

**CIEA**

Congresso Internacional de Engenharia Ambiental  
&

**10ª REA**

Reunião de Estudos Ambientais

**ANAIS**

Artigos Completos

- VOLUME 5 -

**Fontes de Energias Renováveis e  
Novas Possibilidades de Aplicação**

**&**

**Sistemas Sustentáveis e Aplicação Prática**

**&**

**Sistemas de Tratamento de Efluentes Líquidos e Inovação**



***Organizadores***

Cristiano Poletto

Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves

Guilherme Fernandes Marques

José Gilberto Dalfré Filho

**ANAIS do Congresso Internacional de  
Engenharia Ambiental & 10ª Reunião de  
Estudos Ambientais  
Artigos Completos**

- VOLUME 5 -

**Fontes de Energias Renováveis e  
Novas Possibilidades de Aplicação**

**&**

**Sistemas Sustentáveis e Aplicação Prática**

**&**

**Sistemas de Tratamento de Efluentes Líquidos e  
Inovação**



Gráfica & Editora

Toledo – PR

2020

**Copyright © 2020, by Editora GFM.**

Direitos Reservados em 2020 por **Editora GFM.**

**Editoração:** Cristiano Poletto

**Organização Geral da Obra:** Cristiano Poletto; Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves; Guilherme Fernandes Marques; José Gilberto Dalfré Filho

**Diagramação:** Juliane Fagotti

**Revisão Geral:** Espaço Histórico e Ambiental

**Capa:** Eventos Consulting Design Informática

**CIP-Brasil. Catalogação na Fonte**

---

Cristiano Poletto; Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves; Guilherme Fernandes Marques; José Gilberto Dalfré Filho (Organizadores)

ANAIS do Congresso Internacional de Engenharia Ambiental & 10ª Reunião de Estudos Ambientais – Artigos Completos – Volume 5 – Fontes de Energias Renováveis e Novas Possibilidades de Aplicação & Sistemas Sustentáveis e Aplicação Prática & Sistemas de Tratamento de Efluentes Líquidos e Inovação / Cristiano Poletto; Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves; Guilherme Fernandes Marques; José Gilberto Dalfré Filho (Organizadores) – Porto Alegre, RS: Editora GFM, 2020.

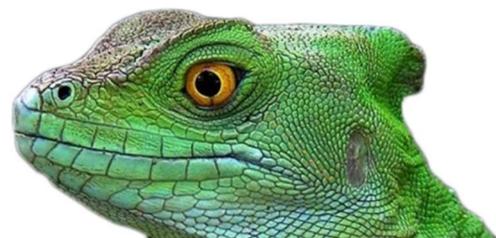
817p.: il.;

ISBN 978-65-87570-06-8

CDU 502.3/.7

***É AUTORIZADA a livre reprodução, total ou parcial, por quaisquer meios, sem autorização por escrito da Editora ou dos Organizadores.***

---



## AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO POTENCIAL DE *CHLORELLA SOROKINIANA* E *HETEROCHLORELLA LUTEOVIRIDIS* NA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

| ID 15049 |

<sup>1</sup>Gabriel Luiz Vencato, <sup>2</sup>Alexandra Janine Schuh,

<sup>3</sup>Claudio Luis Crescente Frankenberg, <sup>4</sup>Rosane Rech, <sup>5</sup>Allan Valcareggi Morcelli

<sup>1</sup> Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, e-mail: gabriel.vencato@edu.pucrs.br; <sup>2</sup> Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, e-mail: alexandra.schuh@pucrs.br; <sup>3</sup> Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, e-mail: claudio@pucrs.br; <sup>4</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e-mail: rrech@ufrgs.br; <sup>5</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e-mail: allan.morcelli@pucrs.br

### | RESUMO |

A contaminação por metais pesados nos efluentes industriais e o seu impacto ambiental estimulam pesquisas sobre tecnologias alternativas no seu tratamento. Nesse trabalho foi avaliada a potencial aplicação das microalgas *Chlorella sorokiniana* e *Heterochlorella luteoviridis* na adsorção de Cobre II, Cromo III e IV, Ferro II e III e Zinco II, frequentemente encontrados no efluente industrial de indústrias de beneficiamento de couro e indústrias de galvanização. O processo de adsorção foi realizado em bateladas de 16 h de duração, sem otimização prévia das variáveis de processo ou pré-tratamento nas microalgas, e a concentração residual foi analisada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A remoção percentual encontrada foi de 93,7% de Ferro II, 90,6% de Ferro III e 90,2% de Cromo III para *H. luteoviridis* e de 86,0% de Ferro II, 75,7% de Cromo III e de 65,6% de Cobre II para *C. sorokiniana*. Os resultados alcançados indicam que a aplicação destas microalgas como biossorventes é uma tecnologia alternativa promissora no tratamento de efluentes contaminados pelos metais avaliados.

**Palavras-chave:** Microalgas; Biossorventes; Metais Pesados.

### | ABSTRACT |

Contamination by heavy metals in industrial wastewaters and their impact promotes research on new treatment technologies. This work evaluated the capacity of microalgae *Chlorella sorokiniana* and *Hererochlorella luteoviridis* for the adsorption of copper II, chromium II and VI, iron II and III and zinc II, which are metals often found in industrial wastewaters from leather processing and electroplating industries. The adsorption process was carried out in batch experiments of 16 h, without optimizations or pre-treatments and the residual concentrations were analyzed by ICP-OES. Resulting uptakes were 93.7 % for iron II, 90.6 % for iron III, 90.2 % for chromium III, for *H. luteoviridis* and 86.0 % for iron II, 75.7 % for chromium III, 65.6 % for copper II, for *C. sorokiniana*. The results obtained point to to the application of both microalgae as alternative technology in the treatment of wastewaters contaminated with this metals.

