



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS -
PPGCA

**BIOSSORÇÃO DE ÍONS CROMO DE SOLUÇÃO AQUOSA
SINTÉTICA E EFLUENTE DE CURTUME UTILIZANDO
MACRÓFITAS AQUÁTICAS**

Cristiana Rocker

Toledo – Paraná – Brasil
2015



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS -
PPGCA

**BIOSSORÇÃO DE ÍONS CROMO DE SOLUÇÃO AQUOSA
SINTÉTICA E EFLUENTE DE CURTUME UTILIZANDO
MACRÓFITAS AQUÁTICAS**

Cristiana Rocker

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Douglas Cardoso Dragunski

Co-orientadora: Juliana Bortoli Rodrigues Mees

JUNHO/2015

Toledo – PR

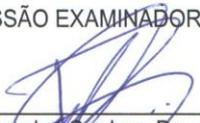
FOLHA DE APROVAÇÃO

CRISTIANA ROCKER

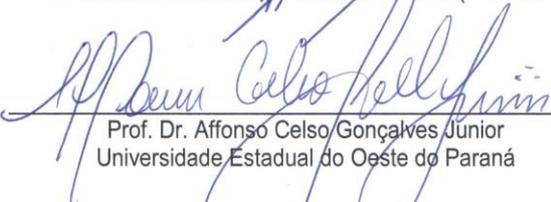
“Biossorção de íons cromo de solução aquosa sintética e efluente de curtume utilizando macrófitas aquáticas.”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Ambientais – Nível de Mestrado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, pela Comissão Examinadora composta pelos membros:

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Presidente)



Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Junior
Universidade Estadual do Oeste do Paraná



Profa. Dra. Josiane Caetano
Universidade Estadual do Oeste do Paraná



Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley
Universidade Estadual de Londrina

Aprovada em: 31 de julho de 2015.
Local de defesa: Auditório do GERPEL – UNIOESTE/campus de Toledo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por me dar força para superar as dificuldades.

Aos meus pais, Delci e José Rocker, pelo amor e incentivo recebido.

Ao meu esposo, Cláudio Tasca, pelo amor, compreensão e principalmente pela ajuda incondicional.

Ao meu orientador, Professor Douglas Cardoso Dragunski, pela confiança, paciência e ensinamentos transmitidos, mas principalmente por ter aceitado a orientação deste trabalho, meu eterno obrigada!

A minha co-orientadora, Professora Juliana Bortoli Rodrigues Mees, pelas importantes contribuições.

Ao Professor Affonso Celso Gonçalves Júnior, e a toda a equipe do Grupo de Estudos em Solo e Meio Ambiente (GESOMA-CNPq-UNIOESTE) pelo auxílio nas análises.

Ao Professor César Ricardo Teixeira Tarley e sua equipe, pelas análises de caracterização realizadas no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina.

Aos Professores da Universidade do Oeste do Paraná, em especial aos Professores Silvia Denofre de Campos, Conceição de Fátima Alves Olguin e Reinaldo Aparecido Bariccatti pela ajuda técnica concedida.

A empresa BOMBONATTO Indústria e Comércio de Couros Ltda, que forneceu o efluente utilizado nos experimentos.

Aos colegas do laboratório do Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Fotoquímica e Eletroquímica Ambiental (GIPeFEA), que me acompanharam e ajudaram neste trabalho, em especial a Andressa Colussi pelo auxílio nos experimentos.

Aos técnicos de laboratório e funcionários pela ajuda técnica.

A todos os colegas e Professores da pós-graduação em Ciências Ambientais pelo convívio e aprendizado.

A CAPES pela bolsa concedida.

MUITO OBRIGADA!

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	13
INTRODUÇÃO GERAL	15
Objetivo	20
Estrutura do Trabalho	20
ARTIGO I	21
Resumo	21
Abstract	22
1. Introdução	23
2. Materiais e Métodos	24
2.1. Preparo e caracterização do bioissorvente	24
2.2. Experimentos de bioissorção do Cr(III) de soluções aquosa sintética	26
2.3. Experimentos utilizando efluente de curtume na bioissorção de Cr(III)....	28
3. Resultados e Discussão	29
3.1. Caracterização dos bioissorventes e da água residual do processo de modificação química.....	29
3.2. Bioissorção em relação ao pH, tempo, isoterma, termodinâmica e dessorção com solução aquosa sintética de Cr(III)	34
3.3. Remoção de Cr(III) de efluente de curtume	43
4. Conclusões	45
5. Referências	46
ARTIGO II	52
Resumo	52
Abstract	53
1. Introdução	54
2. Materiais e Métodos	55
3. Resultados e Discussão	59
4. Conclusões	74
5. Referências	75
CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82

REFERÊNCIAS.....	83
ANEXOS	86

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Fluxograma geral do processamento do couro, onde cada etapa seguida do número 1 indica geração de resíduo líquido, número 2 resíduo sólido, e número 3 resíduo gasoso. Adaptado de Pacheco (2005)..... 16
- Figura 2.** *Salvinia molesta*..... 19
- Figura 3:** *Pistia stratiotes*..... 19

ARTIGO I

- Figura 1 A e 1B.** FTIR dos bio sorventes PN e PM, respectivamente antes e após bio sorção do íon metálico Cr(III)..... 30
- Figura 2.** Micrografias dos bio sorventes PN (A e B) e de PM (C e D) ampliadas 1600X..... 32
- Figura 3.** Valores de pH inicial–pH final versus pH inicial, obtidos no experimento de medida do PCZ com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl para PN e PM. Condições experimentais: tempo de agitação de 24 h, 250 rpm, temperatura..... 33
- Figura 4.** Condições experimentais: temperatura 30°C à 900°C , taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (20 mL min^{-1})..... 34
- Figura 5.** Efeito do pH na bio sorção de Cr(III) pelo bio sorvente da macrófita aquática PN e PM. Condições experimentais: concentração do íon metálico 30 mg L^{-1} , tempo de agitação de 24 h, 250 rpm, temperatura 25°C 35
- Figura 6.** Cinética de bio sorção do Cr(III) para os bio sorventes PN e PM. Condições experimentais: concentração do íon metálico 30 mg L^{-1} , pH 5,0, 250 rpm, temperatura 25°C 37
- Figura 7 A e 7 B.** Isotermas de bio sorção de Cr(III) pela macrófita aquática PN e PM, respectivamente. Condições experimentais: pH 5,0, tempo de agitação de 840 minutos, 250 rpm, temperatura 25°C 40
- Figura 8.** Testes com efluente bruto (T1) e da lagoa de tratamento biológico (T2) de curtume, utilizando os bio sorventes PN e PM. Condições experimentais: pH 5,0, tempo de agitação de 840 minutos, 250 rpm, temperatura 25°C 44

ARTIGO II

Figura 1 A e 1B. FTIR dos bio sorventes SN e SM, respectivamente, antes e após a bio sorção do íon metálico Cr(III)..... 60

Figura 2. Micrografias de SN (A e B) e de SM (C e D) ampliadas 1600 e 6000X.... 62

Figura 3. Valores de pH inicial–pH final versus pH inicial, obtidos no experimento de medida do PCZ com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl para SN e SM. Condições experimentais: tempo de agitação de 24 h, 250 rpm, temperatura 25°C 63

Figura 4. Condições experimentais: temperatura 30°C à 900°C , taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio (20 mL min^{-1})..... 64

Figura 5. Efeito do pH na bio sorção de Cr(III) pelos bio sorventes da macrófita aquática SN e SM. Condições experimentais: concentração do íon metálico 30 mg L^{-1} , tempo de agitação de 24 h, 250 rpm, temperatura 25°C 64

Figura 6. Cinética de bio sorção do Cr(III) para os bio sorventes SN e SM. Condições experimentais: concentração do íon metálico 30 mg L^{-1} , pH 5,0, 250 rpm, temperatura 25°C 66

Figura 7 A e 7 B. Isotermas de bio sorção de Cr(III) pela macrófita aquática SN e SM, respectivamente. Condições experimentais: pH 5,0, tempo de agitação de 840 minutos, 250 rpm, temperatura 25°C 68

Figura 8: Testes com efluente bruto (T1) e da lagoa de tratamento biológico (T2) de curtume, utilizando os bio sorventes SN e SM. Condições experimentais: pH 5,0, tempo de agitação de 840 minutos, 250 rpm, temperatura 25°C 72

LISTA DE TABELAS

ARTIGO I

Tabela 1. Análise de variância da resposta influência do pH na biossorção de íons Cr(III) pelos biossorbentes da macrófita aquática PN e PM..... 35

Tabela 2. Médias para a variável influência do pH na biossorção de íons Cr(III) pelo biossorvente PM a 1% de significância..... 36

Tabela 3. Parâmetros cinéticos obtidos por meio da linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para Cr(III) utilizando PN e PM..... 38

Tabela 4. Comparação das isotermas do modelo de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (DER) e Temkin para adsorção de Cr(III) pelos biossorbentes PN e PM..... 41

Tabela 5: Parâmetros termodinâmicos para a biossorção de Cr(III) utilizando os biossorbentes PN e PM..... 41

Tabela 6. Valores de biossorção e dessorção de Cr(III) pelos biossorbentes PN e PM..... 42

Tabela 7. Valores de turbidez e DQO do efluente bruto de curtume e após biossorção por PN e PM..... 45

ARTIGO II

Tabela 1. Análise de variância da resposta influência do pH na biossorção de íons Cr(III) pelo biossorvente da macrófita aquática SN e SM..... 65

Tabela 2. Médias para a variável influência do pH na biossorção de íons Cr(III) pelo biossorvente SM a 1% de significância..... 65

Tabela 3. Parâmetros cinéticos obtidos por meio da linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para Cr(III) utilizando SN e SM..... 67

Tabela 4. Comparação das isotermas do modelo de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (DER) e Temkin para bioissorção de Cr(III) pelos bioissorventes SN e SM..... 70

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos para a bioissorção de Cr(III) utilizando os bioissorventes SN e SM..... 70

Tabela 6. Valores de bioissorção e dessorção de Cr(III) pelos bioissorventes SN e SM..... 71

Tabela 7. Valores de turbidez e DQO do efluente bruto de curtume e após bioissorção por SN e SM..... 71

RESUMO

ROCKER, Cristiana. **Biossorção de íons cromo de solução aquosa sintética e efluente de curtume utilizando macrófitas aquáticas**. Toledo. 2015. 97 Folhas. Dissertação (Mestrado). Universidade do Oeste do Paraná – UNIOESTE. Toledo, 31 de Julho de 2015.

Efluentes contendo metais tóxicos apresentam sérios riscos ao meio ambiente e aos seres vivos, devido sua persistência no ambiente bioacumulam-se na cadeia trófica. O método de biossorção vem sendo amplamente testado no tratamento destes efluentes, por apresentar-se como uma alternativa de baixo custo e eficaz. O objetivo do trabalho foi analisar o processo de biossorção de Cr(III) de soluções aquosas sintéticas e de efluente de curtume utilizando a biomassa inativa das macrófitas aquáticas *Pistia stratiotes in natura* (PN) e quimicamente modificada (PM), *Salvinia molesta in natura* (SN) e quimicamente modificada (SM). Realizou-se a caracterização das biomassas e experimentos de biossorção em função do pH, tempo, concentração do íon Cr(III), temperatura e dessorção com a finalidade de se determinar a capacidade máxima de biossorção. Por meio das imagens de microscopia eletrônica de varredura dos biossorventes observou-se superfícies irregulares e heterogêneas, e a espectroscopia na região do infravermelho indicou que a modificação química com hidróxido de sódio e ácido cítrico removeu compostos fenólicos solúveis e aumentou os grupamentos carboxila envolvidos no processo de biossorção. Os estudos cinéticos demonstraram que o tempo médio necessário para o sistema entrar em equilíbrio é a partir de 240 minutos, e todos os biossorventes testados foram ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem, sendo que os biossorventes modificados também se ajustaram ao modelo de difusão intrapartícula. Os resultados de biossorção em função da concentração do íon Cr(III), indicaram a capacidade máxima de cada biossorvente. Dos biossorventes *in natura*, SN apresentou a maior capacidade de biossorção, com 25,70 mg g⁻¹, por outro lado, nas biomassas modificadas, PM atingiu maior capacidade com 58,16 mg g⁻¹. Os resultados foram ajustados a isoterma de Freundlich, sendo que o modelo de Langmuir apresentou bons ajustes aos biossorventes modificados. Por meio dos estudos termodinâmicos, constatou-se que tratam-se de reações espontâneas e exotérmicas, e os resultados de dessorção foram maiores para PM. Nos testes

utilizando o efluente bruto de curtume e da lagoa de tratamento biológico, SN mostrou-se mais vantajosa para a utilização no tratamento do efluente bruto e da lagoa de tratamento biológico, por apresentar a maior taxa de remoção de Cr(III). Considerando que a biomassa das macrófitas aquáticas *P. stratiotes* e *S. molesta* encontram-se abundantes no meio ambiente, a utilização das mesmas como bioissorvente é favorável para o tratamento de efluentes.

Palavras-chave: bioissorvente, modificação química, tratamento de efluentes.

ABSTRACT

ROCKER, Cristiana. **Biosorption of chromium ions of synthetic aqueous solution and tannery effluent using aquatic weeds**. Toledo. 2015. 97 leaves. Thesis (MS). University of Paraná West - UNIOESTE. Toledo, July 31, 2015.

Effluent containing toxic metals present serious risks to the environment and to living beings due to their persistence in the environment bioaccumulation on trophic chain. The biosorption method has been widely tested in the treatment of these effluents, by presenting itself as a low-cost alternative and effective. The objective of this work was to analyze the process of biosorption of Cr(III) from aqueous solutions and synthetic tanning effluent using inactive biomass of aquatic macrophytes *Pistia stratiotes in natura* (PN) and chemically modified (PM), *Salvinia molesta in natura* (SN) and chemically modified (SM). The characterization of the biomasses and biosorption experiments as a function of pH, time, concentration of ion Cr(III), and desorption temperature for the purpose of determining the maximum capability of biosorption. By means of the scanning electron microscopy images of biosorbents showed uneven surfaces and heterogeneous, and in the infrared spectroscopy indicated that the chemical modification with sodium hydroxide and citric acid removed soluble phenolics and increased the carboxyl groups involved in the biosorption process. Kinetic studies showed that the average time required for the system come into balance is from 240 minutes, and all the biosorbents tested were adjusted by the pseudo-second order model, the biosorbents also modified adjusted intraparticle diffusion model. The results of biosorption in function of the concentration of the ion Cr(III), indicated the maximum capacity of each biosorbent. Of biosorbents *in natura*, SN presented the highest capacity of biosorption, with 25.70 mg g^{-1} , on the other hand, the biomass modified PM reached capacity with 58.16 mg g^{-1} . The results were adjusted the Freundlich isotherm, and the Langmuir model presented good adjustment to the modified biosorbents. Using the thermodynamic studies, it was found that these are spontaneous and exothermic reactions, and the results of desorption were higher for PM. The tests using raw effluent from tannery and biological treatment pond, SN proved to be more advantageous for use in the treatment of raw sewage and biological treatment pond, for presenting the highest rate of removal of Cr(III). Whereas the biomass of aquatic

macrophytes *P. stratiotes* and *S. molesta* are abundant in the environment, the use of the same as biosorbent is favourable for the treatment of effluents.

