíbrio seja atingido (40 minutos) contra (55 minutos) para alga sem tratamento.

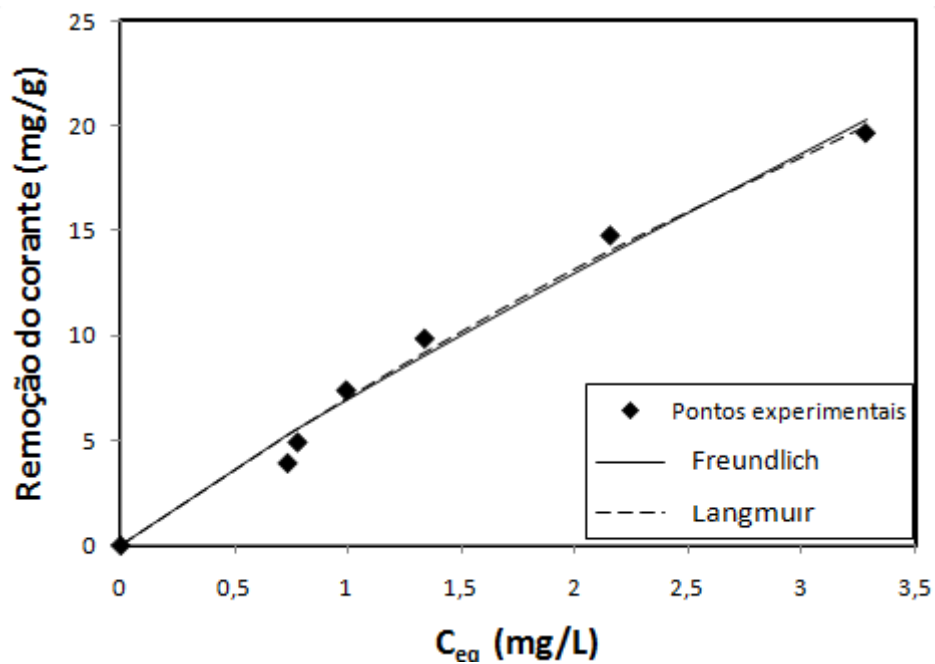
4.5 Isotermas de equilíbrio

Estudos foram realizados para descrever a relação de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno nas superfícies dos bioadsorventes. Os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich foram avaliados junto aos dados experimentais.

Como pode ser observada na Figura 13, a capacidade de adsorção do azul de metileno na superfície da alga vai crescendo conforme aumenta a concentração inicial. Os experimentos de equilíbrio foram realizados no intervalo de concentração inicial de 40-200 mg/L. A quantidade de mg de corante adsorvido por grama de biomassa variou entre 3,89 a 19,52 mg/g para biomassa *in natura* e de 3,93 a 19,67 mg/g para biomassa tratada com ácido clorídrico. Os dados experimentais não apresentaram um patamar de saturação, ou uma capacidade de adsorção máxima dentro do intervalo de concentração estudado. A capacidade máxima de adsorção foi determinada através do modelo de Langmuir.



(a)



(b)

Figura 13 - Isothermas de equilíbrio a) Biomassa *in natura* b) Biomassa tratada

Na Tabela 7 estão apresentados os parâmetros dos modelos de isoterma que foram calculados através do ajuste não linear dos dados utilizando o programa *Excel* através do método GPG (Gradiente Reduzido Generalizado) Não Linear.

Tabela 7 - Parâmetros dos modelos de isotermas de equilíbrio. T= 25°C

Modelos isotérmicos		Alga <i>in natura</i>	Alga com tratamento
Langmuir	$q_m(\text{mg. g}^{-1})$	101,33	104,56
	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0,051	0,072
	R^2	0,962	0,988
Freundlich	$K_f(\text{mg. g}^{-1})$	4,925	6,957
	$1/n$	0,902	0,900
	R^2	0,951	0,985