**Keywords:** Microalgae, Biosorbents, Heavy metals.

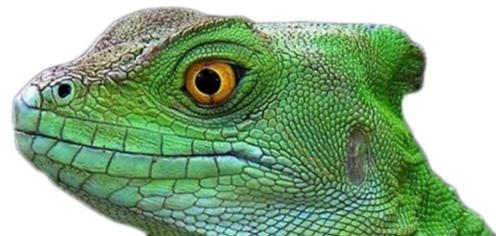


## **| INTRODUÇÃO |**

A contaminação por metais pesados se tornou um problema global devido à rápida urbanização e aumento da atividade industrial (IGBERASE et al., 2019). Os metais pesados presentes nos efluentes industriais reduzem a capacidade de auto recuperação dos corpos hídricos devido a sua ação tóxica nos microrganismos. Esses microrganismos são responsáveis pela recuperação das águas através da decomposição da matéria orgânica presente nas águas. Portanto, há um aumento na Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), caracterizando um processo de eutrofização (AGUIAR; NOVAES, 2002). O principal aspecto que gera interesse na remoção de metais pesados de efluentes é que esses metais são contaminantes não-degradáveis (MOLAZADEH et al., 2015) e sua acumulação em organismos humanos é associada com a incidência de várias doenças degenerativas, como o mal de Parkinson e o mal de Alzheimer (ZENDRON, 2015).

Nesse contexto, existem tratamentos convencionais para remoção de metais pesados de efluentes industriais como precipitação, evaporação e separação por membranas (ZABOCHNICKA-SWIATEK, M.; RYGAL, A.; 2018). Entretanto, esses métodos, além de serem caros, geram novos subprodutos que também requerem tratamento ou necessitam de destinação final do lodo que é gerado (ZABOCHNICKA-SWIATEK, M.; RYGAL, A.; 2018). Por sua vez, a adsorção é uma operação simples de transferência de massa a qual explora a capacidade de certos sólidos em reter na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos se concentram sobre a superfície externa, quanto maior for a área disponível no adsorvente por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção (RUTHVEN, 1984).

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (NASCIMENTO et al., 2014). Quanto às forças envolvidas, pode-se chamar a adsorção como quimissorção e fisissorção. A adsorção química é caracterizada por uma maior interação entre o adsorvato e o adsorvente, partilhando elétrons, gerando uma ligação química. É considerada irreversível, pela ligação formada e específica por ocorrer unicamente nos sítios ativos do adsorvente. A adsorção física é caracterizada por uma fraca interação entre adsorvente e o adsorvato, aproximando-se das forças de Van der Waals e, portanto, é muito mais fraca que a quimissorção. É considerada reversível, não altera a natureza química do adsorvato e é não específica, porque ocorre em toda a superfície do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

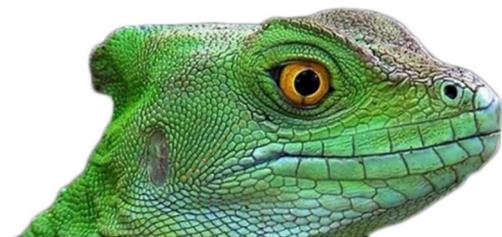


O uso de biomassa, seja ela ativa (com atividade metabólica) ou inativa (sem atividade metabólica) como adsorvente é denominado biossorção. Trata-se de uma alternativa para os métodos tradicionais para descontaminação de efluentes líquidos com metais pesados por adsorção e vem sendo investigada, havendo resultados promissores presentes na literatura (ROMERA et al., 2006). Todos os biossorbentes são oriundos de alguma forma biológica, como vegetais, crustáceos, microrganismos e animais. Quando biomassas ativas são utilizadas como biossorbentes, os sistemas de remoção de íons metálicos se tornam mais complexos, envolvendo rotas metabólicas de bioacumulação. Já a remoção de íons metálicos por biomassas inativas é alcançada através de processos físicos e químicos, como no caso da aplicação de resíduos agrícolas ou industriais como biossorbentes (MOREIRA, 2010).

A adsorção por biossorbentes é um processo que pode ser reversível (com regeneração destrutiva ou mesmo sem destruição da biomassa), tornando possível a recuperação do metal adsorvido (por dessorção ou incineração do biossorvente e formação de óxidos do metal, por exemplo). Ao contrário do que ocorre na maioria dos processos convencionais, o emprego de biossorbentes apresenta alta eficiência para remediação de efluentes contendo baixas concentrações de íons metálicos (MOREIRA, 2010). Entre as alternativas potenciais nessa área, consta a aplicação de microalgas, que podem ser utilizadas como biossorbentes, permitindo a captura desses metais nos efluentes por adsorção.