Keywords: biosorbent, chemical modification, treatment of effluents.

INTRODUÇÃO GERAL

O descarte de efluentes líquidos industriais contendo metais potencialmente tóxicos sem o devido tratamento podem comprometer a qualidade dos corpos receptores e conseqüentemente a saúde dos seres vivos. Atividades de mineração, metalurgia, fabricação de produtos químicos e baterias, curtumes, indústrias de combustíveis fósseis, produção de plásticos e outros destacam-se pela quantidade de metais pesados descarregados em seus efluentes líquidos (ATIEH et al., 2010). O cromo é um dos metais amplamente utilizado e em grandes quantidades nas indústrias (VOLESKY, 2007).

O cromo está presente no ambiente em várias formas diferentes, as duas formas principais mais encontradas são o cromo trivalente (III) e o cromo hexavalente (VI), onde o primeiro atua no metabolismo da glicose, sendo um elemento essencial, e o segundo é tóxico (FETTER, 1993). No entanto, o Cr(III) mesmo sendo fundamental aos seres vivos, quando em altas concentrações pode causar efeitos adversos (KOTAS e STASICKA, 2000), e sob certas condições pode ser oxidado para o estado mais carcinogênico e mutagênico (Cr(VI)), por algumas bactérias ou pelo óxido de manganês presente no ambiente (SETHUNATHAN et al., 2005). Por isso a necessidade de estudos que envolvam as diferentes formas do metal.

A legislação brasileira prevê que a concentração máxima permitida para o lançamento de efluente em corpo receptor, de acordo com a Resolução do CONAMA, nº 430, de 13 de maio de 2011, para o Cr(VI) é $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e Cr(III) é $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

As indústrias automotivas e de curtimento de couro são exemplos de setores industriais que utilizam grandes quantidades de cromo (DOS SANTOS, 2013). A indústria de couro é um setor de grande importância para a economia brasileira, em 2011, couros e peles tiveram participação em 6,7% da balança comercial brasileira e seu crescimento na última década passou de US\$ 700 milhões em 2000 para US\$ 2,2 bilhões em 2011 (CICB, 2015). Por outro lado, as indústrias de couro, que promovem o curtimento das peles utilizando cromo são significativas fontes de poluição devido aos riscos gerados decorrentes da presença do metal em seus efluentes líquidos (ABREU e TOFFOLI, 2009). O Brasil consumiu em 2004 cerca de

51.500 toneladas de sulfato básico de cromo para o curtimento dos 37,6 milhões de couros produzidos no mesmo período, o que representa cerca de 12% do volume mundial de sulfato básico de cromo utilizado na indústria de curtimento (SCHEIBE e POHREN, 2005).

O processo de curtimento, que é a transformação das peles em couro, tem como principal objetivo estabilizar a estrutura fibrosa tornando a pele um material imputrescível, esse processo é dividido em cinco etapas principais, abate e esola, conservação, ribeira, curtimento e acabamento (MOREIRA e TEIXEIRA, 2003).

A Figura 1 apresenta um fluxograma geral do processamento do couro, indicando a geração de resíduos em cada etapa.



Figura 1. Fluxograma geral do processamento do couro, onde cada etapa seguida do número 1 indica geração de resíduo líquido, número 2 resíduo sólido, e número 3 resíduo gasoso. Adaptado de Pacheco (2005).

Segundo Pacheco (2005), os curtumes podem ser divididos em quatro tipos:

- Curtume integrado: realiza todas as operações, desde o couro cru até acabado;
- Curtume de *wet blue* (denominação do couro curtido ao cromo): processa desde o couro cru até o curtimento ao cromo;

- Curtume de semi-acabado: utiliza o couro *wet blue* como matéria prima e o transforma em semi-acabado, também chamado de *crust*;

- Curtume de acabamento: transforma o couro *crust* em couro acabado. Curtumes que processam o couro *wet blue* até seu acabamento final podem ser incluídos nesse tipo de curtume.

Dependendo da finalidade a que se destina o produto acabado do couro, existem variações no processo de curtimento, que pode ser realizado com taninos vegetais ou sintéticos e com o cromo (CAVALLET e SELBACH, 2008). No entanto, o processo de curtimento mais empregado mundialmente é utilizando o cromo, (PACHECO, 2005). O couro curtido ao cromo é chamado de *wet blue*, sendo couros catiônicos com boa afinidade a produtos químicos. Entre suas principais propriedades estão, estabilidade química, versatilidade em propriedades físicas (maciez, elasticidade), tingimento e acabamento com cores brilhantes, alta estabilidade dimensional e boa resistência ao calor na presença de água (estabilidade hidrotérmica) (GUTTERRES e MELLA, 2014). No entanto, apenas uma fração do cromo utilizado no processo de curtimento reage com as peles, o restante permanece no lodo (BASEGIO et al., 2002). Dos sais de cromo utilizados no processo de curtimento, apenas 60 a 70% reage com as peles, 30 a 40% do cromo permanece no efluente (ISMAILIA et al., 2005).

De acordo com Abreu e Toffoli (2009) o processo de curtimento além da geração de grandes quantidades de cromo, propicia a geração expressiva de material orgânico, e sais, tais como cloretos, sulfatos e carbonatos, assim como amoníaco, detergentes, emulsionantes, bactericidas, fungicidas, agentes de coloração, proteínas da pele, pelos, gordura, e outros componentes. De modo geral, os efluentes provenientes dos curtumes são tratados em estações de tratamento compreendendo as fases de pré-tratamento ou mecânico para remoção dos sólidos mais grosseiros, seguido do tratamento primário ou físico-químico onde realiza-se a coagulação/floculação e tratamento biológico ou secundário, geralmente sistemas aeróbios, que tem por objetivo degradar a matéria orgânica do efluente oriundo do tratamento primário (COOPER et al., 2011).

Outro método para o tratamento de efluentes, que não é comumente utilizado em curtumes, é o de adsorção, que apresenta vantagens por ser versátil e acessível (MIMURA et al., 2010), e porque o adsorvente pode ser regenerado (FU e WANG, 2011). No entanto, dependendo do material adsorvente o processo tem seu custo

elevado (MIMURA et al., 2010). A adsorção é um processo de separação onde ocorre um acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre duas fases, ou seja, entre uma superfície sólida e uma solução adjacente (DAHIYA et al., 2008).

Nos últimos anos diversos estudos têm sido realizados no campo da biossorção para a remoção de metais tóxicos em efluentes líquidos (MAHMOOD et al., 2010). De acordo com Volesky (2007), a biossorção é definida como a propriedade de certas biomoléculas de biomassas mortas em se ligar e concentrar íons ou outras moléculas a partir de soluções aquosas. Nos processos de biossorção vários mecanismos físico-químicos podem ocorrer, como adsorção, troca iônica, quelação, complexação e micro-precipitação (KOTRBA, 2011). A utilização de biossorbentes em escala industrial oferece vantagens significativas como baixo custo, disponibilidade, rentabilidade, facilidade de operação e eficiência (LI et al., 2007). Diversos biossorbentes tem sido testados na remoção de contaminantes, como materiais de origem biológica, resíduos industriais e agrícolas.

Segundo Saha e Orvig (2010), modificações químicas, otimização de parâmetros de biossorção, misturas de diferentes biossorbentes e o estudo de mecanismos de biossorção são estratégias fundamentais para a aplicação da técnica em escala industrial. As modificações químicas em geral, melhoraram a capacidade de adsorção (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008), provocando mudanças em suas características originais, como a formação de poros para aumento da área superficial (WANG e CHEN, 2009).

Devido a alta produtividade, as macrófitas aquáticas apresentam-se como uma alternativa eficiente e de baixo custo no tratamento de efluentes líquidos, principalmente pela elevada área superficial e a presença de grupos carboxila (SCHNEIDER, 1999; RUBIO et al., 2004). Espécies como *Salvinia molesta* e *Pistia stratiotes* quando presentes em ambientes aquáticos com alto teor de nutrientes reproduzem-se rapidamente. Nessas situações, tais espécies são em geral consideradas infestantes e nocivas, pois obstruem rios, lagos e represas, impedindo a navegação e alterando o ecossistema aquático (RUBIO et al., 2004), como por exemplo, impedimento da penetração da radiação subaquática, absorção de nutrientes, mudanças na estruturação física do ecossistema e redução da diversidade local (ESTEVES, 2011).

A macrófita aquática *Salvinia* é uma pteridófita, do tipo flutuante livre que consiste em um sistema de broto, e se reproduz assexuadamente, é o único gênero da família *Salviniaceae*, com ocorrência de 12 espécies no Brasil (SCHNEIDER, 1999). A espécie selecionada para esse estudo é a *Salvinia molesta* (Figura 2), com origem da região sudeste do Brasil, é bastante conhecida por causar infestações incontroláveis em alguns países (SCHNEIDER, 1999).



Figura 2. *Salvinia molesta*.

A macrófita *Pistia stratiotes* (Figura 3) popularmente conhecida como alface d'água, do tipo flutuante livre pertencente a família das *Araceae*, apresenta capacidade rápida de multiplicação vegetativa, habilidade para regenerar-se a partir de pequenas porções do talo e independência parcial ou completa das estruturas sexuais de reprodução (MARTINS et al., 2002).



Figura 3. *Pistia stratiotes*.

Os estudos no campo da bio sorção tem demonstrado a eficácia dos bio sorventes na remoção de íons metálicos presentes em soluções sintéticas, porém a aplicação no tratamento de efluentes ainda é muito restrita. Um dos problemas é a variedade de contaminantes que podem estar presentes em efluentes industriais, os quais podem interferir na capacidade do bio sorvente (MIMURA et al., 2010). Por isso faz-se necessário a aplicação dos bio sorventes no tratamento de efluentes reais e nas condições industriais.

Objetivo

O objetivo deste trabalho foi investigar a eficácia da bio sorção de íons Cr(III) de soluções aquosas sintéticas e efluente de curtume, utilizando a biomassa inativa das macrófitas aquáticas *Pistia stratiotes* e *Salvinia molesta in natura* e quimicamente modificadas com hidróxido de sódio e ácido cítrico.

Estrutura do Trabalho

A dissertação está estruturada em quatro partes, conforme descrito abaixo:

- a) Introdução Geral contendo objetivo e estrutura do trabalho;
- b) Artigo I - intitulado “Bio sorção de íons Cr(III) de soluções aquosas sintéticas e efluente de curtume utilizando a macrófita aquática *Pistia stratiotes*”, contendo introdução, materiais e métodos, resultados e discussão, conclusões e referências;
- c) Artigo II - intitulado “Tratamento de efluente de curtume por meio da bio sorção de íons Cr(III) com a macrófita aquática *Salvinia molesta*”, contendo introdução, materiais e métodos, resultados e discussão, conclusões e referências;
- d) Considerações Finais, Sugestões para Trabalhos Futuros, Referências e Anexos.

ARTIGO I

Biossorção de íons Cr(III) de soluções aquosas sintéticas e efluente de curtume utilizando a macrófita aquática *Pistia stratiotes*

Biosorption of Cr(III) ions from aqueous solutions and synthetic tannery effluent using the macrophyte *Pistia stratiotes*

Preparado de acordo com as normas da revista Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ANEXO A).

Resumo

O cromo é um metal tóxico amplamente utilizado em processos industriais, por isso a preocupação com os efluentes líquidos gerados é constante, uma vez lançados sem o devido tratamento podem comprometer a qualidade do corpo receptor. O trabalho teve por objetivo analisar o processo de biossorção na remoção de íons Cr(III) de soluções aquosas sintéticas e de efluente de curtume utilizando como biossorvente a macrófita aquática *Pistia stratiotes in natura* (PN) e quimicamente modificada (PM) com hidróxido de sódio e ácido cítrico. Realizou-se a caracterização da biomassa e experimentos de biossorção em função do pH, tempo, concentração do íon cromo, temperatura e dessorção com a finalidade de determinar a capacidade máxima de biossorção. Estudos cinéticos indicaram que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais, o modelo de difusão intrapartícula também apresentou bons ajustes para PM. O resultado da isoterma para PM foi descrito pelos modelos de Langmuir e de Freundlich, com capacidade máxima de biossorção de 58,16 mg g⁻¹, para PN seguiu somente o modelo de Freundlich, com remoção máxima de Cr(III) de 19,80 mg g⁻¹. Os estudos termodinâmicos demonstraram que os processos de biossorção são espontâneos e exotérmicos e a dessorção para PN foi menor quando comparada à PM que apresentou maior dessorção. Nos testes utilizando efluente bruto de curtume e da lagoa de tratamento secundário, os melhores resultados obtidos foram para PM com remoção de 65,44% de Cr(III) da lagoa de tratamento biológico. O trabalho mostra que a utilização da macrófita *P. stratiotes* como biossorvente

apresenta-se como uma alternativa eficaz e de baixo custo e que estudos complementares são necessários a fim de avaliar a sua viabilidade para aplicação em escala industrial.

Palavras-chave: metais, modificação química, tratamento de efluentes.

Abstract

Chromium is a toxic metal widely used in industrial processes, so the concern with the effluents generated is constant, once released without proper treatment can compromise the quality of the receiver's body. The study aimed to analyze the biosorption process on removal of Cr(III) ions aqueous solutions and synthetic tanning effluent using as biosorbent to *Pistia stratiotes* macrophyte *in natura* (PN) and chemically modified (PM) with sodium hydroxide and citric acid. The characterization of biomass and biosorption experiments as a function of pH, time, concentration, temperature, and chromium ion desorption in order to determine the maximum capacity of biosorption. Kinetic studies indicated that the order was the pseudo-segunda order model which best represented the experimental data, the intraparticle diffusion model also presented good adjustment to PM. The result of the isotherm for PM was described by Langmuir and Freundlich models, with maximum capacity of biosorption of 58.16 mg g^{-1} , followed only for PN Freundlich model, with maximum removal of Cr(III) of 19.80 mg g^{-1} . The thermodynamic studies demonstrated that the processes of biosorption are spontaneous and fluxes and desorption for PN was lower when compared to the PM that showed the highest desorption. The tests using raw effluent from tannery and secondary treatment pond, the best results were for PM with removal of 65.44% of Cr(III) secondary treatment pond. The work shows that the use of the macrophyte *P. stratiotes* as biosorbent presents itself as an effective and low-cost alternative and that additional studies are required to evaluate their feasibility for implementation on an industrial scale.