Os resultados dos coeficientes de correlação (R^2) demonstraram que ambos os modelos foram bem ajustados aos dados experimentais. DANESHVAR et al. (2016) compararam a bioadsorção do corante azul de metileno com as três classes de algas, onde obteve resultados semelhantes a este trabalho em relação ao comportamento dos modelos das isotermas de equilíbrio. Tanto a biomassa das algas verdes como a biomassa das algas marrons apresentaram que os modelos de Langmuir e Freundlich também representaram bem os dados da bioadsorção do Azul de Metileno. Comparando a capacidade máxima de adsorção de azul de metileno com outras algas e outros adsorventes, sugere-se esta biomassa de algas misturadas como um potencial bioadsorvente. SIKAILY (2007) trabalhou com alga verde *Ulva lactuca* e obteve a capacidade máxima de adsorção de 40,2 mg/g. SARAT CHANDRA et al. (2015) trabalharam com a microalga *Scenedesmus dimorphus* e a capacidade máxima de adsorção obtida foi de 18,24 mg/g. VILAR, BOTELHO e BOAVENTURA (2007) investigaram a alga vermelha *Gelidium* e determinou uma capacidade máxima de 171 mg/g. RUBIN et al. obtiveram uma capacidade máxima de 279 mg/g utilizando a alga *Sargassum muticum* tratada com ácido clorídrico.

Outros bioadsorventes como farinha de trigo, e farinha de arroz foram utilizados na remoção do corante azul de metileno, apresentando uma capacidade máxima de adsorção 16,6 e 64,61 mg/g (WANG et al., 2008). BALARAK et al. (2015) encontraram a capacidade máxima de adsorção 13,22 mg/g utilizando canola como biomassa. Assim, verifica-se que as algas utilizadas no presente trabalho apresentaram boa capacidade de adsorção quando comparadas com outros bioadsorventes com resultados da literatura. O parâmetro $1/n$ do modelo de Freundlich é importante no processo de adsorção, pois quanto menor o seu valor, maior a interação entre o adsorvato e adsorvente, tornando-se o processo favorável. Nesse processo apresentou-se um valor entre 0-1 para os dois bioadsorventes, logo a bioadsorção do azul de metileno utilizando algas arribadas é favorável.

4.6 Efeito do pré-tratamento da alga com ácido clorídrico

Comparando as capacidades de adsorção dos bioadsorventes não houve crescimento significativo na capacidade de adsorção máxima, passando de 101,33 mg/g com a *in natura* para 104,56 mg/g com a biomassa pré-tratada com HCl. Logo o pré-tratamento nem sempre eleva a capacidade de adsorção. Em confirmação, DANASHER et al. (2016) compararam diversos pré-tratamentos nas três classes de algas e observou que o efeito de diferentes tipos de pré-tratamentos é dependente das espécies de algas (marrom, vermelho e verde), métodos de pré-tratamento e o tipo de poluente a ser removido. Um dos seus resultados avaliou que o pré-tratamento com solvente orgânico aumentou a eficiência da capacidade de adsorção da alga vermelha, mas não mostraram efeito significativo no desempenho das algas marrons e verdes.

Em contrapartida, durante o processo de bioadsorção do corante azul de metileno utilizando a biomassa *in natura* ocorreu uma coloração esverdeada/amarelada na fase líquida. Esta poluição secundária ocorre devido à lixiviação dos compostos orgânicos presentes na parede celular das algas. Segundo CHEN, YANG e (2005) a lixiviação pode atrasar o processo de bioadsorção. Neste trabalho é evidenciado nas Figuras 14 a), b) e c) que o pré-tratamento ácido da biomassa *in natura* foi eficiente na remoção desses compostos orgânicos solúveis, inibindo a lixiviação orgânica durante a operação de adsorção.

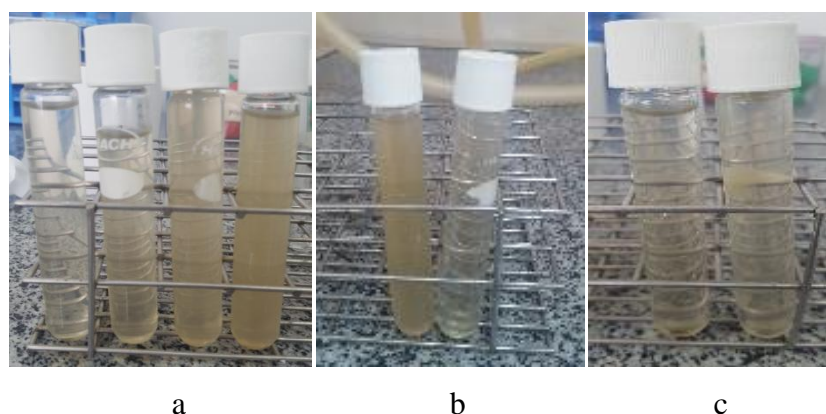


Figura 14 - a) Comportamento cinético da lixiviação da alga *in natura* b) Comparação da lixiviação da alga *in natura* (60 min) com a alga pré-tratada HCl (60 min) c) Comparação da lixiviação da alga *in natura* (5 min) com a alga pré-tratada HCl (60 min)