O estudo do uso de microalgas como biossorbentes tem crescido nos últimos anos, embora ainda haja uma escassez de dados sobre essa tecnologia. Diferentes cepas de microalgas têm sido investigadas para adsorção de metais pesados como Cádmio II, Chumbo II, Zinco II, Cobre II e Níquel II em formas isoladas e misturas (ROMERA et al., 2006). Foi testado o uso de *Chlorella sorokiniana* imobilizada numa esponja do tipo “loofa” para remoção de Cromo III (AKHTAR et al.; 2004) e Níquel II (AKHTAR, IQBAL, IQBAL; 2007). Também foi testada a aplicação de biomassa liofilizada de *Chlorella vulgaris* como biossorvente para metais de terras raras, variando o pH do meio (HEIDELMANN et al.; 2017).

Diante da baixa densidade de resultados experimentais na literatura e da necessidade de expansão do conhecimento referente a esta tecnologia, o objetivo desse trabalho foi utilizar as microalgas *Chlorella sorokiniana* e *Heterochlorella luteoviridis* como biossorbentes na remoção de Cobre II, Cromo III e VI, Ferro II e III e Zinco II de soluções sintéticas monoelementares destes metais com concentrações semelhantes às encontradas em efluentes oriundos das indústrias de processamento de couro e de galvanização.



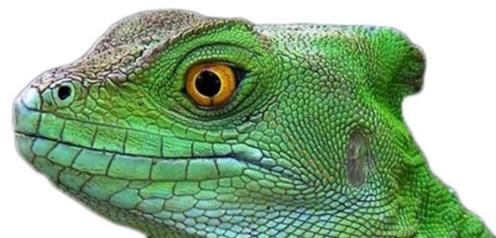
## | MATERIAIS E MÉTODOS |

*C. sorokiniana* liofilizada em pó foi comprada de uma empresa especializada no cultivo de microalgas (Taiwan Chlorella Manufacturing CO Ltd, Taiwan), através de um representante no Brasil (Paversul, Flores da Cunha-RS). A biomassa foi cultivada em lagoas abertas utilizando água doce, concentrada, liofilizada e passou por um processo patenteado (Patente Taiwan nº 183428) de ruptura da parede celular.

*H. luteoviridis* foi cultivada através de uma metodologia adaptada (JAESCHKE, et al.; 2019). A cepa foi comprada da Universidade Federal Fluminense (Niterói, Brasil). *H. luteoviridis* foi cultivada em fotobiorreatores aerados de placas planas do tipo airlift adicionando-se 1 L min<sup>-1</sup> de ar filtrado (membrana de 0.22 µm, Midistart 2000, Sartorius Stedim Biotech, Alemanha) através de pedras difusoras. Os fluxos de ar foram controlados utilizando-se rotômetros (Dwyer Instruments, USA) e o cultivo foi homogeneamente e ininterruptamente iluminado por luz artificial, utilizando-se um painel composto por 12 lâmpadas eletrônicas (Taschibra, Brasil, 13 W, Luz Branca). Os cultivos foram realizados utilizando meio de cultivo f1/2 modificado com concentração de NaNO<sub>3</sub> adaptada para 600 mg L<sup>-1</sup>. Os nutrientes foram mantidos através da adição diária ao fotobiorreator de uma solução 1 mL L<sup>-1</sup> de fosfato (5 g L<sup>-1</sup> de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) e 1 mL L<sup>-1</sup> de uma solução de metais-traço (9.8 mg L<sup>-1</sup> de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, 22 mg L<sup>-1</sup> de ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 1 mg L<sup>-1</sup> de CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 180 mg L<sup>-1</sup> de MnCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, 6.3 mg L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, 4.36 g L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>EDTA e 3.15 g de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O). Os frascos contendo meios de cultivo foram esterilizados em autoclave a 121 °C por 15 minutos.

O cultivo foi realizado sob regime semi-contínuo de modo que, após os primeiros 7 dias de cultivo, metade do volume do fotobiorreator era removido a cada 48 h e substituído por meio novo. Estes ciclos de alimentação intermitente foram mantidos por 14 dias, sendo então novos cultivos iniciados do zero. A cada ciclo, o volume removido do fotobiorreator foi centrifugado, (Hitachi, CR 21GIII, 10.000 g, 10 °C, 10 min). A biomassa recuperada foi então liofilizada (LIOTOP, Model L101, Brasil) e mantida congelada (-18 °C).

A superfície da biomassa de microalgas empregada neste trabalho foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS (Porto Alegre, Brasil). As células liofilizadas foram colocadas em um suporte condutor de carbono de dupla camada, revestidas com uma camada de ouro e examinadas usando um microscópio Philips-FEI Quanta 200 ESEM / FEG equipado com um canhão de aplicação de campo elétrico atuando com um feixe de corrente de 20 kV. A porcentagem de células rompidas foi estimada através da contagem usando as imagens geradas.



O efluente sintético utilizado constituiu no preparo de soluções de sais contendo os metais de interesse solubilizados em água ultrapura. Os metais foram testados individualmente e em duplicata a fim de não ocorrer sinergia e interferência associada à coexistência deles em solução durante o processo de adsorção. A concentração inicial de sal utilizada foi de 500 mg L<sup>-1</sup> para simular um efluente de alta faixa de concentração (NETO et al., 2008). A Tabela 1 traz os sais e concentrações utilizadas, juntamente com os cátions dos metais de interesse obtidos de suas dissociações. Os sais foram obtidos no Laboratório de Processos Ambientais (LAPA) na PUCRS (Porto Alegre/RS), pesados em balança analítica (BEL, Engineering®, Itália) e as soluções foram preparadas com água ultrapura.