Keywords: metals, chemical modification, wastewater treatment.

1. Introdução

Os efluentes líquidos contendo metais tóxicos quando dispostos de maneira inadequada, podem causar a contaminação do corpo receptor. Indústrias de operações de mineração, curtumes, indústria de alcalinos, radiadores, fundição, baterias, papel, pesticidas entre outros, contêm metais nas águas residuais geradas, sendo os mais encontrados cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel, mercúrio e zinco (FU e WANG, 2011). Os metais tóxicos não são biodegradáveis, e como resultado podem acumular-se nos seres vivos, causando toxicidade e problemas de saúde (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008). Assim, quanto maior o nível trófico na cadeia alimentar maiores os efeitos tóxicos causados (FAROOQ *et al.* 2010).

Dentre os metais, o cromo é amplamente utilizado em processos industriais, como bronzeamento, galvanoplastia, tratamento de metais, pintura, fabricação de aço, explosivos, cerâmica, fotografia (SELVI *et al.*, 2001) e em curtumes. O cromo pode ser encontrado em duas formas principais, cromo trivalente (III) e o cromo hexavalente (VI), onde o primeiro atua no metabolismo da glicose, sendo um elemento essencial, e o segundo é tóxico (FETTER, 1993). Sob certas condições o Cr(III) pode ser oxidado para o estado Cr(VI), por algumas bactérias ou pelo óxido de manganês (MnO_2) presente no ambiente (SETHUNATHAN *et al.*, 2005).

As indústrias de couro, que promovem o curtimento das peles utilizando cromo são significativas fontes de poluição devido aos riscos gerados decorrentes da presença deste elemento em seus efluentes líquidos (ABREU e TOFFOLI, 2009). O curtimento, que é a transformação das peles em couro, pode ser de origem vegetal, com taninos vegetais, ou mineral, onde normalmente utiliza-se o cromo (curtimento com cromo trivalente). O curtimento utilizando o cromo é o método mais empregado mundialmente, devido ao processamento curto e pela qualidade que confere ao couro (PACHECO, 2005).

Diversos métodos são utilizados no tratamento de efluentes líquidos industriais para a remoção do cromo, incluindo a redução, precipitação, troca iônica e extração por solvente (SELVI *et al.*, 2001). Os métodos de adsorção também podem ser utilizados, no entanto dependendo do material adsorvente o processo tem seu custo elevado (MIMURA *et al.*, 2010). Desta forma, os biossorventes (materiais de origem biológica), mostram-se como uma alternativa por serem renováveis, possuírem baixos custos e apresentarem elevada eficácia na remoção

de metais (FU e WANG, 2011). Para Volesky (2007) a biossorção é definida como a propriedade de certas biomoléculas de biomassas mortas em se ligar e concentrar íons ou outras moléculas a partir de soluções aquosas. Diferentemente do processo de bioacumulação que tem por base o transporte metabólico ativo. Estudos tem mostrado os resultados positivos obtidos por diferentes biossorbentes, como algas, fungos, bactérias, resíduos agroindustriais, sub-produtos agrícolas, macrófitas aquáticas, entre outros (GEROLA *et al.*, 2013; MENEGHEL *et al.*, 2013; DOS SANTOS *et al.*, 2010; DE SOUZA *et al.*, 2012; MASSOCATTO *et al.*, 2013; VILAS BOAS *et al.*, 2012; SALVADO *et al.*, 2012; MAGRO *et al.*, 2013; MÓDENES *et al.*, 2009; BURATTO *et al.*, 2012). O processo de biossorção pode ser melhorado com a realização de modificações químicas nos biossorbentes provocando mudanças em suas características originais, como a formação de poros para aumento da área de contato com a solução (WANG E CHEN, 2009).

A utilização de macrófitas aquáticas como biossorvente apresenta-se como uma estratégia para remediar os prejuízos causados pelas suas infestações (ESTEVES, 2011), além de sua comprovada eficácia na remoção de metais tóxicos, óleos, corantes e tensoativos (SCHNEIDER e RUBIO, 2003; MÓDENES *et al.*, 2013; ELANGO VAN *et al.*, 2008; VERMA *et al.*, 2007). Os biossorbentes, mesmo sendo amplamente testados na remoção de íons metálicos presentes em soluções sintéticas, a sua aplicação no tratamento de efluentes líquidos industriais ainda é muito restrita. Um dos problemas é a variedade de contaminantes que podem estar presentes nos efluentes, os quais podem interferir na eficácia do biossorvente (MIMURA *et al.*, 2010), por isso faz-se necessário verificar a capacidade das biomassas na remoção de metais presentes em efluentes reais. O trabalho teve por objetivo analisar o processo de biossorção na remoção de íons Cr(III) de soluções aquosas sintéticas e de efluente de curtume utilizando a macrófita aquática *Pistia stratiotes in natura* (PN) e quimicamente modificada (PM).

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparo e caracterização do biossorvente

Coletou-se um indivíduo da espécie no Instituto de Pesquisa em Aquicultura Ambiental (InPAA), no Município de Toledo/PR, e foram cultivadas em água de

nascente por um período de aproximadamente dois meses, para os ensaios utilizou-se as plantas jovens. As mesmas foram submetidas a lavagens com água corrente e destilada para eliminar possíveis restos de sedimentos (VERMA *et al.*, 2007; MÓDENES *et al.*, 2013), após escorrido o excesso de água, as macrófitas inteiras (raiz e folha), foram submetidas a secagem em estufa de circulação de ar a 70°C, por um período de 48 h (VERMA *et al.*, 2007). Em seguida foram trituradas em moinho de facas e peneiradas (Bertel Peneira) de 48 mesh para obtenção de partículas homogêneas e menores que 0,300 mm. Os ensaios foram realizados com parte da biomassa *in natura* (não submetida a nenhum tratamento) e parte realizou-se uma modificação química com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido cítrico.

Primeiramente realizou-se a modificação com NaOH, onde a cada grama do material adicionou-se 20 mL de uma solução de 0,1 mol L⁻¹ NaOH. Agitou-se a mistura por 2 h, posteriormente, lavou-se o biossorvente com água destilada repetidas vezes, seguido de secagem em estufa de circulação de ar a 55°C, durante 24 h (SOUZA *et al.*, 2012), a água residual da modificação química foi armazenada. Após o tratamento com NaOH, o biossorvente foi submetido a modificação química com ácido cítrico. Adicionou-se uma solução de 1,2 mol L⁻¹ de ácido cítrico na proporção de 8,3 mL de solução por grama de amostra, onde permaneceu em agitação por 30 minutos. Todo o material foi lavado com água destilada repetidas vezes e seco em estufa a 55°C, durante 24 h (SOUZA *et al.*, 2012). As águas residuais dos processos da modificação química foram misturadas e analisou-se os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, turbidez e matéria orgânica, por meio de ensaios de Demanda Química de Oxigênio (DQO), conforme APHA (2005).

No intuito de obter informações referente a estrutura e composição das biomassas, utilizou-se técnicas para melhor entendimento dos mecanismos de interação entre o metal e os sítios dos biossorventes. A caracterização consistiu: na Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para determinação dos grupos funcionais; Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterização morfológica; Ponto de Carga Zero (PCZ) para verificar o ponto da carga neutra do pH; Análise termogravimétrica (TG) para analisar a perda ou a agregação de massa à amostra em temperaturas variadas e análise da presença de cromo nos biossorventes.

Os espectros de infravermelhos FTIR foram obtidos por meio do equipamento Spectrometer Frontier. Em uma proporção de 1 mg de amostra para 100 mg de

brometo de potássio (KBr), após maceradas foram colocadas em um pastilhador e a análise realizada na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . As análises foram realizadas com os biossorventes PN e PM antes e após o processo de biossorção.

Para a caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) as amostras foram acondicionadas em uma fita adesiva dupla face de carbono e fixadas em um suporte. Posteriormente, foram metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 30 nm utilizando-se um metalizador Baltec Scutter Coater SCD 050. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o FEI Quanta 200 operando em voltagem de 30 kV. A análise foi realizada no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

O PCZ é definido como o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra (MIMURA *et al.*, 2010). Para o procedimento utilizou-se 0,5 g do biossorvente com 50 mL da solução aquosa de cloreto de potássio (KCl) na concentração 0,5 mol L^{-1} , com pH variando de 1,0 a 9,0 pelo ajuste com ácido clorídrico (HCl) e NaOH. Após 24 h de agitação em agitador orbital (modelo Lab-Line 3545) (250 rpm), temperatura ambiente (25°C), verificou-se o pH final e os valores obtidos foram expressos por meio do gráfico de pH final-pH inicial versus pH inicial, sendo que o PCZ corresponde ao valor que intercepta o eixo X para cada amostra ($\text{pH}_f - \text{pH}_i = \text{zero}$).

A termogravimetria permite analisar a perda de massa, com o aumento da temperatura, fornecendo informações sobre as faixas limites de temperatura de uso das mesmas. A análise térmica foi realizada em um analisador termogravimétrico TGA 4000 Perkin Elmer, onde as amostras foram aquecidas a uma temperatura que variou entre 30°C à 900°C sob taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} , em atmosfera de nitrogênio, sob fluxo de 20 mL min^{-1} . A análise foi realizada no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Para verificar a presença de cromo na biomassa realizou-se uma digestão nitroperclórica (AOAC, 2005) e a concentração do metal foi obtida em espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/chama) (modelo GBC 932 AA), com limite de quantificação do cromo de 0,01 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

2.2. Experimentos de biossorção do Cr(III) de soluções aquosa sintética

Para os experimentos verificou-se a biossorção em função do pH, tempo, concentração do íon metálico, temperatura e dessorção. Os ensaios foram realizados em batelada utilizando 0,5 g do biossorvente para 50 mL da solução (RODRIGUES *et al.*, 2006), de nitrato de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ Vetec, 98%) com concentração inicial de 30 mg L^{-1} (exceto na isoterma), as amostras foram agitadas em agitador orbital (modelo Lab-Line 3545) em 250 rpm, com temperatura ambiente (25°C) (exceto na termodinâmica), as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo e a concentração do metal obtida em espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/chama) (modelo GBC 932 AA), com limite de quantificação do cromo de $0,01 \text{ } \mu\text{g mL}$. A quantidade de metal adsorvido por grama de biossorvente no estado de equilíbrio, q_e (mg g^{-1}), foi calculada a partir da diferença da concentração do metal na fase aquosa antes e depois da biossorção utilizando a Equação (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Onde C_0 e C_e são a concentração inicial e equilíbrio de íons do metal na solução (mg L^{-1}), respectivamente, V é o volume de solução de metal (L) e m a massa do biossorvente seco (g). A porcentagem de remoção do metal (R , %) a partir da solução foi calculada utilizando a Equação (2):

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} \quad (2)$$

Todos os ensaios foram realizados em duplicata, e os dados expressos como média da duplicata. Para determinar o melhor pH na biossorção do Cr(III) analisou-se a faixa de pH de 3,0 a 6,0 pelo ajuste com HCl e NaOH, com concentração do íon metálico de 30 mg L^{-1} . Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), aplicando-se o teste de Tukey a 1% de probabilidade para comparação das médias, utilizando o programa BioEstat 5.0 (AYRES *et al.*, 2007).

No estudo cinético o tempo de contato entre os biossorventes e a solução variou de 2 a 1440 minutos, com concentração do íon metálico de 30 mg L^{-1} e pH definido experimentalmente. Com os resultados obtidos foram aplicados os modelos

de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. As isotermas de equilíbrio foram obtidas variando as concentrações de Cr(III) entre 10 mg L⁻¹ a 1,500 mg L⁻¹, para garantir a condição de equilíbrio empregou-se um tempo de contato de 840 minutos. A partir dos resultados foram aplicados os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (DER) e Temkin, das classificações de isotermas utilizou-se a de Giles *et al.* (1974). Nos estudos termodinâmicos variou-se a temperatura em 25°C, 30°C, 40°C e 50°C, com concentração do íon metálico de 30 mg L⁻¹ e pH 5,0. Posteriormente foram calculados os valores da Energia de Gibbs (ΔG), Entalpia (ΔH) e Entropia (ΔS) a partir das Equações (3) e (4):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

$$\ln(Kd) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

Onde, Kd é coeficiente de distribuição do adsorbato (L g⁻¹); T é a temperatura em kelvin (K); R corresponde a constante dos gases universal (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹). O gráfico de ln (Kd) versus 1/T deve ser linear com inclinação da reta (- $\Delta H/R$), e intercepta o eixo y em ($\Delta S/R$), fornecendo os valores de ΔH e ΔS .

Após os ensaios de bioissorção, o bioissorvente retido no papel filtro foi lavado com água destilada para remover qualquer excesso de metal da superfície, em seguida foi seco em estufa de circulação de ar por 24 h a 50°C. Posterior a secagem, adicionou-se ao bioissorvente 25 mL da solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e colocado sob agitação orbital constante (250 rpm), temperatura de 25°C, durante 24 h com intuito de remover o metal bioissorvido.

2.3. Experimentos utilizando efluente de curtume na bioissorção de Cr(III)

Determinadas as melhores condições nos ensaios com o efluente sintético, foram realizados os testes utilizando o efluente de um curtume que utiliza o couro *wet-blue* (denominação do couro quando curtido ao cromo), até o couro acabado. Coletou-se o efluente bruto e o efluente da lagoa de tratamento biológico ou secundário. Em ambos ensaios o pH foi ajustado para 5,0, utilizando 50 mL do

efluente em 0,5 g de bioissorvente, por um período de 840 minutos permaneceram em agitação orbital constante (250 rpm), em temperatura de 25°C. Antes e após os ensaios de bioissorção analisou-se a concentração de Cr(III), e nos testes com o efluente bruto verificou-se outros parâmetros como turbidez e DQO (APHA, 2005).