Este ensaio cinético utilizando alga *in natura* em água teve o intuito de observar o comportamento cinético da dissolução dos compostos orgânicos presente nas algas. Na Figura 14 a) estão dispostas alíquotas de ordem crescente de tempo 5; 20; 40 e 60 minutos. Observa-se que a lixiviação foi aumentando com o tempo. Em 60 minutos a água apresenta-se bem

turbida, com uma carga elevada de matéria orgânica. Na Tabela 8 é apresentada a absorvância e turbidez das respectivas alíquotas.

Tabela 8 – Comportamento da lixiviação dos compostos orgânicos com o tempo

Tempo (min)	Absorvância	Turbidez (NTU)
5	1,264	82,9
20	1,915	110
40	1,994	192
60	2,394	346

A Tabela 8 corrobora o aumento da carga presente na solução no decorrer do tempo. Ao analisar qualitativamente a Figura 16 b) pode-se observar que o pré-tratamento com HCl evitou a lixiviação da carga orgânica. A amostra com a alga pré-tratada no tempo de 60 minutos (direita) apresentou uma absorvância de 1,233; valor bem menor do que comparado com alga *in natura* no mesmo intervalo de tempo.

Em comparação, SHAO *et al.* (2017) quantificaram a concentração de matéria orgânica dissolvida na solução através do TOC, durante o processo de bioadsorção do corante azul de metileno, tanto para a alga *in natura* como para a alga pré-tratada com ácido sulfúrico. A lixiviação para a alga pré-tratada durante o processo de adsorção foi de 4,6 para 9 mg / L TOC, enquanto que para alga *in natura* a concentração encontrada foi de 15,9 para 26,9 mg/L TOC, concluindo que o tratamento ácido reduziu efetivamente a matéria orgânica transferida por lixiviação das algas para a solução a ser tratada.

4.7 Comparativo entre o resíduo da extração do Alginato e a alga marrom *in natura*

Para verificar o potencial do resíduo da extração do alginato da alga marrom como adsorvente foram realizados testes de adsorção (cinética, efeito da concentração inicial e isoterms de equilíbrio).

O rendimento do alginato extraído ficou estabelecido na faixa de 23-28%, sendo superior ao encontrado por BERTAGNOLLI (2013) que extraiu alginato da alga *Sargassum felipendula* obtendo o rendimento entre 15,1-17,2%. DAVIS *et al.*, (2004) extraíram o alginato da *Sargassum oligocystum* e *Sargassum fluitans* com rendimentos entre (16,3-20,5 % e 21,1-24,5%).

Relacionando o rendimento da extração do alginato com o rendimento do resíduo da extração é possível observar que quanto maior a quantidade de alginato na alga, menor é a porcentagem da biomassa do resíduo remanescente. Na tabela 9 é apresentado o rendimento de duas extrações do alginato deste trabalho.

Tabela 9 - Rendimento da extração do alginato

RENDIMENTO ALGINATO (%)	RENDIMENTO RESÍDUO (%)
23,33	53,33
28,53	46,67

Assim, na extração com o rendimento de 23,33% de alginato, obteve-se 53,33% para o resíduo. Para a extração com rendimento de 28,53% de alginato, 46,67% de resíduo. Logo na extração que obteve uma menor quantidade de alginato, maior foi a massa do resíduo da extração.

4.7.1 Cinética de adsorção de azul de metileno pelo resíduo da extração de alginato

A Figura 16 apresenta a cinética de adsorção do resíduo da extração do alginato da alga marrom. O tempo de equilíbrio determinado foi em torno de 40 minutos, importante observar que nos primeiros 10 minutos quase 92% do corante azul de metileno havia sido removido.

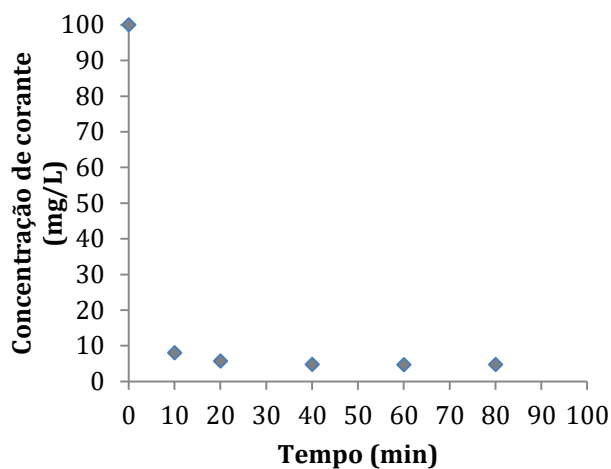


Figura 15- Cinética de adsorção do azul de metileno pelo resíduo de extração de alginato de alga marrom. (Condições: Ph 6.0, rotação 180 rpm, C_0 : 100 mg/L massa de bioadsorvente 1g, 25°C).