**Tabela 1 - Sais e concentrações utilizados no efluente sintético.**

Sal	Fórmula molecular	Metal	Concentração preparada (mg L <sup>-1</sup> )
Sulfato de cobre pentahidratado	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Cu <sup>2+</sup>	506,7
Cloreto de Cromo III hexaidratado	CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Cr <sup>3+</sup>	506,1
Dicromato de Potássio	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Cr <sup>6+</sup>	506,2
Sulfato Ferroso	FeSO <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup>	500,1
Nitrato Férrico	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup>	511,4
Sulfato de Zinco	ZnSO <sub>4</sub>	Zn <sup>2+</sup>	500,6

O contato entre o efluente e o biossorvente foi promovido em erlenmeyers de 250 mL com 100 mL da solução de efluente sintético e biomassa. Foi utilizada uma concentração de biomassa igual a 10 g L<sup>-1</sup>. As microalgas foram tratadas separadamente, de modo que cada linhagem foi pareada com um cátion de interesse individualmente, cada condição experimental foi realizada em duplicata. A agitação foi realizada em agitador orbital (Nova Ética, modelo 109, Brasil), a 60 rpm, durante 24 horas, com temperatura ambiente em 23 ± 2 °C. Após o contato, procedeu-se a separação da solução residual da biomassa.

As amostras do processo de adsorção foram divididas em tubos falcon de 45 mL e centrifugadas a 4000 rpm (FANEM, 206-R, Brasil) durante 10 minutos a 23 ± 2 °C. O precipitado foi descartado e o centrifugado foi filtrado com membrana de nitrocelulose (tamanho de poro de 5 µm, Merck, Irlanda) e encaminhado para análise por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (Thermo Scientific, iCAP 6200, USA). As análises por ICP-OES foram realizadas pelo complexo de Laboratórios Especializados em Eletroeletrônica da PUCRS (LABELO).

As análises por ICP-OES seguiram metodologia específica. Os parâmetros analíticos do equipamento usados foram potência de rádio frequência 1150 W, vazão de plasma de 15,0 L min<sup>-1</sup>, vazão do gás auxiliar 0,5 L min<sup>-1</sup>, vazão do gás de nebulização 0,5 L min<sup>-1</sup>, nebulizador concêntrico,



câmara de nebulização ciclônica, e comprimento de onda ajustado para cada metal, sendo para cobre (324,7 nm), cromo (283,5 nm), ferro (238,3 nm) e zinco (213,8 nm). Curvas padrão foram preparadas com 5 pontos em replicatas analíticas. Diluições foram realizadas com água ultrapura a fim de obter leituras compreendidas na faixa de trabalho das curvas de calibração. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Para determinar a concentração de metal em cada solução sintética usada no processo de adsorção, utilizou-se a Equação 1. Todas as concentrações de sal utilizadas são abaixo de suas respectivas máximas solubilidades teóricas nas condições do processo.

$$C_m = \frac{C_s \cdot n \cdot M_m}{M_s} \quad (1)$$

Onde:  $C_m$  é Concentração de metal dissociado ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_s$  é a concentração de sal ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $n$  é a proporção estequiométrica de metal na dissociação de sal,  $M_m$  é a massa molar do metal dissociado ( $\text{g mol}^{-1}$ ) e  $M_s$  é a massa molar do sal ( $\text{g mol}^{-1}$ ).

Para determinação do percentual adsorvido e da capacidade de adsorção de cada microalga para cada metal testado, foram utilizadas a Equação 2 e Equação 3, respectivamente.

$$\% \text{Recuperação} = \frac{C_{\text{Inicial}} - C_{\text{final}}}{C_{\text{Inicial}}} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde:  $C$  é a concentração mássica do metal de interesse ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$$A = \frac{C_{\text{Inicial}} - C_{\text{final}}}{m} \cdot V \quad (3)$$

Onde:  $A$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C$  é a concentração mássica do metal de interesse ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $m$  é a massa de microalga utilizada ( $\text{g}$ ) e  $V$  é o volume de solução ( $\text{L}$ ).



## | RESULTADOS E DISCUSSÕES |

A biomassa liofilizada das microalgas *H. luteoviridis* e *C. sorokiniana* utilizada neste trabalho foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as imagens geradas a diferentes ampliações são apresentadas na Figura 1.

Foi verificado que as microalgas apresentam tamanhos distintos de célula, bem como se apresentam de forma distinta em sua forma seca. Enquanto *H. luteoviridis* possui células menores (de tamanho médio da ordem de 5  $\mu\text{m}$ ) e apresentou formar aglomerados, *C. sorokiniana* possui células maiores com superfícies rugosas (de tamanho médio da ordem de 100  $\mu\text{m}$ ). Ademais, enquanto a integridade celular foi verificada para *H. luteoviridis*, a contagem nas imagens geradas indicou que aproximadamente 10 % das células de *C. sorokiniana* apresentavam-se rompidas (Figura 2), efeito atribuído ao pré-tratamento sofrido por esta biomassa.