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização dos bioissorventes e da água residual do processo de modificação química

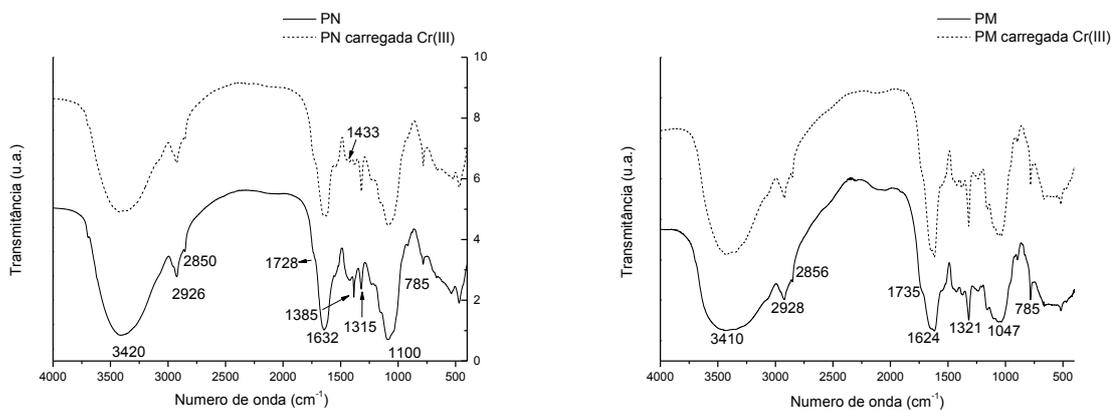
A modificação química consistiu em aumentar a capacidade de bioissorção de íons Cr(III), pelos grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. Os bioissorventes por serem materiais de origem biológica podem solubilizar compostos orgânicos no efluente a ser tratado, nesse sentido espera-se que a modificação química proporcione a retirada desses compostos visando reduzi-los ou anulá-los. No entanto, a modificação química além de aumentar os custos do processo, dará origem a uma água residual, que poderá tornar-se um agente contaminador dependendo de como e onde for executado o descarte da mesma, por isso alguns parâmetros físico-químicos deverão ser investigados (SILVA *et al.*, 2013). Para isso verificou-se o pH, turbidez e DQO.

O processo de modificação química e lavagem do bioissorvente gerou um volume total de 2 litros de água residual. O pH encontrado foi de 2,73 apresentando característica ácida, de acordo com a Resolução nº 430/2011 CONAMA, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes líquidos industriais o pH para lançamento deve estar na faixa de 5,0 a 9,0, portanto o pH da água residual necessitaria ser elevado.

O processo de modificação química, em geral, propicia a remoção de compostos fenólicos orgânicos do bioissorvente podendo aumentar a carga orgânica, o resultado da análise de DQO foi de 8,333 mg L⁻¹, na Resolução CEMA nº 70/2009 (PARANÁ, 2009) que prevê as condições e padrões de lançamentos de efluentes líquidos industriais no estado do Paraná os valores de referência para DQO variam de acordo com as características do empreendimento, com isso utilizou-se como referência os valores de DQO preconizados para outras atividades, que é de 200 mg L⁻¹. A turbidez encontrada foi de 732 UNT, na resolução nº 430/2011 não

foram realizadas ressalvas quanto aos valores de turbidez para o lançamento de efluentes líquidos industriais. Na resolução do CONAMA nº 357/2005, as condições de águas doces de classe 2 e 3 para turbidez é de 100 UNT. Mesmo não havendo valor de referência para lançamento observa-se que a turbidez da água residual é bastante elevada, assim como o resultado da DQO, desta forma faz-se necessário o tratamento da água residual, para atender os parâmetros de lançamento.

A caracterização das propriedades físicas e químicas e a quantificação dos possíveis grupos superficiais responsáveis pelo fenômeno de sorção são de grande importância na utilização de biossorventes (TSAI *et al.*, 2006). A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica utilizada na identificação de grupos funcionais (carboxila, hidroxila, entre outros) que são capazes de biossorver íons metálicos (AHALYA *et al.*, 2005). A análise do FTIR dos biossorventes teve por objetivo determinar os grupos funcionais responsáveis pela biossorção do metal e as alterações na estrutura dos grupos após a modificação química. A Figura 1 A e 1 B apresentam os resultados obtidos com os biossorventes PN e PM, antes e após o processo de biossorção do íon metálico, considerando a variação das frequências de vibrações.



Figuras 1 A e 1 B. FTIR dos biossorventes PN e PM, respectivamente antes e após biossorção do íon metálico Cr(III).

Com base na análise dos espectros, foram identificadas as bandas e os respectivos grupos funcionais. As bandas 3410 e 3420 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento vibracional da ligação ($-\text{OH}$ - hidroxila), as bandas 2926, 2928, 2856 e 2850 cm^{-1} representam a vibração assimétrica e simétrica do grupamento (C-H), as bandas 1728 e 1735 cm^{-1} representam carbonila pertencente ao grupo de ácidos

carboxílicos, as bandas 1632 a 1624 cm^{-1} correspondem a vibração do estiramento (C-N) e (C=O), a banda na faixa de 1321 cm^{-1} é atribuída ao estiramento (C-O); a banda na faixa de 1245 cm^{-1} representa o alongamento C-O de ácidos carboxílicos; a banda na faixa de 1047 cm^{-1} é atribuída ao estiramento (C-O) em alcoóis e fenóis e ao estiramento (-COO).

Constatou-se que a banda em 3410 cm^{-1} na PM, ficou mais alargada, indicando um possível aumento nos grupamentos (-OH), proveniente da modificação com o ácido cítrico. As macrófitas aquáticas contém lignina e celulose, quando o material celulósico é submetido a um tratamento com NaOH os compostos fenólicos solúveis são removidos e os sítios ativos ficam mais disponíveis, melhorando a bioissorção (GURGEL, 2007). A modificação química com ácido cítrico, tem o objetivo de introduzir grupos carboxilato na estrutura do bioissorvente, que de acordo com Blázquez *et al.* (2009) os grupamentos carboxila são os principais grupos envolvidos na ligação de cromo por biomassas, desta forma após a modificação química observa-se um acréscimo no pico 1735 cm^{-1} , indicando um aumento na quantidade de grupos carboxila (SOUZA *et al.*, 2012). Estes grupos podem contribuir para a interação com os metais, que devido a variação do pH passam a apresentar cargas negativas (RODRIGUES *et al.*, 2006).

A intensidade das bandas relativas a biomassa carregada com Cr(III) foi minimizada ou ligeiramente deslocada para ambos bioissorventes. A principal alteração observada é no pico 1385 cm^{-1} , que corresponde ao grupamento (C-N), em que o mesmo aparece somente em PN sem estar carregada com Cr(III), e após a modificação química esse pico tem sua intensidade diminuída, indicando uma possível interação do íon com este grupamento. Com base nos resultados identifica-se que nas estruturas desses bioissorventes existem aminas, hidroxila, e grupos carboxílicos.

Com o propósito de conhecer a morfologia dos bioissorventes, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens da superfície da macrófita PN e PM são apresentadas na Figura 2, ampliadas 1600 vezes. De modo geral observa-se uma superfície irregular e heterogênea, acredita-se que tais características sejam favoráveis para adsorção. Após a modificação química foram observadas alterações na superfície, tornando-as mais cristalinas e espessas. A modificação química com NaOH altera a cristalinidade da celulose, além disso de

acordo com Fan *et al.* (1987) pode ocorrer um inchaço na estrutura levando a um aumento da área superficial interna.

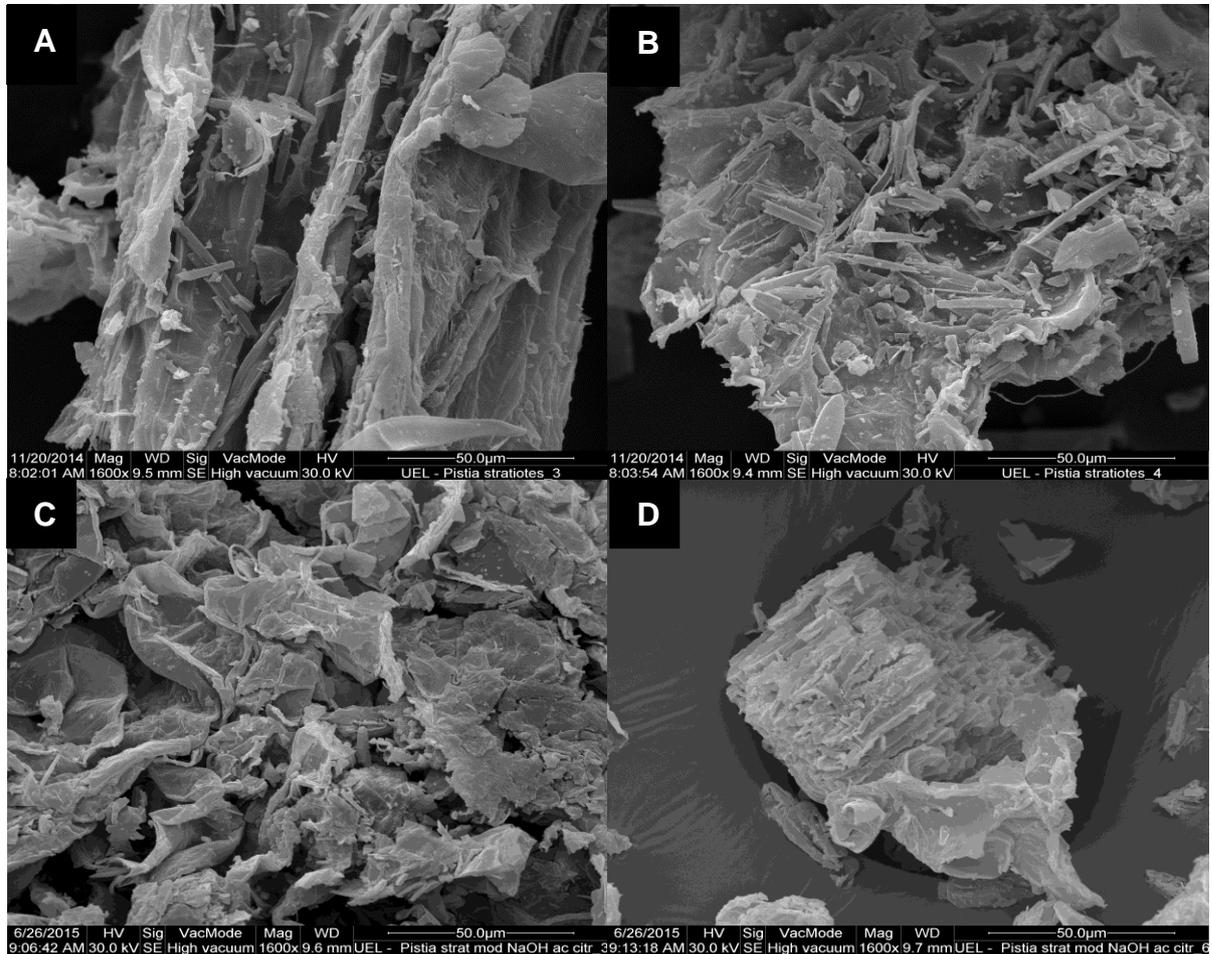


Figura 2. Micrografias dos biossorbentes PN (A e B) e de PM (C e D) ampliadas 1600X.

Para determinar a carga superficial de PN e PM utilizou-se os valores do PCZ, conforme demonstrados na Figura 3. Os resultados apresentados referem-se ao pH final–pH inicial versus pH inicial para os biossorbentes utilizando KCl na concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O PCZ corresponde ao valor que intercepta o eixo X para cada amostra, dessa forma verifica-se o pH 6,0 para PN e pH 2,5 para PM. Por meio dos valores distintos de PZC, é possível identificar mudança nos grupos funcionais após a modificação química, confirmado pelo FTIR. Destaca-se ainda que a solução com pH abaixo do PCZ, o biossorbente apresentará predominância de carga superficial positiva e em pH acima do PCZ, a carga superficial líquida será negativa (MIMURA *et al.*, 2010).

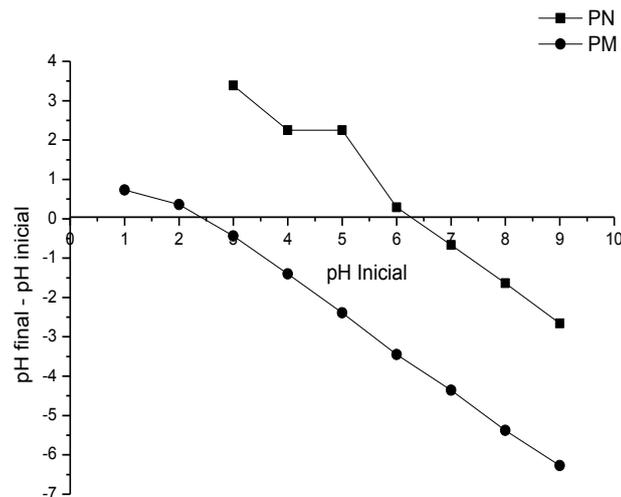


Figura 3. Valores do pH inicial-pH final versus pH inicial obtidos no experimento de medida do PCZ com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl para PN e PM. Condições experimentais: tempo de agitação de 24 h, 250 rpm, temperatura 25°C .

Com a análise termogravimétrica (TG), dos biossorventes PN e PM é possível estabelecer a perda de massa em função da temperatura. Toda biomassa vegetal é composta por hemicelulose, celulose e lignina (HAN *et al.*, 2010). Dessa forma, a perda de massa global pode estar relacionada com a humidade, hemicelulose, celulose e lignina.

A análise dos resultados (Figura 4) pode ser dividida em duas etapas principais. A primeira perda de massa em até 100°C foi de 10,62% para PN e de 9,60% para PM, essa perda refere-se a eliminação de umidade do material. Na segunda etapa, a perda de massa para PN foi de 37,75% em temperatura de 230°C , e para PM em temperatura de 255°C a perda de massa foi de 50,57%, essa perda de massa indica a decomposição da hemicelulose e celulose, e também perda de água remanescente. Desta forma, observa-se que após a modificação química a biomassa tornou-se mais estável termicamente. A decomposição da lignina ocorre em temperaturas variando entre $380\text{-}500^{\circ}\text{C}$ (HAN *et al.*, 2010), sendo observada somente para PM. A decomposição da lignina possivelmente é decorrente da modificação com NaOH, uma vez que essa modificação pressupõe a solubilização de hemicelulose e de lignina (LI *et al.*, 2007).

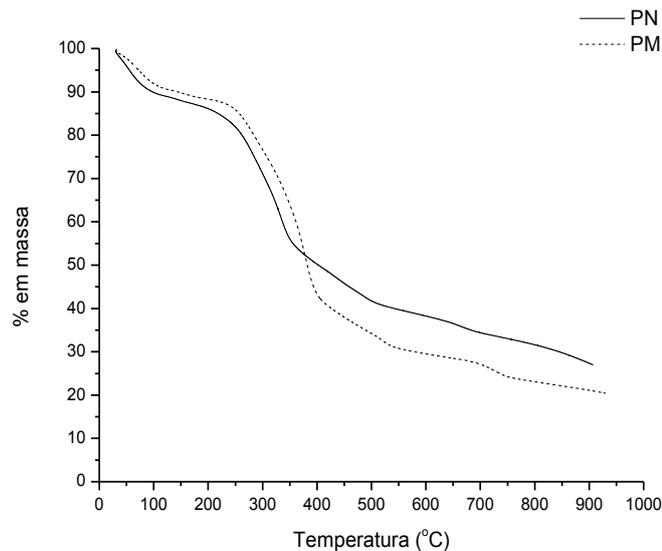


Figura 4. Curvas da análise termogravimétrica para PN e PM. Condições experimentais: temperatura 30°C à 900°C, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, atmosfera de nitrogênio (20 mL min⁻¹).