Este comportamento implica que mesmo extraído o polímero alginato, o resíduo permanece com grupos funcionais capazes de realizar adsorção de corante catiônico. Na Figura 16 encontra-se o comportamento da cinética para alga marrom *in natura*.

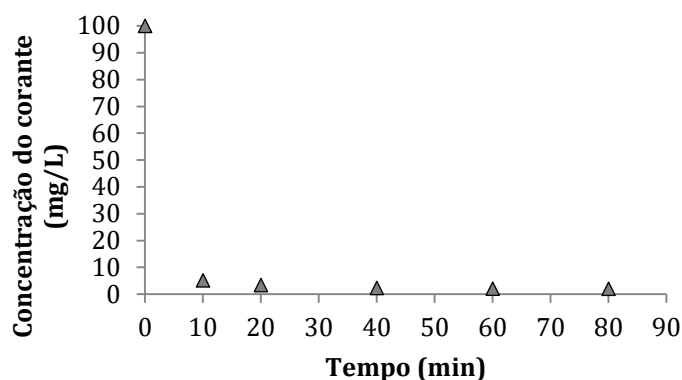


Figura 16- Cinética de adsorção da alga marrom *in natura*. (Condições: pH 6.0, rotação 180 rpm, C_0 ; 100 mg/L massa de bioadsorvente 1g, 25°C).

A alga marrom *in natura* apresentou nos primeiros 10 minutos uma remoção de 94,85%. Essa rápida adsorção nos dois casos ocorre devido a grande disponibilidade dos sítios ativos no início do processo. O que justifica que ainda tem sítios ativos na biomassa do resíduo da extração do polímero.

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos

Modelos Cinéticos		Alga marrom <i>in natura</i>	Resíduo da extração
Pseudoprimeira ordem	q_{exp} (mg/g)	9,77	9,524
	K_1 (min^{-1})	6,096	4,051
	q_e (mg/g)	9,70	9,44
	R^2	0,999	0,998
Pseudosegunda ordem	K_2 ($\text{gmg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,259	0,244
	q_e (mg/g)	9,854	9,60
	R^2	0,999	0,999

Os dados experimentais foram bem ajustados pelos dois modelos cinéticos como podem ser vistos na Tabela 10. O comportamento cinético do resíduo como bioadsorvente é bem similar ao comportamento da alga marrom *in natura*.

Apresentou-se semelhante também ao comportamento em relação aos parâmetros cinéticos encontrados utilizando as algas arribadas misturadas *in natura* visto na Tabela 4, observou-se que o bioadsorvente do resíduo apresentou a capacidade de adsorção no equilíbrio ligeiramente inferior 9,52 mg/g contra 9,77 mg/g da alga *in natura*.

4.7.2 *Isotermas de equilíbriode adsorção do corante azul de metileno pela alga marrom e seu resíduo da extração de alginato*

Também foi realizado o estudo dos modelos das isotermas para descrever a relação de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno para ambos bioadsorventes. Os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich foram avaliados junto aos dados experimentais. O modelo de Langmuir determinou a capacidade máxima de adsorção do resíduo da extração como bioadsorvente. Nas Tabelas 11 e 12 estão representados os dados utilizados na determinação dos parâmetros dos modelos.

Tabela 11 - Efeito da concentração para a biomassa do resíduo da extração

Concentração inicial (mg/L)	Remoção (%)	Capacidade de adsorção (mg/g)
50	94,34	4,72
100	95,32	9,53
150	96,22	14,43
200	96,27	19,22
400	89,95	36,98

Tabela 12 - Efeito da concentração para a alga marrom *in natura*

Concentração inicial (mg/L)	Remoção (%)	Capacidade de adsorção (mg/g)
50	96,94	4,85
100	97,95	9,80
150	98,31	14,75
200	98,61	19,72
400	98,21	39,28

Observou-se que a utilização do resíduo como bioadsorvente foi eficiente na remoção do corante azul de metileno. Pois em diferentes concentrações obteve uma remoção superior a 90%. Na Tabela 13 encontram-se os parâmetros dos modelos de isotermas de equilíbrio determinado por ajuste não linear.