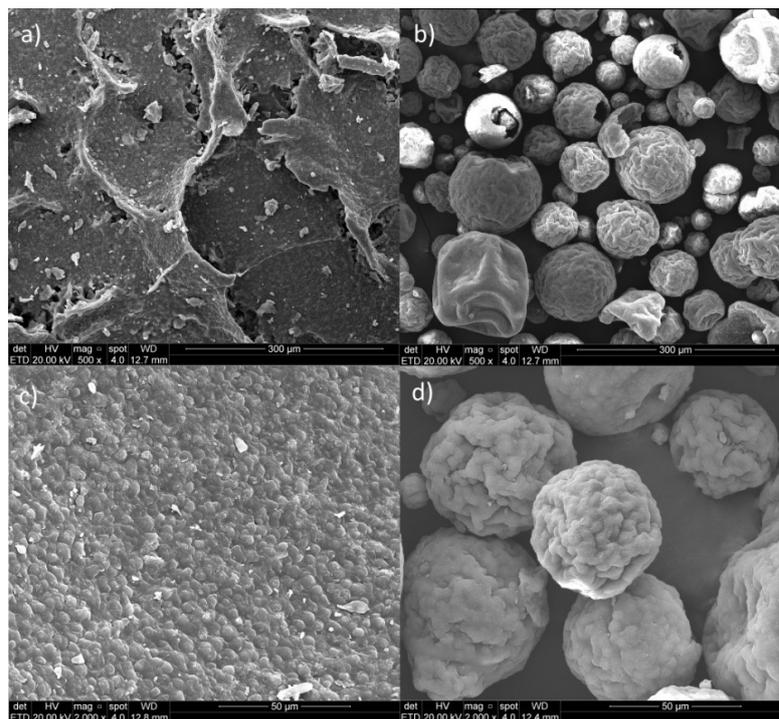
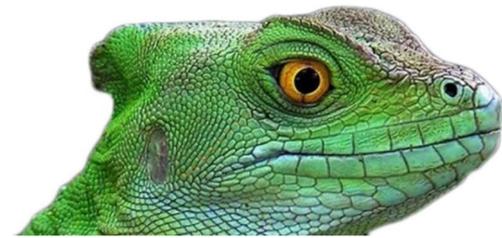


Figura 1: Imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das biomassas empregadas neste trabalho: (a) *H. luteoviridis*, amplificação de 500 X, (b) *C. sorokiniana*, amplificação de 500 X, (c) *H. luteoviridis*, amplificação de 2.000 X, (d) *C. sorokiniana*, amplificação de 2.000 X

Aplicando-se a metodologia descrita, a capacidade de adsorção de cada microalga pôde ser avaliada. As concentrações iniciais de cada metal foram calculadas para as soluções preparadas pela dissolução dos respectivos sais antes do processo de adsorção. Após o tempo de contato sob agitação,



procedeu-se com a centrifugação para separação da biomassa microalgal da solução residual, e as concentrações finais de cada metal foram determinadas por análise da solução obtida após filtração.

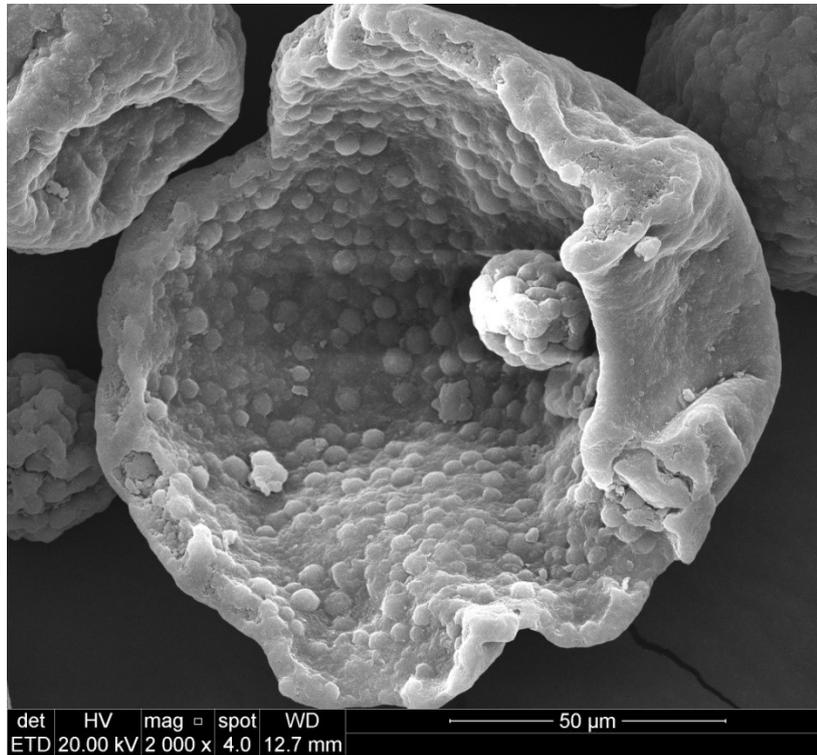
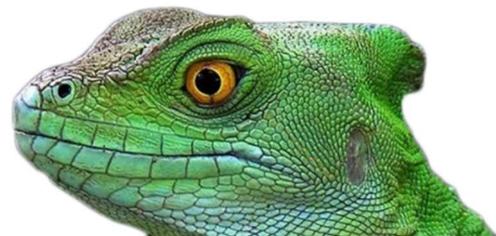


Figura 2: Imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) detalhando a ruptura celular encontrada para a biomassa de *C. sorokiniana* (amplificação de 2.000 X)