Com o intuito de verificar a presença de Cr(III) nos bioadsorventes (PN e PM) antes da aplicação nos ensaios de bioadsorção, realizou-se uma digestão nitroperclórica e verificou-se a concentração do metal por meio da espectrometria de absorção atômica com chama, sendo o limite de quantificação de 0,01 µg mL, para ambos bioadsorvente não detectou-se presença do metal.

3.2. Bioadsorção em relação ao pH, tempo, isoterma, termodinâmica e dessorção com solução aquosa sintética de Cr(III)

O pH é um fator de extrema importância para os processos de bioadsorção de metais. Na Figura 5 são apresentadas as taxas de remoção de Cr(III) na faixa de pH 3,0 a 6,0. Com os resultados obtidos realizou-se a análise estatística por meio programa BioEstat 5.0, com os testes de Análise de Variância (ANOVA) e o pós-teste de Tukey, para verificar a existência de diferença entre os valores obtidos em cada experimento.

A análise de variância (Tabela 1), ao nível de significância de 1%, mostrou que os resultados obtidos para o bioadsorvente PN, não foram significativos, dessa forma qualquer um dos pHs testados poderiam ser utilizados nos experimentos, já os

resultados para o bioissorvente PM, influenciaram de forma significativa na eficácia da bioissorção.

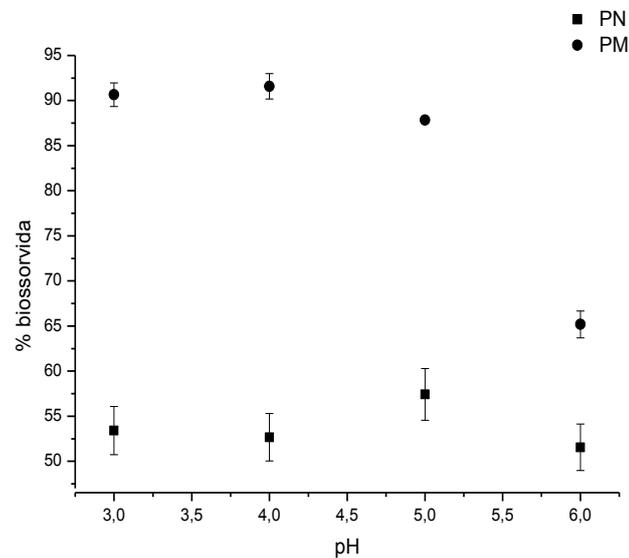


Figura 5. Efeito do pH na bioissorção de Cr(III) pelos bioissorventes da macrófita aquática PN e PM. Condições experimentais: concentração do íon metálico de 30 mg L^{-1} , tempo de agitação de 24 h, 250 rpm, temperatura 25°C .

Tabela 1. Análise de variância da resposta influência do pH na bioissorção de íons Cr(III) pelos bioissorventes da macrófita aquática PN e PM.

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F_0	P-valor
PN	3	32,500	10,833	2,5490	0,1940
PM	3	90,6 e+01	301,833	201,2222	0,0007

Os resultados referente à influência dos pHs testados foram confirmados por meio do teste de Tukey o qual determina a diferença múltipla das medidas entre os parâmetros analisados, ao nível de 1% de significância. A menor média obtida foi no pH 6,0 que difere dos outros três pHs, por outro lado, os pHs 3,0, 4,0 e 5,0 não diferem entre si, conforme demonstrado Tabela 2.

A partir dos resultados obtidos os demais experimentos para ambos bioissorventes foram realizados utilizando as soluções ajustadas em pH 5,0. A escolha levou em consideração a Resolução nº 430/2011 CONAMA, que preconiza para lançamento de efluente líquido de qualquer fonte poluidora o pH deve estar na faixa de 5,0 a 9,0, desta forma a aplicação em larga escala tem seus custos minimizados por não requerer ajustes constantes de pH.

Tabela 2. Médias para a variável influência do pH na bio sorção de íons Cr(III) pelo bio sorvente PM a 1% de significância.

Média	pH			
	3,0	4,0	5,0	6,0
	90a	91a	87a	65b

Médias nas linhas, seguidas de mesmas letras, não diferem ($P > 0,01$) pelo teste de Tukey.

Em outros estudos realizados com remoção de Cr(III) o pH 5,0 também mostrou-se mais satisfatório (GONÇALVES Jr. *et al.*, 2013; DOS SANTOS *et al.*, 2012; SOUZA *et al.*, 2012) além disso, em pH acima de 6,0 pode ocorrer a precipitação do cromo, como hidróxidos de cromo (SANTOS *et al.*, 2012). Lindino *et al.* (2014), destacam que valores extremos de pH, podem comprometer a estrutura do bio sorvente, ocasionando distorção e perda da massa celular significativa.

Definido o pH 5,0 e tendo como base os valores do PCZ, verifica-se que a carga superficial de PN é positiva, e de PM apresentou-se negativa. O Cr(III) é um íon catiônico, nesse caso a superfície de PM predominantemente negativa favorece a bio sorção, já a carga positiva na superfície de PN, em geral pode desfavorecer o processo de bio sorção. No entanto, os resultados demonstram remoção do íon metálico por PN, com isso não é possível avaliar o processo de bio sorção do metal somente em relação à carga da superfície do bio sorvente (MIMURA *et al.*, 2010).

Os testes cinéticos possibilitam quantificar o tempo necessário para a reação de adsorção atingir o equilíbrio, prevendo a necessidade de efetuar a regeneração ou troca do material. Na Figura 6 são apresentados os resultados dos testes cinéticos da bio sorção do íon Cr(III), pela biomassa de PN e PM. Para PN ocorreu uma maior bio sorção ($Q_{eq} 2,20 \text{ mg g}^{-1}$) em 60 minutos, atingindo o equilíbrio a partir deste tempo. Para o PM a maior remoção do íon metálico foi $2,77 \text{ mg g}^{-1}$ em 240 minutos, atingindo o equilíbrio a partir desse tempo. Quando comparados PN atingiu o equilíbrio em um tempo menor, por outro lado a remoção de Cr(III) também foi menor, PM removeu cerca de 27% a mais do metal, mas requereu um tempo maior, que pode estar associado a alterações na superfície do bio sorvente, como por exemplo, aumento dos poros, verificado pelo modelo de difusão intrapartícula, onde o bio sorvente levaria um tempo maior para penetrar nos poros disponibilizados após a modificação química.

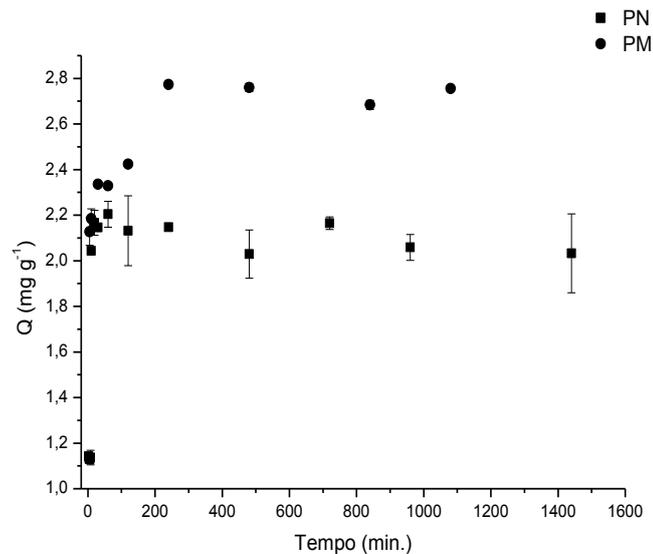


Figura 6. Cinética da bioadsorção do Cr(III) para os biossorbentes PN e PM. Condições experimentais: concentração do íon metálico de 30 mg L⁻¹, pH 5,0, 250 rpm, temperatura 25°C.

Módenes *et al.* (2013), utilizando outra espécie de macrófita aquática (*Eichhornia crassipes*) na remoção de íons cádmio, cobre e zinco, obteve taxas de remoção de 50% na concentração dos metais nos primeiros 15 minutos. De modo geral, os resultados nos estudos utilizando macrófitas aquáticas como biossorbente, apresentam boas taxas de remoção de metais, visto que outros biossorbentes não apresentam a mesma eficácia ou então o tempo requerido para atingir o equilíbrio é longo, conforme descrito no estudo de Dhir e Kumar (2010) utilizando a macrófita aquática *Salvinia* sp. e resíduos agrícolas (palhas de trigo e arroz) na remoção de cromo, cádmio e níquel, onde a biomassa de *Salvinia* sp. apresentou maior potencial de remoção para os três metais testados.

Um estudo realizado por Chakraborty e Mukherjee (2013), utilizando *P. stratiotes* em um processo de bioacumulação (biomassa ativa - envolve o metabolismo da planta), na remoção de Cr(VI) em efluente de curtume, obteve remoção de 84% de uma concentração inicial de 2,17 mg L⁻¹, em um período de 144 horas. Nesse sentido a utilização da macrófita como biossorbente, mostra-se vantajosa, principalmente pelo tempo curto requerido, e por permitir a remoção de cromo em concentrações maiores, uma vez que ao utilizar a biomassa ativa, concentrações elevadas podem ocasionar toxicidade à planta.

Na sequência foram aplicados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Por meio dos modelos pode-se observar que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou ótimo ajuste aos dados experimentais para ambos biossorventes, com valores do coeficiente de determinação linear (R^2) próximos de um, indicando uma forte interação entre o metal e o biossorvente. Além disso, os valores de Q calculado por este modelo são próximos dos valores experimentais conforme apresentado na Tabela 3. O modelo de pseudo-segunda ordem proposto por Ho e McKay (2000), tem base na suposição de que o limitante da velocidade pode ser sorção química ou quimiossorção, envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos obtidos por meio da linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para Cr(III) utilizando PN e PM.

		Amostras	
		PN	PM
Q exp (mg g ⁻¹)		2, 204	2,772
Pseudo 1 ^a Ordem $\log(Q_{eq} - q_t) = \log Q_{eq} - \frac{k_1 \cdot t}{2,303}$	K ₁ (min ⁻¹)	7,592E-4	0,002
	Q (mg g ⁻¹)	0,226	0,362
	R ²	0,017	0,082
Pseudo 2 ^a Ordem $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}}$	K ₂ (10 ⁻³) (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,307	3,698
	Q (mg g ⁻¹)	2,054	2,749
	R ²	0,999	0,999
Elovich Q _t = A + B ln t	A	1,241	1,896
	B	0,148	0,127
	R ²	0,464	0,875
Difusão Intrapartícula Q _t = K _{id} t ^{1/2} + C _i	K _{id1} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,018	3,140
	C _{i1} (mg g ⁻¹)	1,600	2,461
	R ²	0,185	0,999

* Onde Q exp é a quantidade máxima de metal adsorvido (mg g⁻¹) experimentalmente; Q_t é a quantidade de metal adsorvido (mg g⁻¹) no tempo t; k₁ é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem; k₂ é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem; A e B são constantes de Elovich; K_{id} é a taxa de difusão intrapartícula e C_i é a constante referente a espessura da camada limite.

Para PM o modelo de difusão intrapartícula, também apresentou valor de R² próximos de um. O modelo de difusão intrapartícula (WEBER e MORRIS, 1962) é utilizado para identificar as etapas que ocorrem durante o fenômeno da adsorção. Neste tipo de modelo a primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na

superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorbato na solução (CHEN *et al.*, 2003). O valor de K_{id} é a constante da difusão intrapartícula, para PM o valor foi maior que para PN, e o valor de C representa a espessura da camada limite, ou seja, quanto maior o valor de C maior é o efeito da camada limite.

Os pontos experimentais dos dados obtidos na cinética de PM foram ajustados por uma reta (Q_t versus $t^{1/2}$) onde a mesma representa a difusão nos macroporos (HAN *et al.*, 2010). De acordo com o mesmo autor a cinética em uma linha reta somente, indica que a sorção é controlada apenas por difusão intrapartícula. No entanto, o gráfico (não apresentado) para o modelo de pseudo-segunda ordem também apresentou uma reta, dessa forma o processo de bioadsorção pode ser de uma natureza complexa consistindo tanto a bioadsorção de superfície e de difusão intrapartícula.

A partir dos resultados dos testes cinéticos, definiu-se o tempo de 840 minutos para garantir o equilíbrio dos sistemas, em seguida foram construídas as isotermas de bioadsorção. A isoterma representa a quantidade de metal bioadsorvido em função da concentração de equilíbrio, onde o valor da capacidade máxima de bioadsorção é um fator importante para conhecer o desempenho da biomassa. Com os resultados foi calculada a quantidade do metal bioadsorvido por grama de bioadsorvente, construindo um gráfico de Q_{eq} ($mg\ g^{-1}$) em função de C_{eq} ($mg\ L^{-1}$). A maior taxa de remoção para PN foi de $19,80\ mg\ g^{-1}$ e para PM de $58,16\ mg\ g^{-1}$, conforme demonstrado nas figuras 7 A e 7 B, respectivamente.

Os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (DER) e Temkin foram aplicados para ajustar a isoterma experimental. A partir dos parâmetros obtidos para cada isoterma (Tabela 4), constatou-se que o modelo de Freundlich mostrou-se o mais adequado para PN por apresentar valores de R^2 próximos de 1. O processo de bioadsorção para PN ocorreu em multicamadas, e o valor de N superior a 1 indica que a bioadsorção é favorável e os locais são altamente energéticos (LINDINO *et al.*, 2014). Para PM, os valores de R^2 próximos de 1, foram representados pelos modelos de Langmuir e Freundlich, podendo ambos ser utilizados para prever o comportamento de equilíbrio. O aumento nos valores de Q_m

e de K_f indica que a capacidade do biossorvente de *P. stratiotes*, foi melhorada com a modificação química.

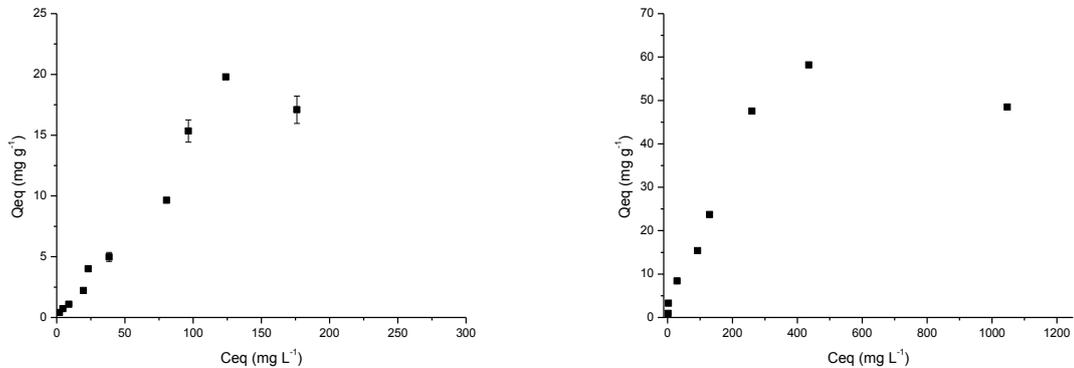


Figura 7 A e 7 B. Isotermas de biossorção de Cr(III) pela macrófita aquática PN e PM, respectivamente. Condições experimentais: pH 5,0, tempo de agitação de 840 minutos, 250 rpm, temperatura 25°C.