Tabela 13 - Parâmetros dos modelos de isotermas de equilíbrio. T= 25°C

Modelos isotérmicos		Alga in natura	Resíduo da extração
Langmuir	q_m (mg. g ⁻¹)	727,72	50,49
	K_L (L mg ⁻¹)	0,008	0,06
	R^2	0,955	0,965
Freundlich	K_f (mg. g ⁻¹)	5,08	5,55
	1/n	0,53	1,00
	R^2	0,952	0,926

Os dados de bioadsorção do corante foram melhor ajustados pelo modelo de Langmuir. O valor determinado para capacidade máxima de adsorção para biomassa após a extração do alginato reduziu bastante em relação à capacidade de adsorção da alga antes da extração. De acordo com DAVIS, VOLESKY e MUCCI (2003), o alginato é um biopolímero presente na alga marrom e o principal responsável pela resistência mecânica e possuem grupos ativos (carboxílicos) para a bioadsorção. Entretanto o autor afirma que as algas marrons ainda possuem grupos funcionais ativos para a bioadsorção após a extração do alginato, justificando assim os resultados obtidos para a biomassa após a extração. O parâmetro $1/n$ do modelo de Freundlich para alga *in natura* marrom demonstrou um forte interação entre o adsorvato e adsorvente, tornando-se o processo bastante favorável, pois quanto menor o valor desse parâmetro, mais forte é a interação adsorvato-adsorvente. O valor de 1 unidade para o parâmetro $1/n$ demonstrou um comportamento linear do processo de bioadsorção utilizando o resíduo da extração, implicando que os sítios ativos de adsorção possuem a mesma energia.

Assim, a utilização do resíduo como bioadsorvente para tratamento de efluentes contendo corantes apresenta potencial de ser utilizado como bioadsorvente, pois além de obter alta taxa de remoção de corante, é proveniente de um rejeito de processo, aproveitando as algas de forma integral.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho sugere a biomassa das algas arribadas como uma alternativa promissora, de baixo custo e sustentável para o tratamento de efluentes contaminados com corantes.

A cinética de adsorção foi descrita pelo modelo de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem. Pode-se observar que nos primeiros 10 minutos de processo de adsorção mais de 94% e 96% do azul de metileno já tinham sido removidos pelo bioadsorvente *in natura* e pré-tratado com ácido clorídrico, respectivamente. Este resultado sugere que possivelmente o processo de remoção do corante ocorre por troca iônica do adsorvato com os íons dos grupos funcionais presentes na superfície das algas determinados pela análise FTIR.

As isotermas de equilíbrio de adsorção das algas *in natura* e pré-tratada com HCl foram bem ajustadas pelos modelos de Freundlich e Langmuir. As capacidades de adsorção, (101,33 e 104,56 mg/g) determinadas a partir do ajuste não linear condiz com outros materiais adsorventes encontrados na literatura.

Em todos os testes de adsorção realizados utilizando a biomassa *in natura* ocorreu uma poluição secundária durante o processo, originada pela lixiviação de matéria orgânica presente na parede celular das algas. A biomassa submetida ao pré-tratamento químico ácido com HCl inibiu a lixiviação desses compostos sem alterar a capacidade de adsorção do bioadsorvente.

O resíduo da extração do alginato demonstrou ser um bioadsorvente promissor. Apesar da redução da capacidade máxima de adsorção em função da extração do alginato da alga, a biomassa do resíduo apresentou alta remoção do corante azul de metileno no processo de bioadsorção.

Dessa forma, a utilização do resíduo permite as unidades produtoras de alginato agregarem valor a um rejeito de processo, transformando-o em bioadsorvente para tratamento de efluentes contendo corantes. Assim, além da importância econômica, contribui com o desenvolvimento sustentável.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agargel. Disponível em: <<http://www.agargel.com.br/>>. Consultado em 02/05/2018.

AHMAD, A. et al. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Adv.*, v. 5, n. 39, p. 30801–30818, 2015.

ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. S3381–S3393, 2017.

ALSAC, J. M. et al. Fucoidan interferes with Porphyromonas gingivalis-induced aneurysm enlargement by decreasing neutrophil activation. *Journal of Vascular Surgery*, v. 57, n. 3, p. 796–805, 2013.