A concentração inicial de metais em solução foi determinada pela Equação 1, e a concentração final foi determinada por ICP-OES, com análises em duplicata. Os dados foram tratados pelo uso das referidas curvas de calibração e fatores de diluição aplicados no preparo analítico, e os resultados apresentados são as respectivas médias e desvios padrão. As concentrações iniciais e finais dos metais em solução são apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2 - Concentração inicial e final.**

Metal	Concentração inicial (ppm)	Concentração residual (ppm)	
		<i>H. luteoviridis</i>	<i>C. sorokiniana</i>
Cu <sup>2+</sup>	129,0	49,8 ± 4,4	44,0 ± 1,5
Cr <sup>3+</sup>	98,8	9,7 ± 0,2	24,0 ± 3,9
Cr <sup>6+</sup>	178,9	166,5 ± 0,0	169,4 ± 1,3
Fe <sup>2+</sup>	183,8	11,6 ± 1,0	25,7 ± 1,0
Fe <sup>3+</sup>	118,1	11,1 ± 3,7	43,1 ± 0,3
Zn <sup>2+</sup>	202,7	60,1 ± 2,6	75,7 ± 3,3



A concentração residual mais baixa mostrou que as duas espécies de microalga foram capazes de adsorver os mesmos metais analisados em todos os casos. Para comparação e determinação da capacidade de adsorção das microalgas, calculou-se o percentual de metal adsorvido (Equação 2), e a capacidade de adsorção (Equação 3). Os resultados obtidos são apresentados pela Tabela 3. Através da análise dos percentuais de remoção alcançados, pôde-se observar que as microalgas apresentaram comportamentos semelhantes. Alta eficiência de remoção foi observada para os metais: Cobre II, Cromo III, Ferro II, Ferro III e Zinco II. Apenas Cromo VI apresentou baixa eficiência de remoção.

As duas microalgas apresentaram alta capacidade de adsorção para a maioria dos metais. Os melhores resultados obtidos quanto ao percentual de recuperação de metal foram observados para *H. luteoviridis* com mais de 90 % de remoção para Ferro II, Ferro III e Cromo III (93,7 %, 90,6 % e 90,2 %, respectivamente). Para esta microalga, resultados mais baixos de remoção percentual foram alcançados para Zinco II e Cobre II (70,3 % e 61,4 %, respectivamente), enquanto remoção percentual baixa de Cromo VI (6,9 %) foi observada.

Por sua vez, os melhores resultados de remoção percentual de metal para *C. sorokiniana* foram verificados para Ferro II e para Cromo III (86,0 % e 75,7 %, respectivamente). Embora resultados mais baixos que para *H. luteoviridis* tenham sido encontrados para estes metais, tem-se novamente estas espécies como as mais facilmente adsorvidas no processo utilizado. Secundariamente, *C. sorokiniana* foi capaz de remover Cobre II, Ferro III e Zinco II com resultados semelhantes, apresentando remoções percentuais de 65,6 %, 63,5 %, e de 62,7 %, respectivamente. Novamente, valores baixos de recuperação de Cromo VI (5,4 %) foram alcançados.

Quanto à análise de capacidade de adsorção, os melhores resultados alcançados foram para a remoção de Ferro II por *H. luteoviridis* com remoção de 16,6 mg deste metal em solução por grama de biomassa utilizada. É importante notar que, para este metal, este resultado satisfatório acompanhou uma remoção elevada deste metal por *H. luteoviridis* (93,7 %). Bons resultados também foram verificados na capacidade desta microalga em adsorver Zinco II e Ferro III, com capacidades de adsorção alcançadas de 13,2 mg g<sup>-1</sup> e de 10,4 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Valores mais baixos de capacidades de adsorção foram alcançados para Cobre II, Cromo III e Cromo VI (7,8 mg g<sup>-1</sup>, 8,7 mg g<sup>-1</sup> e 1,2 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente). Salienta-se a alta remoção percentual alcançada para Cromo III (90,2 %), a qual, de forma comparada ao melhor resultado obtido para esta microalga (na remoção de Ferro II), pode ser alcançada com uma utilização mais alta de material biossorvente (aproximadamente o dobro). Baixa capacidade de adsorção foi verificada para Cromo VI, com resultado de 1,2 mg g<sup>-1</sup> desta espécie.



A capacidade de adsorção de Ferro II foi igualmente a mais elevada quando *C. sorokiniana* foi testada (14,7 mg g<sup>-1</sup>). Para os demais metais, esta microalga apresentou valores de capacidade de adsorção mais baixos, sendo 11,8 mg g<sup>-1</sup> para Zinco II, 8,2 mg g<sup>-1</sup> para Cobre II, 7,5 mg g<sup>-1</sup> para Ferro III e 6,9 mg g<sup>-1</sup> para Cromo III. Novamente, um valor baixo de capacidade de adsorção foi verificado para Cromo VI, com resultado de 0,9 mg g<sup>-1</sup>.