O modelo de Langmuir (1918) considera o fenômeno de adsorção em superfície homogênea assumindo que todos os sítios do adsorvente têm mesma afinidade com o adsorbato, a adsorção ocorre em monocamada, e as moléculas adsorvidas não sofrem interação com o meio e nem entre si (RUTHVEN, 1984). Já o modelo empírico de Freundlich se justapõe a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e sorção em multicamada (FREUNDLICH, 1906).

Dentre as várias classificações de isothermas de biossorção, utilizou-se a classificação de Giles *et al.* (1974). Estas isothermas são divididas em quatro classes (S, L, H, e C) e quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4). De acordo com a classificação, a isoterma de PN mostra-se do tipo S e subgrupo 5, que apresenta uma curvatura inicial voltada para cima, uma vez que as interações adsorvente - adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato - adsorbato e solvente - adsorvente, o subgrupo retrata que a isoterma apresenta um máximo a altas concentrações.

Para PM a isoterma observada foi do tipo L (Langmuir), e subgrupo 5 apresentando uma curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. Este tipo de isoterma é característica de adsorventes com monocamadas, a teoria de Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção.

Tabela 4. Comparação das isotermas do modelo de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (DER) e Temkin para bioadsorção de Cr(III) pelos bioadsorventes PN e PM.

		Amostras	
		PN	PM
Constante de Langmuir $\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_{eq}}{Q_m}$	Q_m (mg. g ⁻¹)	90,909	58,823
	b (L mg ⁻¹)	0,001	0,008
	R^2	0,097	0,932
Constante de Freundlich $\log Q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq}$	K_f (mg.g ⁻¹)	0,174	1,088
	N	1,072	1,679
	R^2	0,979	0,931
Temkin $Q = B_1 \ln K + B_1 \ln c$	k_t (K.J.mg ⁻¹)	0,199	0,981
	B_1 (dm ³ .mg ⁻¹)	4,426	8,328
	R^2	0,760	0,738
Dubinin (DER) $\ln q_e = \ln q_d - B_d E^2$	q_d	0,574	25,943
	B_d	3,382E-4	2,02E-06
	E	384,460	0,572
	R^2	0,438	0,744

* Onde Q_m é a medida da capacidade que indica a intensidade de adsorção; b é a constante que indica a intensidade da adsorção; K_f é a constante de Freundlich; n é a constante que relaciona a intensidade de adsorção; K é a constante de equilíbrio da ligação; B_1 está relacionado ao calor da adsorção; Q_d é a capacidade da saturação teórica e, E é o potencial de Polanyi ($E = RT \ln(1 + \frac{1}{C_{eq}})$), onde R (J mol⁻¹ K⁻¹) é a constante dos gases e T (K), a temperatura absoluta; B_d é uma constante relacionada à energia livre média de adsorção por mols.

Para verificar o efeito da temperatura na bioadsorção foram obtidos os parâmetros termodinâmicos entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG). Os parâmetros termodinâmicos obtidos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos para a bioadsorção de Cr(III) utilizando os bioadsorventes PN e PM.

Material Bioadsorvente	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (jK ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
PN	-9,19	74,41	-31,73
PM	-30,68	-42,65	-17,75

Os valores negativos de ΔG demonstram que a bioadsorção do Cr(III), ocorre de forma espontânea, indicando viabilidade do processo. Os ensaios realizados nas diferentes temperaturas (25°C, 30°C, 40°C e 50°C) para ambos bioadsorventes, demonstram que a PN apresenta uma espontaneidade maior devido ao valor mais negativo. Para a entalpia, quando $\Delta H > 0$ temos que a reação é endotérmica,

enquanto que $\Delta H < 0$ indica que reação é exotérmica, dessa forma, os resultados negativos nos valores de entalpia demonstram que tratam-se de processos exotérmicos, que liberam calor, sendo maior para PM. Já a entropia está associada às variações de ordem-desordem de um sistema, os valores positivos indicam um aumento da desordem na interface sólido-solução (VILAS BOAS *et al.*, 2012). Acredita-se que a modificação química provocou ordem na superfície do bioissorvente, tendo como base o valor negativo de ΔS para PM.

A regeneração do bioissorvente, por meio da dessorção, apresenta-se como um método importante, uma vez que diminui os custos do processo de tratamento e possibilita a recuperação dos metais extraídos da fase líquida (VOLESKY, 2001). Depois da bioissorção dos metais, a biomassa foi submetida ao processo de dessorção, a Tabela 6 apresenta os resultados dos testes de dessorção referente a adição de HCl 0,1 mol L⁻¹ juntamente com os bioissorventes. Por meio do mecanismo de troca iônica, espera-se que os íons H⁺ possam substituir o cátion bioissorvido (MIMURA *et al.*, 2010).

Tabela 6. Valores de bioissorção e dessorção de Cr(III) pelos bioissorventes PN e PM.

Bioissorvente	Bioissorção (%)	Dessorção (%)
PN	55,06	36,78
PM	92,05	91,77

Os resultados mostram porcentagens de dessorção menores para PN, quando comparadas a PM. A maior dessorção para PM, indica a possibilidade de reutilização do bioissorvente, corroborando com os dados cinéticos que indicam uma adsorção via difusão intrapartícula.

Nos casos de baixa dessorção os bioissorventes contendo o íon metálico poderão ser incorporados em blocos de concreto tonando o metal cromo imobilizado, e conseqüentemente não causando prejuízos ao ambiente (VILAS BOAS *et al.*, 2012; LINDINO *et al.*, 2014), ou ainda realizar a incineração do material (formação de óxidos), pois trata-se de um método com atrativo energético e possibilidade de recuperação do metal, nesse sentido é importante que o material apresente baixo teor de cinzas. Um estudo realizado por Henry-Silva e Camargo (2006) indicaram que a espécie de macrófita aquática *P. stratiotes* apresenta 18,95% de matéria mineral, sendo viável sua incineração.

3.3. Remoção de Cr(III) de efluente de curtume

Devido à presença de outros compostos no efluente, a remoção do metal pode ter sua eficácia reduzida, uma vez que estarão competindo pelos sítios disponíveis do biossorvente. Nesse sentido conhecidas as melhores condições utilizando a solução aquosa sintética, realizou-se os testes utilizando efluente de curtume bruto e da lagoa de tratamento biológico ou secundário, do tipo aeróbio, realizando o ajuste do pH para 5,0.

No curtume no qual coletou-se o efluente para este estudo, no processo de curtimento do couro é utilizado sulfato básico de cromo, e o método de tratamento consiste basicamente nas etapas de gradeamento para remoção dos sólidos mais grosseiros, seguido de tratamento físico-químico ou primário (coagulação/floculação), onde o lodo gerado é destinado para um aterro químico industrial, e o efluente líquido é submetido ao tratamento biológico ou secundário, sendo necessária uma posterior sedimentação para remoção do excesso de lodo (COOPER *et al.*, 2011). O método de tratamento é eficiente na remoção da maioria dos poluentes gerados, fazendo com que o efluente se adeque à legislação, no entanto, é gerada significativa quantidade lodo contendo cromo.

O efluente bruto apresentava concentração inicial de 23 mg L^{-1} , e da lagoa de tratamento secundário a concentração de Cr(III) inicial foi de $0,68 \text{ mg L}^{-1}$. A Figura 8 apresenta os resultados obtidos na remoção de Cr(III) do efluente bruto (T1) e da lagoa de tratamento biológico (T2) utilizando os biossorventes PN e PM.

As taxas de remoção de Cr(III) no efluente bruto (T1) foram menores que as encontradas nas isotermas de equilíbrio, na concentração de 30 mg L^{-1} utilizando solução sintética, por exemplo, a remoção por PN foi de 55,06% ($Q 1,08 \text{ mg g}^{-1}$) e PM de 93,21% ($Q 3,29 \text{ mg g}^{-1}$), muito acima das verificadas na Figura 8 (PN e PM 28,26% - $Q 0,65 \text{ mg g}^{-1}$). Destaca-se que ambos biossorventes removeram a mesma quantidade do metal, diferentemente dos testes com o efluente sintético, onde PM removeu maior quantidade de Cr(III).

Quando observados os resultados com o efluente do tratamento biológico, ambos biossorventes conseguiram remover maior quantidade de Cr(III), sendo PM mais eficaz com 65,44% de remoção.

Acredita-se que devido a presença de outros contaminantes no efluente, os biossorventes podem ter tido sua eficácia reduzida, assim como observado por

Volzone e Garrido (2008), utilizando bentonita modificada com $\text{Al}(\text{OH})_3$ para remoção de $\text{Cr}(\text{III})$ de soluções sintéticas e efluente de curtume. Os resultados para a capacidade de biossorção foram de 120 mg g^{-1} para efluente sintético e de 24 mg g^{-1} para o efluente real. Os autores também concluíram que esta diferença provavelmente ocorre devido à presença de outros poluentes. Vinodhini e Das (2010), utilizaram serragem de neem na remoção de $\text{Cr}(\text{VI})$ de efluente de curtume em método de coluna, e também observaram a redução na capacidade do biossorvente em reter o metal quando realizado os testes com o efluente real, os autores concluíram que a alta concentração de matéria orgânica no efluente diminuiu a biossorção do metal.

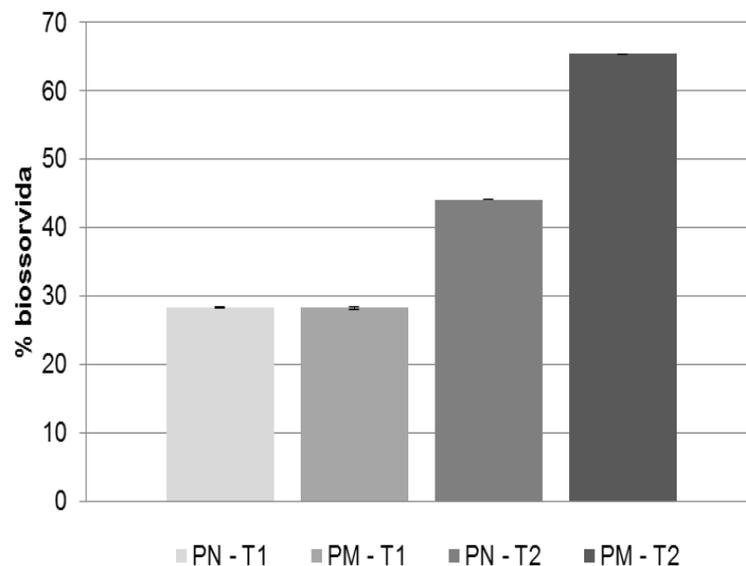


Figura 8. Testes com efluente bruto (T1) e da lagoa de tratamento biológico (T2) de curtume, utilizando os biossorventes PN e PM. Condições experimentais: pH 5,0, tempo de agitação de 840 minutos, 250 rpm, temperatura 25°C .

Os resultados sugerem a utilização do biossorvente para remoção de $\text{Cr}(\text{III})$ em concentrações mais baixas, como um polimento de lagoa, mesmo a concentração do metal na lagoa de tratamento biológico estar abaixo do limite permitido pela resolução nº 430/2011 do CONAMA, a sua presença pode diminuir a eficiência das bactérias do tratamento biológico causando até mesmo toxicidade.

De acordo com Altundogan (2005), em processos de tratamento de efluentes com biossorventes orgânicos, alguns compostos podem ser solubilizados da fase sólida e ocasionar influência negativa como, por exemplo, aumento na carga

orgânica do efluente. Nesse sentido verificou-se a influência do bioissorvente na qualidade final do efluente, analisando os parâmetros de turbidez e matéria orgânica (DQO) do efluente bruto, conforme apresentados na Tabela 7. Ressalta-se que nos ensaios utilizando o efluente da lagoa de tratamento biológico tais parâmetros não foram avaliados.

Tabela 7. Valores de turbidez e DQO do efluente bruto de curtume e após a bioissorção por PN e PM.

Parâmetro	Efluente Bruto	Após Bioissorção PN	Após Bioissorção PM
Turbidez (NTU)	288	25,5	20
DQO (mg L ⁻¹)	791,11	700,86	941,40

Os resultados da turbidez reduziram de forma expressiva, sendo que PM resultou em uma menor turbidez após a bioissorção. Já os valores de DQO para PN foram diminuídos e para PM aumentados, acreditava-se que com a modificação química a DQO para PM seria menor ou mantivesse constante, mas os resultados indicaram o inverso. Conforme destacado por Li *et al.* (2007), as modificações químicas podem ativar grupos hidroxila ou introduzir novas porções, no entanto, o desenvolvimento de uma teoria definitiva para o mecanismo de ligação por produtos químicos é complexo.

Frente aos resultados obtidos PM não se mostra tão vantajosa para utilização no tratamento do efluente real, como nos ensaios com o efluente sintético, uma vez que removeu a mesma quantidade de Cr(III) que PN, e ainda causou impacto negativo no efluente com aumento da DQO. Ressalta-se ainda que o processo de modificação química aumenta os custos do processo e que para sua utilização é necessário apresentar eficácia superior aos bioissorventes *in natura*.

4. Conclusões

Constatou-se uma melhor eficácia do bioissorvente *P. stratiotes*, após a modificação química com NaOH e ácido cítrico nos testes utilizando o efluente sintético, essa melhora pode estar relacionada a alguns fatores, como por exemplo, valor de PZC baixo (2,5), indicando que a superfície a pH 5 é predominantemente

negativa, causando atração para o metal, e também inserção de novos grupos carboxilas.

Nos ensaios cinéticos o equilíbrio foi alcançado em um curto espaço de tempo e com altas taxas de remoção de Cr(III). O modelo cinético que representou melhor ajustes aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, para PM o modelo de difusão intrapartícula também apresentou bons ajustes. Os dados experimentais das isotermas de equilíbrio, para PN seguiram o modelo de Freundlich, já PM seguiu os modelos de Langmuir e Freundlich, onde a capacidade máxima de bioissorção para PN foi de $19,80 \text{ mg g}^{-1}$ e para PM de $58,16 \text{ mg g}^{-1}$. O processo de bioissorção caracteriza-se como espontâneos e exotérmicos e no que se refere a reversibilidade da bioissorção, PN apresentou baixa dessorção e PM apresentou maior dessorção, podendo a biomassa ser reutilizada e o metal recuperado.