ALVES, A.; SOUSA, R. A.; REIS, R. L. In vitro cytotoxicity assessment of ulvan, a polysaccharide extracted from green algae. *Phytotherapy Research*, v. 27, n. 8, p. 1143–1148, 2013.

ARAÚJO, N. H. **Avaliação da produção de composto a partir de algas marinhas arribadas como alternativa para adubação de hortaliças.** Dissertação de mestrado, UFPB, Paraíba, PB, Brasil, 2016.

ARAVINDHAN, R.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, n. 1–2, p. 68–76, 2007.

BALARAK, D. et al. The use of low-cost adsorbent (Canola residues) for the adsorption of methylene blue from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Colloids and Interface Science Communications*, v. 7, p. 16–19, 2015.

BERTAGNOLLI, C. **Bioadsorção de cromo na alga *Sargassum filipendula* e em seus derivados,** Dissertação de mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2013.

BERTAGNOLLI, C.; DA SILVA, M. G. C.; GUIBAL, E. Chromium biosorption using the

- residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula*. *Chemical Engineering Journal*, v. 237, p. 362–371, 2014.
- BICUDO, C. E. M.; MENEZES, M. **Catálogo de Plantas e fungos do Brasil**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Instituto de Pesquisas Jardim Botânico do Rio de Janeiro, 2010.
- BONEY, A. D. *A Biology of Marine Algae*. 1a ed. Hutchinson: Hutchinson Educational, 1966.
- CAMPO, V. L. et al. Carrageenans: Biological properties, chemical modifications and structural analysis – A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 77, n. 2, p. 167–180, Jun. 2009.
- CARDOSO, S. L. **Avaliação do resíduo de extração sólido-líquida de alginato da alga *Sargassum filipendula* para bioadsorção de íons metálicos (Zn²⁺) em soluções aquosas diluídas**, Dissertação de mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2017.
- CARVALHO FILHO, J. Algas uma alternativa para as comunidades costeiras? *Panorama da Aqüicultura* 14, p. 53–56, 2014.
- CECHINEL, M. A. P. **Remoção de íons metálicos de efluentes petroquímicos sintéticos usando macroalgas marinhas como trocadores catiônicos naturais**. Tese de doutorado, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2017.
- CHEN, J. P.; YANG, L. Chemical modification of *Sargassum* sp. for prevention of organic leaching and enhancement of uptake during metal biosorption. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 26, p. 9931–9942, 2005.
- Ciências da Natureza: Reino Plantae (Metaphyta) - Algas Pluricelulares. Disponível em: <<http://professorasilviacristina21.blogspot.com/2011/09/reino-plantae-metaphyta-algas.html>>. Consultado em: 7/05/2018.
- CONAMA. Resolução CONAMA 357/2005. Diário Oficial, n. 53, p. 58–63, 2005.
- CONAMA. Resolução CONAMA 430/2011. Diário Oficial da União, p. 9, 2011.
- CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, v. 33, n. 4, p. 399–447, 2008.
- CUMASHI, A. et al. A comparative study of the anti-inflammatory, anticoagulant,

- antiangiogenic, and antiadhesive activities of nine different fucoidans from brown seaweeds. *Glycobiology*, v. 17, n. 5, p. 541–552, 2007.
- DANESHVAR, E. et al. Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga *Stoechospermum marginatum*: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 195–196, p. 297–306, 2012.
- DANESHVAR, E. et al. A comparative study of methylene blue biosorption using different modified brown, red and green macroalgae – Effect of pretreatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 307, p. 435–446, 2017.
- DANESHVAR, E. et al. Desorption of Methylene blue dye from brown macroalga: Effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling. *Journal of Cleaner Production*, v. 152, p. 443–453, 2017.
- DAVIS, T. A. et al. Extraction, isolation and cadmium binding of alginate from *Sargassum* spp. *Journal of Applied Phycology*, 2004.
- DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, v. 37, n. 18, p. 4311–4330, 2003.
- DENG, L. et al. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora albida*. *Minerals Engineering*, v. 22, n. 4, p. 372–377, 2009.
- DHANKHAR, R.; HOODA, A. Fungal biosorption-an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Environmental Technology*, v. 32, n. 5, p. 467–491, 2011.
- DILARRI, G. et al. Removal of Dye Toxicity from an Aqueous Solution Using an Industrial Strain of *Saccharomyces Cerevisiae* (Meyen). *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 227, n. 8, 2016.
- EL SIKAILY, A. et al. Removal of Methylene Blue from aqueous solution by marine green alga *Ulva lactuca*. *Chemistry and Ecology*, v. 22, n. 2, p. 149–157, 2006.
- ERDOĞAN, S. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. *Applied Surface Science*, v. 252, n. 5, p. 1324–1331, 2005.
- ESMAELI, A. et al. Acidic dye wastewater treatment onto a marine macroalga, *Nizamuddina zanardini* (Phylum: Ochrophyta). *Chemical Engineering Journal*, v. 217, p. 329–336,

2013.