Os resultados obtidos no presente trabalho foram comparados a resultados utilizando biomassa de plantas aquáticas e aos escassos resultados presentes para a aplicação microalgas como bioissorventes. Schneider e Rubio (1995) estudaram a biomassa seca das plantas aquáticas *Potamogeton lucens*, *Salvinia herzogii* e *Eichhornia crassipes* para remoção de Zinco II, Cobre II e Cromo III de efluentes industriais sintéticos. Foram encontradas capacidades de adsorção iguais a 32,4 mg g<sup>-1</sup> para Zinco II, 40,8 mg g<sup>-1</sup> para Cobre II e 22,4 mg g<sup>-1</sup> Cromo III para *Potamogeton lucens*; 18,1 mg g<sup>-1</sup> para Zinco II, 19,7 mg g<sup>-1</sup> para Cobre II para *Salvinia herzogii* e 19,2 mg g<sup>-1</sup> para Zinco II, 23,1 mg g<sup>-1</sup> para Cobre II para *Eichhornia crassipes*. O estudo salienta que a remoção dos metais pelo bioissorvente é controlado pelo pH de equilíbrio do meio, o que indica que os resultados apresentados para as microalgas *H. luteoviridis* e *C. sorokiniana* podem ser ainda mais satisfatórios se testadas em condições controladas de pH (SCHNEIDER; RUBIO, 1995).

**Tabela 3 – Remoção percentual e capacidade de sorção.**

Metal	<i>H. luteoviridis</i>		<i>C. sorokiniana</i>	
	Remoção (%)	Capacidade de adsorção (mg g <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Capacidade de adsorção (mg g <sup>-1</sup> )
Cu <sup>2+</sup>	61,4 ± 3,4	7,8 ± 0,5	65,6 ± 1,1	8,2 ± 0,0
Cr <sup>3+</sup>	90,2 ± 0,2	8,7 ± 0,3	75,7 ± 4,0	6,9 ± 0,0
Cr <sup>6+</sup>	6,9 ± 0,0	1,2 ± 0,0	5,4 ± 0,7	0,9 ± 0,1
Fe <sup>2+</sup>	93,7 ± 0,5	16,6 ± 0,5	86,0 ± 0,6	14,7 ± 0,1
Fe <sup>3+</sup>	90,6 ± 3,1	10,4 ± 0,5	63,5 ± 0,3	7,5 ± 0,0
Zn <sup>2+</sup>	70,3 ± 1,3	13,2 ± 0,2	62,7 ± 1,6	11,8 ± 0,6

Romera et al. (2006) realizaram uma revisão sobre o estado da arte dos processos de bioissorção com algas, apresentando resultados sobre a afinidade entre metal e biomassa e a capacidade de adsorção de algas marrons, vermelhas e verdes. Foram avaliados resultados com e sem pré-tratamento do bioissorvente, apresentando o pH utilizado em cada caso. Para *Chlorella vulgaris*, uma alga verde, obteve-se 27,8 mg g<sup>-1</sup> de capacidade de adsorção para Cromo VI em pH 2, 16,1 mg g<sup>-1</sup> para Cobre II em pH 2 e para Ferro III 24,5 mg g<sup>-1</sup> em pH 2. Para *Sargassum sp.* uma alga marrom, obteve-se 67,6 mg g<sup>-1</sup> para Cromo VI em pH 3,5 e 68,6 mg g<sup>-1</sup> para Cobre II em pH 3,5. Para *Sargassum fluitans*, uma alga marrom, obteve-se resultados para Cobre II iguais a 41,3 mg g<sup>-1</sup> 85,8



mg g<sup>-1</sup> e 97,9 mg g<sup>-1</sup>, utilizando pH igual a 2,5, 3,5, e 4,5, respectivamente, aplicando-se pré-tratamento com NaOH. Para a mesma alga *S. fluitans*, utilizando biomassa protonada como pré-tratamento e pH igual a 4,5; obteve-se 50,8 mg g<sup>-1</sup> de capacidade de adsorção para Cobre II. Essa comparação mostra o impacto que a escolha do pH ótimo e pré-tratamento adequado pode ter sobre a capacidade de adsorção do bioissorvente (ROMERA et al., 2006).

Zabochnicka-Swiatek e Rygal (2018) avaliaram o efeito da concentração de biomassa na adsorção de Cádmio II, Chumbo II e Zinco II em efluente de indústria de fundição de zinco. Foi utilizada biomassa de *Chlorella vulgaris* e *Scenedesmus armatus* não modificadas e modificadas quimicamente (tratamento ácido com HNO<sub>3</sub> 1M) em concentração de 50 g L<sup>-1</sup>, 10 g L<sup>-1</sup>, e 1 g L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos para *C. vulgaris* não modificada foram de 1,45 mg g<sup>-1</sup> para 50 g L<sup>-1</sup>, 6,88 para 10 g L<sup>-1</sup> e 58,80 mg g<sup>-1</sup> para 1 g L<sup>-1</sup>. Para *C. vulgaris* modificada obteve-se 1,44 mg g<sup>-1</sup> para 50 g L<sup>-1</sup>, 7,28 mg g<sup>-1</sup>, para 10 g L<sup>-1</sup> e 60,80 mg g<sup>-1</sup> para 1 g L<sup>-1</sup>. Para *S. armatus* não modificada obteve-se resultados iguais a 1,23 mg g<sup>-1</sup> para 50 g L<sup>-1</sup>, 6,03 para 10 g L<sup>-1</sup> e 59,20 para 1 g L<sup>-1</sup>. Para *S. armatus* modificada os resultados obtidos foram iguais a 1,42 mg g<sup>-1</sup>, 4,49 mg g<sup>-1</sup> e 49,40 mg g<sup>-1</sup> para 50 g L<sup>-1</sup>, 10 g L<sup>-1</sup> e 1 g L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os resultados mostram que a capacidade de adsorção é inversamente proporcional a concentração do bioissorvente, sendo insignificante os efeitos da modificação. Em altas concentrações de bioissorvente, observa-se agregação da biomassa o que resulta em redução de área superficial disponível para adsorção e bloqueio dos sítios ativos da célula. Os autores salientam que o processo de adsorção de metais é sensivelmente dependente do pH (altera a forma do metal no meio e os grupos funcionais presentes na superfície da célula), e que uma biomassa tem um número finito de sítios ativos, ao aplicar-se uma modificação não se criam novos sítios, porém liberam-se sítios ocupados (ZABOCHNICKA-SWIATEK; RYGAL, 2018).