Os estudos utilizando o efluente bruto e da lagoa de tratamento biológico, por meio da bioissorção de PN e PM, mostraram-se mais eficazes na remoção de Cr(III) em concentrações menores, e que a presença de outros poluentes interfere na capacidade máxima dos bioissorventes. Os resultados de DQO e turbidez, na bioissorção de Cr(III) do efluente bruto, indicaram a utilização de PN. Ressalta-se ainda que a macrófita aquática *P. stratiotes* está disponível em grande quantidade, em muitos casos apresenta-se como uma planta invasora, possui baixo custo e seu preparo para uso é de simples operação.

5. Referências

ABREU, M.A.; TOFFOLI, S.M. Characterization of a chromium-rich tannery waste and its potential use in ceramics. *Ceramics International*, v. 35, 2009, p. 2225–2234.

AHALYA, N.; KANAMADI, R.D.; RAMACHANDRA, T.V. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*). *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 8, n. 3. 2005.

Association of Official Analytical Chemists (AOAC). *Official Methods of Analysis of the AOAC*. 18 th ed. Gaithersburg, M.D, USA. 2005.

ALTUNDOGAN, H.S.. Cr(VI) Removal from aqueous solution by iron (III) hydroxide-loaded sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, v. 40, 2005, p. 1443-1452.

AYRES, M.; AYRES-Jr, M.; AYRES, D.L.; SANTOS, A.A.S. *Bioestat: aplicações estatísticas nas áreas das Ciências Biomédicas*. Versão 5.0. Belém, Pará: Sociedade Civil Mamirauá, MCT-CNPq, 2007, p. 324.

BLÁZQUEZ, G.; HERNAINZ, F.; CALERO, M.; MARTIN-LARA, M. A.; TENORIO, G. The effect of pH on the biosorption of Cr(III) and Cr(VI) with olive stone. *Chemical Engineering Journal*, v. 148, 2009, p. 473-479.

BRASIL. *Resolução CONAMA*. Conselho Nacional do Meio Ambiente nº. 357 de 17 de março de 2005. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2005.

BRASIL. *Resolução CONAMA*. Conselho Nacional do Meio Ambiente nº. 430 de 13 de maio de 2011. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2011.

BURATTO, A.P.; COSTA, R.D.; FERREIRA, E.S. Aplicação de biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus* em processo de biossorção de íons cobre (II). *Revista Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 17, n. 4, 2012, p. 413-420.

CHAKRABORTY, R.; MUKHERJEE, S. Kinetic Studies of Chromium Phytoremediation for Polishing Treated Tannery Effluent by Water Lettuce (*Pistia stratiotes*). *Asian J. Exp. Biol. Sci.* v. 4, 2013, p. 179-184.

CHEN, J.P.; WU, S., CHONG, K.H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon*. v. 41. n. 10, 2003, p. 1979-1986.

COOPER, M.; GUTTERRES, M.; MARCILIO, N. Environmental Developments and Researches in Brazilian Leather Sector. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, v. 95, n. 6, 2011, p. 243-249.

DE SOUZA, J.V.T.M.; DINIZ, K. M.; MASSOCATTO, C. L.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Removal of Pb (II) from aqueous solution with orange sub-products chemically modified as biosorbent. *BioResources*. v. 7, 2012, p. 2300-2318.

DOS SANTOS, V.C.G.; TARLEY, C.R T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. *Water Science & Technology*. v. 62, 2010, p. 457-465.

DHIR, B; KUMAR, R. Adsorption of heavy metals by *Salvinia* biomass and Agricultural Residues. *International Journal Environmental Research*, v. 4, n. 3, 2010, p. 427-432.

ELANGOVAN, R.; PHILIP, L.; CHANDRARAJ, K. Biosorption of chromium species by aquatic weeds: Kinetics and mechanism studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, 2008, p. 100–112.

ESTEVEES, F.A. (coord) *Fundamentos de Limnologia*. 3ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011, p. 515, 518.

FAN, L.T.; GHARPURAY, M.M.; LEE, Y.-H. In: *Cellulose Hydrolysis Biotechnology Monographs*. Springer, Berlin, 1987, p. 57.

FAROOQ, U; KOZINSKI, J.A.; KHAN, M.A.; ATHAR, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, v. 101, 2010, p. 5043-5053.

FETTER, C.W. *Contaminant hydrogeology*. New York: Macmillan Publishing Company. 1993.

FREUNDLICH, H.M.F. Uber die adsorption in lasungen. *Journal of Physical Chemistry*, v. 57, 1906, p. 385–470.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, v.92, 2011, p. 407-418.

GILES, C., H., SMITH, D., HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 47, 1974, p. 755-765.

GEROLA, G.P.; VILAS BOAS, N.; CAETANO, J.; TARLEY, C.R.T.; GONÇALVES Jr. A.C.; DRAGUNSKI, D. C. Utilization of passion fruit skin by-product as lead(II) ion biosorbent. *Water Air Soil Pollut*, 2013, p. 2-11.

GONÇALVES, A.C.JR; MENEGHEL, A.P.; RUBIO, F.; STREY, L.; DRAGUNSKI, D.C.; COELHO, G.F. Applicability of *Moringa oleifera* Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 17, n. 1, 2013, p. 94-99.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; Adsorption, Surface Area and Porosity; Academic Press; London, 1982; p 41.

GURGEL, L. V. A. Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II). *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil, 2007.

HAN, R.; ZHANG, L.; SONG, C.; ZHANG, M.; ZHU, H.; ZHANG, L. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. *Carbohydrate Polymers*, v. 79, 2010, p. 1140–1149.

HENRY-SILVA, G.G.; CAMARGO, A.F.M. Composição química de macrófitas aquáticas flutuantes utilizadas no tratamento de efluentes de aquicultura. *Planta Daninha*, v. 24, n. 1, 2006, p. 21-28.

HO, Y.S., MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss flat. *Water Research*, n. 34, 2000, p. 735–742.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of Am Chemical Society*, v. 40, 1918, p. 1361–1403.

LI, X.; TABIL, L.G.; PANIGRAHI, S. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. *J Polym Environ*, n. 15, 2007, p. 25–33.

LINDINO, C.A.; MARCINIAK, A.A.; GONÇALVES Jr. A.C.; STREY, L. Adsorption of cadmium in vegetable sponge (*Luffa cylindrica*). *Revista Ambiente e Água*, v. 9, n. 2, 2014, p. 212-223.

MAGRO, C.D.; DEON, M.C.; THOMÉ, A.; PICCIN, J.S.; COLLA, L.M. Biossorção passiva de Cromo (VI) através da microalga *Spirulina platensis*. *Química Nova*, v. 36, n. 8, 2013, p. 1139-1145.

MASSOCATTO, C.L.; PASCHOAL, E.C.; BUZINARO, N.; OLIVERIA, T.F.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J.; GONÇALVES JR, A.C.; DRAGUNSKI, D.C.; DINIZ, K.M. Preparation and evaluation of kinetics and thermodynamics studies of lead adsorption onto chemically modified banana peels. *Desalination and Water Treatment*. 2013, p. 1-10.

MENEGHEL, A.P.; GONÇALVES Jr. A.C.; RUBIO, F.; DRAGUNSKI, D.C.; LINDINO, C.A.; STREY, L. Biosorption of Cadmium from Water Using Moringa (*Moringa oleífera Lam.*) Seeds. *Water Air Soil Pollut*, 2013, p. 2-13.

MIMURA, A.M.S.; VIEIRA, T.V.A.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F. Utilization of rice husk to remove Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} from wastewater. *Química Nova*, v. 33, n. 6, 2010, p. 1279–1284.

MÓDENES, A.N.; PIETROBELLI, J.M.T.A.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; SUZAKI, P.Y.R.; ALFLEN, V.L.; KLEN, M.R.S.F. Potencial de biossorção do zinco pela macrófita *Egeria densa*. *Revista Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 4, 2009.

MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; LAVARDA, F.L.; COLOMBO, A.; BORBA, C.E.; ADRIEL, W.L.; NORA, D.M. Remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de biossorção utilizando a macrófita *Eichhornia crassipes*. *Revista Escola de Minas*, vol. 66, n. 3, 2013, p. 355-362.

PACHECO, J.W.F. *Curtumes*. São Paulo: CETESB, 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: 20 mai 2014.

PARANÁ. Resolução nº 70. Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA). Diário Oficial do Estado, 01 de outubro de 2009.

RODRIGUES, R.F.; TREVENZOLI, R.L.; SANTOS, L.R.G.; LEÃO, V.A.; BOTARO, V.R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 11, n. 1, 2006, p. 21-26.

RUTHVEN, D.M. *Principles of adsorption and adsorption process*. John Wiley & Sons, 1984.

SALVADO, A.P.A.; CAMPANHOLI, L.B.; FONSECA, J.M.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D.C. Lead(II) adsorption by peach palm waste. *Desalination and Water Treatment*, v. 48, 2012, p. 335-343.

SANTOS, V.C.G.; SALVADO, A.P.A.; DRAGUNSKI, D.C.; PERARO, D.N.C.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J. Highly improved chromium (III) uptake capacity in modified sugarcane bagasse using different chemical treatments. *Química Nova*, v. 35, n. 8, 2012, p. 1606-1611.

SCHNEIDER, I.A.H.; RUBIO, J.; *Plantas Aquáticas: Adsorventes Naturais para a Melhoria da Qualidade das Águas*. XIX Prêmio Jovem Cientista, 2003.

SELVI, K.; PATTABHI, S.; KADIRVELU, K. Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresource Technology*, v. 80, 2001, p. 87-89.

SETHUNATHAN, N.; MEGHARAJ, M.; SMITH, L.; KAMALUDEEN, S. P. B.; UDAINAYAGAM, S.; NAIDU, R. Microbial role in the failure of natural attenuation of chromium(VI) in long-term tannery waste contaminated soil. *Agriculture Ecosystems Environment*, v. 105, 2005, p. 657–661.

SILVA, M. S. P.; RAULINO, G. S. C.; VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A.; NASCIMENTO, R. F. Influência do método de preparo da casca do coco verde como biossorvente para aplicação na remoção de metais em soluções aquosas. *Revista DAE*, v. 193, 2013, p. 66-73.

SOUZA, J.V.T.M.; MASSOCATTO, C.L.; DINIZ, K.M.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D.C. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 33, n. 1, 2012, p. 03-16.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Washington, DC: American Public Health Association (Apha), v.19, p.1220, 2005.

TSAI, W.T.; YANG, J.M.; LAI, C.W.; CHENG, Y.H.; LIN, C.C.; YEH, C.W. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 488–493, 2006.

VERMA, V. K.; TEWARI, S.; RAI, J. P. N. Ion exchange during heavy metal bio-sorption from aqueous solution by dried biomass of macrophytes. *Bioresource Technology*, v. 99, 2007, p. 1932-1938.

VILAS BOAS, N.; CASARIN, J.; CAETANO, J.; GONÇALVES Jr., A.C.; TARLEY, C.R.T.; DRAGUNSKI, D.C. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 16, n. 12, 2012, p. 1359–1366.

VINODHINI, V.; DAS N., Packed bed column studies on Cr (VI) removal from tannery wastewater by neem sawdust, *Desalination*, v. 264, 2010, p. 9-14.

VOLESKY, B., "Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century", *Hydrometallurgy*, v. 59, 2001, p. 203-216.

VOLESKY, B. Biosorption and me. *Water Research*, v. 41, 2007, p. 4017-4029.

VOLZONE, C.; GARRIDO, L. Use of modified hydroxy-aluminum bentonites for chromium(III) removal from solutions. *Journal of Environmental Management*, v. 88, 2008, p. 1640-1648.

WAN NGAH, W.S.; HANAFIAH, M.A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, v. 99, 2008, p. 3935–3948.

WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, v.27, pp. 195–226, 2009.

WEBER JR., W.J., MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. ASCE*, v. 89, p. 31–59, 1963.

ARTIGO II

Tratamento de efluente de curtume por meio da biossorção de íons Cr(III) com a macrófita aquática *Salvinia molesta*

Tannery effluent treatment by biosorption of Cr(III) ions with macrophyte aquatic *Salvinia molesta*

Preparado de acordo com as normas da revista Water Science and Technology (ANEXO B).

Resumo

Neste trabalho, foi avaliada a biossorção de íons Cr(III) de soluções aquosas sintéticas e efluente de curtume, utilizando como biossorvente a macrófita aquática *Salvinia molesta in natura* (SN) e quimicamente modificada (SM). A caracterização do biossorvente demonstrou uma superfície irregular e heterogênea, além disso, a modificação química aumentou a quantidade dos grupamentos envolvidos no processo de biossorção. Foram realizados experimentos de biossorção em função do pH, tempo, concentração do íon Cr(III), temperatura e dessorção com a finalidade de determinar a capacidade máxima da biomassa. O biossorvente SM apresentou capacidade máxima de biossorção de 49,20 mg g⁻¹, sendo os modelos de Langmuir e Freundlich que melhor se adequaram aos dados experimentais. A capacidade máxima para SN foi de 25,70 mg g⁻¹, seguindo o modelo isotérmico de Freundlich. Os parâmetros termodinâmicos evidenciaram que os processos de biossorção são espontâneos e exotérmicos e a dessorção foi baixa para ambos biossorventes. Os ensaios utilizando efluente bruto e da lagoa de tratamento biológico de um curtume, apresentaram taxas de remoção de Cr(III) acima de 30 e 75%, respectivamente. Os resultados apontam que o método de biossorção, tem capacidade de remover Cr(III) de soluções sintéticas e efluente de curtume, além disso o baixo custo e disponibilidade do biossorvente oferece vantagem para aplicação em escala industrial.

Palavras-chave: metais, modificação química, tratamento de efluentes.

Abstract

In this work, it was evaluated the biosorption of Cr(III) ions aqueous solutions and synthetic tanning effluent using as biosorbent to macrophyte *Salvinia molesta in natura* (SN) and chemically modified (SM). The characterization of biosorbent demonstrated an irregular and heterogeneous surface, moreover, the chemical modification has increased the amount of groups involved in the biosorption process. Experiments were carried out as a function of pH biosorption, time, concentration of ion Cr(III), and desorption temperature for the purpose of determining the maximum capacity of biomass. The maximum capacity of biosorbent SM presented biosorption of 49.20 mg g^{-1} , being the Langmuir and Freundlich models that best fit to the experimental data. The maximum capacity for SN was 25.70 mg g^{-1} , following the model of isothermal Freundlich. The thermodynamic parameters showed that biosorption processes are spontaneous and fluxes and desorption was low for both biosorbents. The tests using raw sewage and pond of biological treatment of a tannery, showed rates of removal of Cr(III) above 30 and 75%, respectively. The results show that the method of biosorption, have ability to remove Cr(III) synthetic solutions and tannery effluent, plus the low cost and availability of biosorbent offers advantage for application on an industrial scale.