FERREIRA, P. C. **Remoção De Corantes De Efluente Textil Por Zeólita De Cinzas De Carvão Modificada Por Surfactante E Avaliação Dos Efeitos Tóxicos**, Tese de doutorado, USP, São Paulo, SP, Brasil, 2015.

FONSECA, N. A. A.; MACIEL FILHO, R. **Simulação do processo de adsorção PSA para separação da mistura etanol - água**, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 2011.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

GADD, G. M. Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 84, n. 1, p. 13–28, 2009.

GHAZI MOKRI, H. S. et al. Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 12, n. 4, p. 1401–1408, 11 Apr. 2015.

GOMAA, M. et al. Use of the brown seaweed *Sargassum latifolium* in the design of alginate-fucoidan based films with natural antioxidant properties and kinetic modeling of moisture sorption and polyphenolic release. [s.l.] Elsevier Ltd, 2018. v. 82

GUARATINI, C. C. I.; VALNICE, M.; ZANONI, B. *Corantes Têxteis*. v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

HAO, X. et al. The control of platinum impregnation by PZC alteration of oxides and carbon. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 219, n. 1, p. 97–107, 2004.

HE, J.; CHEN, J. P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresource Technology*, v. 160, p. 67–78, 2014.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 76, n. 4, p. 332–340, 1998.

HOTTA, M. et al. Durum wheat seed germination response to hydrogel coatings and moisture under drought stress. *American Journal of Agricultural and Biological Science*, v. 11, n. 2, p. 67–75, 2016.

- HUANG, H.-L. et al. Induction of Apoptosis by Three Marine Algae through Generation of Reactive Oxygen Species in Human Leukemic Cell Lines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 53, n. 5, p. 1776–1781, Mar. 2005.
- KILINÇ, B. et al. Seaweeds for Food and Industrial Applications. In: Food Industry Innocenzo Muzzalupo. [s.l.] *IntechOpen*, 2013. p. 735–748.
- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*, p. 1–39, 1898.
- LEE, K. Y.; MOONEY, D. J. Alginate: Properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, v. 37, n. 1, p. 106–126, Jan. 2012.
- LI, Y.; HELMREICH, B.; HORN, H. Biosorption of Cu(II) Ions from Aqueous Solution by Red Alga (<i>Palmaria Palmata</i>) and Beer Draff. *Materials Sciences and Applications*, v. 2, n. 2, p. 70–80, 2011.
- LOURENÇO, L. et al. Utilização de “algas arribadas” como alternativa para adubação orgânica em cultivo de moringa. v. 4, n. 3 *Ouricuri*, p. 14, 2014.
- MARUNGRUENG, K.; PAVASANT, P. High performance biosorbent (*Caulerpa lentillifera*) for basic dye removal. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 8, p. 1567–1572, 2007.
- MOREIRA, A. DA S. **Biossorção utilizando alga marinha (sargassum sp.) aplicada em meio orgânico.** Tese de doutorado, UFRN, Natal, RN, Brasil, 2007.
- NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**, 1ª ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- NEEDLES, H. L. **Textile Fibers, Dyes, Finishes and Processes. A Concise Guide**, 1ª ed. New York: William Andrew, 1986.
- NISHIKAWA, E. **Bioadsorção de cádmio em resíduo da extração de alginato da alga marinha *Sargassum filipendula***, Dissertação de mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2017.
- OLASEHINDE, T. A. et al. Algae as an Important Resource of Natural Products of Medical and Biotechnological Importance: A Mini-Review. *Trop J Nat Prod Res Tropical Journal of Natural Product Research*, v. 1, n. 5, p. 188–190, 2017.
- OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com