### | CONSIDERAÇÕES FINAIS |

Os resultados obtidos foram satisfatórios para a maioria dos metais estudados, sendo apenas Cromo VI o resultado considerado insatisfatório. Sobretudo, os resultados alcançados de remoção de Ferro II, Ferro III e Cromo III quando biomassa de *Heterochlorella luteoviridis* foi utilizada apontam a aplicação desta microalga como bioissorvente como tecnologia potencial para tratamento de efluentes que contenham estes metais. Contudo, essa avaliação preliminar indica que ambas *H. luteoviridis* e *C. sorokiniana* são alternativas aplicáveis como bioissorventes no tratamento de metais pesados.



Destaca-se que o processo testado não foi otimizado pelo ajuste de qualquer variável de processos, bem como não foram avaliados quaisquer pré-tratamentos da biomassa microalgal. É sugerido avaliar possíveis melhoras no processo associadas a alterações no pH das soluções, modificação do tempo de contato, utilização de concentrações de biomassa diferentes, bem como a aplicação de modificações químicas ou físico-químicas nas microalgas como pré-tratamentos para adsorção. A sinergia entre diferentes metais coexistindo em solução deve ser estudada, sendo desejável a realização de testes com efluentes industriais.

Ademais, entre estudos futuros, é sugerida a realização de uma investigação aprofundada da influência da integridade celular sobre resultados de adsorção por imagens de microscopia, bem como a análise da composição mássica do biossorvente após o processo de adsorção. Por fim, em integração com o conceito maior de biorrefinaria, sugere-se avaliar a viabilidade da aplicação no processo de adsorção da biomassa residual oriunda de processos de extração de carotenoides e de ácidos graxos.

#### | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS |

- Aguiar, M. R. P. De; Novaes, A. C. 2002. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*. v. 25. n. 6b. p. 1145-1154.
- Akhtar, N. Iqbal, M. Zafar, S. I. Iqbal, J. 2008. Biosorption characteristics of unicellular green alga *Chlorella sorokiniana* immobilized in loofa sponge for removal of Cr (III). *Journal of Environmental Sciences*. v. 20. p. 231-239.
- Akhtar, N. Iqbal, J. Iqbal, M. 2004. Removal and recovery of nickel (II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: characterization studies. *Journal of Hazardous Materials*. v. 108. p. 85-94.
- Heidelmann, G. P. Roldão, T. M. Egler, S. G. Nascimento, M. Giese. 2017. Uso de biomassa de microalga para biossorção de lantanídeos. *Holos*. v. 6. p. 170-179.
- Igberase, E. Ofomaja, A. Osifo, P. O. 2019. Enhanced heavy metal ions adsorption by 4-aminobenzoic acid grafted on chitosan/epichlorohydrin composite: Kinetics, isotherms, thermodynamics and desorption studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 123, p. 664-676.
- Jaeschke, D. P. Merlo, E. A. Mercali, G. D. Rech, R. Marczak, L. D. F. 2019. The effect of temperature and moderate electric field pre-treatment on carotenoid extraction from *Heterochlorella luteoviridis*. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 54, n. 2, p. 396-402.
- Molazadeh, P. Khanjani, N. Rahimi, M. R. Nasiri, A. 2015. Adsorption of lead by microalgae *Chaetoceros Sp.* and *Chlorella Sp.* from Aqueous Solution. *Journal of Community Health Research*. v. 4. p. 117-127.
- Moreira, D. R. 2010. Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia. Pontifícia Universidade Do Rio Grande do Sul (PUCRS).



- Nascimento, R. F. Do et al. 2014. Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. Fortaleza: Universidade Federal do Paraná (UFC).
- Romera, E. González, F. Ballester A. Blázquez, M. L. Muñoz. J. A. 2006. Biosorption with algae: A statistical review. *Critical Reviews in Biotechnology*, v. 26, n. 4, p. 223–235.
- Ruthven, D. M. 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: John Wiley and Sons.
- Schneider, I. A. Rubio, J. 1995. Tratamento de efluentes contendo metais pesados com a biomassa de macrófitos aquáticos. p. 547–561.
- Zabochnicka-Swiatek, M.; Rygal, A. 2018. The Effect of Biomass (*Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus armatus*) Concentrations on Zn 2+ , Pb 2+ and Cd 2+ Biosorption from Zinc Smelting Wastewater. *Engineering and Protection of Environment*, v. 20, n. 2, p. 211–220.
- ZENDRON, R. 2015. Mecanismos de neurotoxicidade e doenças neurológicas relacionadas à intoxicação por metais pesados. *Revista Brasileira de Nutrição Funcional*, v. 64, p. 45–51.