- acetato de potássio (Evaluation of the capacity of adsorption of methylene blue die in aqueous. *Cerâmica*, v. 59, p. 338–344, 2013.
- PODSTAWCZYK, D. et al. Biosorption of malachite green by eggshells: Mechanism identification and process optimization. *Bioresource Technology*, v. 160, p. 161–165, 2014.
- POMIN, V. H. et al. Selective cleavage and anticoagulant activity of a sulfated fucan: Stereospecific removal of a 2-sulfate ester from the polysaccharide by mild acid hydrolysis, preparation of oligosaccharides, and heparin cofactor II-dependent anticoagulant activity. *Glycobiology*, v. 15, n. 4, p. 369–381, 2005.
- POPLI, S.; PATEL, U. D. Destruction of azo dyes by anaerobic–aerobic sequential biological treatment: a review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 12, n. 1, p. 405–420, 2015.
- PRAJAPATI, V. D. et al. Carrageenan: A natural seaweed polysaccharide and its applications. *Carbohydrate Polymers*, v. 105, n. 1, p. 97-112, 2014.
- RINAUDO, M. Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials. *Polymer International*, v. 57, n. 3, p. 397–430, 2008.
- ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, v. 77, n. 3, p. 247–255, 2001.
- ROMERA, E. et al. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 17, p. 3344–3353, 2007.
- RUBIN, E. et al. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions using as biosorbent *Sargassum muticum*: an invasive macroalga in Europe. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 80, n. 3, p. 291–298, Mar. 2005.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. 1^a ed. New York: Wiley-Interscience, 1984.
- SACRAMENTO, R. M. DE O.; SEIDLER, E.; YOSHIE YOSHIMURA, C. Utilização de macroalgas arribadas do litoral catarinense na adubação orgânica de olerícolas. *Associação Brasileira de Incentivo à Ciência - ABRIC*, v. 1, n. 1, p. 55–59, 2012.
- SAFARIKOVA, M. et al. Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified

- Saccharomyces cerevisiae* subsp. *uvarum* cells. *Chemosphere*, v. 59, n. 6, p. 831–835, 2005.
- SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, v. 280, n. 1–3, p. 1–13, 2011.
- SANTOS, G. DO N. et al. Análise quali-quantitativa das algas arribadas do norte do estado da bahia, brasil. *Brasil Acta Botanica Malacitana*, v. 13, n. 38, p. 13–24, 2013.
- SARAT CHANDRA, T. et al. Defatted algal biomass as a non-conventional low-cost adsorbent: Surface characterization and methylene blue adsorption characteristics. *Bioresource Technology*, v. 184, p. 395–404, 2015.
- SASUGA, K. et al. Optimization of yield and quality of agar polysaccharide isolated from the marine red macroalga *Pyropia yezoensis*. *Algal Research*, v. 26, p. 123–130, 2017.
- SHAO, H. et al. Removal of methylene blue by chemically modified defatted brown algae *Laminaria japonica*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 80, p. 525–532, 2017.
- STADNIK, M. J.; FREITAS, M. B. DE. Algal polysaccharides as source of plant resistance inducers. *Tropical Plant Pathology*, v. 39, n. 2, p. 111–118, 2014.
- SUN, L. et al. Chloroplast Phylogenomic Inference of Green Algae Relationships. *Scientific Reports*, v. 6, n. 1, p. 1–6, 2016.
- TANYILDIZI, M. T. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, n. 3, p. 1234–1240, 2011.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 808, 2001.
- VALDMAN, E. et al. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp. *Process Biochemistry*, v. 36, n. 8–9, p. 869–873, 2001.
- VIDOTTI, E. C.; DO CARMO, M.; ROLLEMBERG, E. Algas: da economia nos ambientes aquáticos à bioremediação e à química analítica. *Quim. Nova*, v. 27, n. 1, p. 139–145, 2004.
- VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Methylene blue adsorption

by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behaviour. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, n. 1–2, p. 120–132, 2007.

VLIEGHE, P. et al. Synthesis of New Covalently Bound κ -Carrageenan–AZT Conjugates with Improved Anti-HIV Activities. *Journal of Medicinal Chemistry*, v. 45, n. 6, p. 1275–1283, Mar. 2002.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnology Progress*, v. 11, n. 3, p. 235–250, 1995.

WANG, X. S. et al. The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products. *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, n. 2–3, p. 374–385, 2008.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 209, p. 172–184, 2014.

ZAHARIA, C. et al. Textile Wastewater Treatment by Homogeneous Oxidation with Hydrogen Peroxide. *Environmental Engineering and Management Journal*, v. 8, n. 6, p. 1359–1369, 2009.