Keywords: metals, chemical modification, wastewater treatment.

1. Introdução

O cromo é um metal amplamente utilizado em processos industriais, tais como curtumes de couro, acabamento de metais, galvanização, produção de aço inoxidável, indústria têxtil, entre outros (GARCIA-REYES e RANGEL-MENDEZ, 2010). Os efluentes desses processos industriais, contendo metal tóxico, quando lançados nos corpos hídricos sem o devido tratamento, são acumulados e seus valores aumentados ao longo da cadeia alimentar, devido a sua não-biodegradabilidade (FAROOQ et al., 2010).

Os estados mais comuns do cromo no meio ambiente são o trivalente (III) e hexavalente (VI). O Cr(III) é um elemento essencial aos seres vivos, já o Cr(VI) é tóxico, no entanto a exposição prolongada ao Cr(III) pode causar problemas como alergias na pele e câncer em seres humanos (YUN et al. 2001). Quando o Cr(VI) entra em contato com substâncias orgânicas ou agentes de redução, especialmente em meio ácido, espontaneamente pode ser reduzido ao Cr(III), devido ao alto poder de redução do Cr(VI) (PARK et al., 2004), o contrário também acontece, o Cr(III) pode ser oxidado para o estado Cr(VI), por algumas bactérias ou pelo óxido de manganês (MnO_2) presente no ambiente (SETHUNATHAN et al., 2005), por isso faz-se necessário estudos que envolvam ambos estados do metal.

Nos curtumes o cromo é utilizado no curtimento das peles em couros, conferindo excelentes propriedades, como boa resistência mecânica, hidrotérmica, adequação a tingimento, além da simplicidade de operação (CASSANO et al., 1996; ABREU e TOFFOLI, 2009; BASEGIO et al., 2002). De todo cromo utilizado no processo de curtimento, apenas uma parte penetra nos espaços interfibrilares da pele, o restante é descartado no lodo (BASEGIO et al., 2002).

Nas estações de tratamento dos curtumes o método mais utilizado para remoção do cromo é o de precipitação química (ABREU e TOFFOLI, 2009), o método é eficaz e possui baixo custo quando comparado a outros tratamentos, sua principal desvantagem se refere à quantidade de lodo gerado. Nesse sentido, um dos métodos de tratamento de efluentes que vem surgindo como uma alternativa economicamente atrativa na remoção e recuperação de metais é a biossorção (SILVA et al., 2013). A biossorção é definida como a propriedade de certas biomoléculas de biomassas mortas em se ligar e concentrar íons ou outras moléculas a partir de soluções aquosas (VOLESKY, 2007). A utilização de

bioSORVENTES oferece vantagens significativas como baixo custo, disponibilidade, rentabilidade, facilidade de operação e eficiência (LI et al., 2007). Diversos bioSORVENTES tem sido testados na remoção de metais tóxicos e corantes, dentre os quais destacamos as macrófitas aquáticas. Algumas espécies (*Salvinia* sp.; *Eichhornia crassipes*; *Pistia stratiotes*), apresentam altas taxas de crescimento, e em ambientes favoráveis tornam-se invasoras, impactando de forma negativa no ambiente aquático.

O processo de bioSORÇÃO pode ser descrito por modelos matemáticos, propiciando a otimização do processo e aplicação em larga escala. Modelos cinéticos e de equilíbrio tem sido desenvolvidos e estudados para descrever os sistemas de bioSORÇÃO (SAHA e ORVIG, 2010). Segundo os mesmos autores modificações químicas, otimização de parâmetros de bioSORÇÃO, misturas de diferentes bioSORVENTES e o estudo de mecanismos de bioSORÇÃO são estratégias fundamentais para a aplicação da técnica em escala industrial.

Neste contexto, o objetivo do trabalho foi investigar a utilização da macrófita aquática *Salvinia molesta in natura* (SN) e quimicamente modificada (SM), na bioSORÇÃO de íons Cr(III) de soluções aquosas sintéticas e de efluente de curtume.

2. Materiais e Métodos

Coletou-se um indivíduo da espécie no Instituto de Pesquisa em Aquicultura Ambiental (InPAA), no Município de Toledo/PR, o mesmo foi cultivado em água de nascente por um período de aproximadamente dois meses, para os ensaios utilizou-se as plantas jovens e inteiras devido a dificuldade de separar as folhas das raízes. O preparo do bioSORVENTE consistiu em lavagens sucessivas com água corrente e destilada (MÓDENES *et al.*, 2013), em seguida as macrófitas foram secas em estufa de circulação de ar a 70°C, por um período de 48 h (VERMA et al., 2007). A biomassa seca foi triturada em moinho de facas e peneirada (Bertel Peneira - 48 mesh) para obtenção de uma granulometria homogênea e conhecida. Parte da biomassa foi reservada para posterior utilização, denominada como *in natura* e a outra parte realizou-se uma modificação química com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido cítrico.

Na modificação com NaOH, adicionou-se 20 mL de uma solução de 0,1 mol L⁻¹ NaOH para cada grama de amostra. As mesmas foram agitadas por 2 h,

em seguida lavadas com água destilada e secas durante 24 h em estufa de circulação de ar a 55°C (SOUZA et al., 2012), a água residual foi armazenada. Após o período, realizou-se a modificação com ácido cítrico em uma solução de 1,2 mol L⁻¹ na proporção de 8,3 mL de solução por grama de bioissorvente. Transcorrido 30 minutos de agitação, o bioissorvente foi lavado com água destilada e novamente seco em estufa de circulação de ar a 55°C, durante 24 h (SOUZA et al., 2012). As águas residuais dos processos da modificação química foram misturadas e analisou-se os parâmetros, pH, turbidez e matéria orgânica, por meio de ensaios de Demanda Química de Oxigênio (DQO), conforme APHA (2005).

Para melhor entendimento do processo de bioissorção realizou-se a caracterização dos bioissorventes, por meio das análises de Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para determinação dos grupos funcionais; Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para verificar a superfície das amostras; Ponto de Carga Zero (PCZ) para verificar o ponto da carga neutra do pH; Análise termogravimétrica (TG) para analisar a perda ou a agregação de massa à amostra em temperaturas variadas; e verificação da presença de Cr(III) em *S. molesta in natura* e quimicamente modificada

Os espectros de Infravermelhos FTIR foram obtidos por meio do equipamento Spectrometer Frontier. Em uma proporção de 1 mg de amostra para 100 mg de brometo de potássio (KBr), após maceradas foram colocadas em um pastilhador e a análise realizada na faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

Para a caracterização do material por microscopia eletrônica de varredura (MEV) as amostras foram acondicionadas em uma fita adesiva dupla face de carbono e fixada em um suporte. Posteriormente, foram metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 30 nm utilizando-se um metalizador Baltec Scutter Coater SCD 050. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o FEI Quanta 200 operando em voltagem de 30 kV. A análise foi realizada no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Para os ensaios de PCZ utilizou-se 0,5 g do bioissorvente com 50 mL da solução aquosa de cloreto de potássio (KCl) na concentração 0,5 mol L⁻¹, com pH variando de 1,0 a 9,0 pelo ajuste com ácido clorídrico (HCl) e NaOH. Após 24 h de agitação em agitador orbital (modelo Lab-Line 3545) em 250 rpm e temperatura ambiente (25°C) verificou-se o pH final e os valores obtidos foram expressos por

meio do gráfico de pH final-pH inicial versus pH inicial, sendo que o PCZ corresponde ao valor que intercepta o eixo X para cada amostra (pH_f-pH_i=zero).

A análise térmica foi realizada em um analisador termogravimétrico TGA 4000 Perkin Elmer, onde as amostras foram aquecidas a uma temperatura que variou entre 30°C à 900°C sob taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio, sob fluxo de 20 mL min⁻¹. A análise foi realizada no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Para verificar a presença de cromo nos biossorvente realizou-se uma digestão nitroperclórica (AOAC, 2005) e a concentração do metal foi obtida em espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/chama) (modelo GBC 932 AA), com limite de quantificação de 0,01 µg mL.

Para a realização dos experimentos verificou-se a biossorção em função do pH, tempo, concentração do íon metálico, temperatura e dessorção. Os ensaios foram realizados em batelada, utilizando 0,5 g do biossorvente para 50 mL da solução (RODRIGUES et al., 2006), de nitrato de cromo (Cr(NO₃)₃ Vetec, 98 %) com concentração inicial de 30 mg L⁻¹ (exceto na isoterma), as amostras foram agitadas em agitador orbital (modelo Lab-Line 3545) em 250 rpm e temperatura ambiente (25°C) (exceto na termodinâmica), as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo. Os ensaios foram realizados em duplicata e a concentração do metal foi obtida em espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/chama) (modelo GBC 932 AA). A quantidade de metal adsorvido por grama do biossorvente no estado de equilíbrio, q_e (mg g⁻¹), foi calculada a partir da diferença da concentração do metal na fase aquosa antes e depois da biossorção utilizando a Equação (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Onde C₀ e C_e são a concentração inicial e equilíbrio de íons do metal na solução (mg L⁻¹), respectivamente, V é o volume de solução de metal (L) e m a massa do biossorvente seco (g). A porcentagem de remoção do metal (R, %) a partir da solução foi calculada utilizando a Equação (2):

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} \quad (2)$$

Para determinar o melhor pH na biossorção do Cr(III) analisou-se a faixa de pH de 3,0 a 6,0 pelo ajuste com HCl e NaOH, com concentração do íon metálico de 30 mg L⁻¹. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), aplicando-se o teste de Tukey a 1 % de probabilidade para comparação das médias, utilizando o programa BioEstat 5.0 (AYRES et al., 2007). Definido o pH, testou-se tempos que variaram de 2 a 1440 minutos, com concentração do íon metálico de 30 mg L⁻¹ e pH 5,0 para definir o tempo necessário de contato entre o biossorvente e a solução. Com os resultados obtidos foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

Para obtenção das isotermas de equilíbrio foram preparadas soluções de nitrato de cromo nas concentrações entre 10 mg L⁻¹ a 1,500 mg L⁻¹, para garantir a condição de equilíbrio empregou-se um tempo de contato de 840 minutos, determinado no experimento cinético. A partir dos resultados foram aplicadas as isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (DER) e Temkin, das classificações de isotermas utilizou-se a de Giles et al. (1974). Nos estudos termodinâmicos variou-se a temperatura em 25°C, 30°C, 40°C e 50°C, com concentração do íon metálico de 30 mg L⁻¹ e pH 5,0.

Posteriormente foram calculados os valores da Energia de Gibbs (ΔG), Entalpia (ΔH) e Entropia (ΔS) a partir das equações 3 e 4:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

Onde, K_d é coeficiente de distribuição do adsorbato (L g⁻¹); T é a temperatura em kelvin (K); R corresponde a constante dos gases universal (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹). O gráfico de $\ln(K_d)$ versus $1/T$ deve ser linear com inclinação da reta ($-\Delta H/R$), e intercepta o eixo y em ($\Delta S/R$), fornecendo os valores de ΔH e ΔS .

Para avaliar a dessorção do biossorvente, após a biossorção a biomassa retida no papel filtro foi lavada com água destilada para remover qualquer excesso

de metal da superfície, em seguida foi seca em estufa de circulação de ar por 24 h a 50°C. Posterior a secagem, adicionou-se ao biossorvente 25 mL da solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, permanecendo em agitação orbital constante (250 rpm), temperatura de 25°C, durante 24 h com intuito de remover o metal biossorvido.

Para testar a aplicação dos biossorvetes (SN e SM) no tratamento de efluentes para remoção de Cr(III) foram realizados experimentos de biossorção com efluente de um curtume que processa o couro *wet-blue* (denominação do couro quando curtido ao cromo), até o couro acabado. Coletou-se o efluente bruto e o efluente da lagoa de tratamento biológico ou secundário. O pH foi ajustado para 5,0, com HCl e NaOH, utilizando 50 mL do efluente em 0,5 g de biossorvente, permanecendo em agitação orbital constante (250 rpm) por um período de 840 minutos, em temperatura controlada de 25°C. Antes e após os ensaios de biossorção utilizando o efluente bruto os parâmetros analisados foram concentração de metal, turbidez e DQO (APHA, 2005). Com o efluente da lagoa de tratamento biológico analisou-se somente a concentração de Cr(III) antes e após a biossorção.

3. Resultados e Discussão

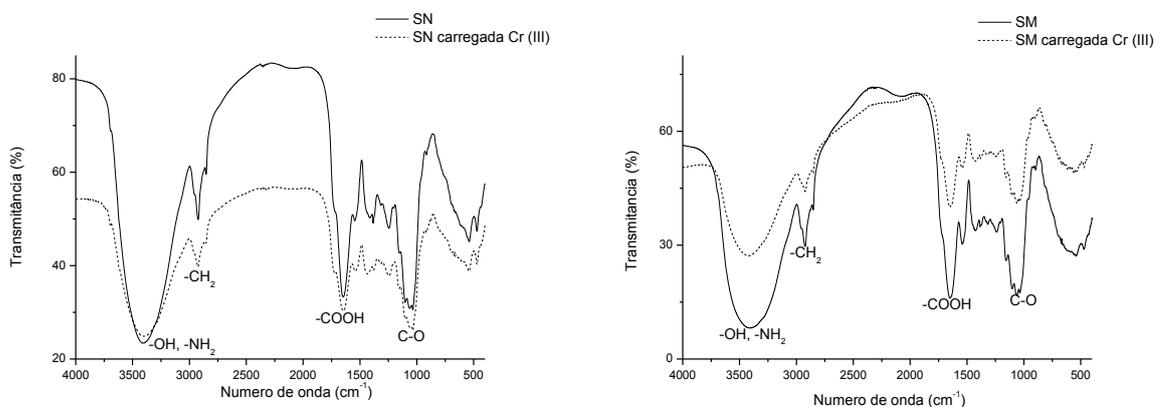
A modificação química realizada no biossorvente objetivou aumentar a capacidade de biossorção do íon metálico e remover compostos fenólicos que são solubilizados quando o biossorvente entra em contato com o efluente a ser tratado (BAILEY et al., 1998). No entanto, o processo de modificação química gera uma água residual, que adquire características diferenciadas dependendo da solução utilizada. Segundo Silva et al. (2014) alguns parâmetros físico-químicos necessitam ser investigados, pois dependendo do tipo de descarte da água residual a mesma pode tornar-se um agente contaminador.

O volume gerado na modificação química (NaOH e ácido cítrico) e lavagem do biossorvente foi de 2 litros, deste volume verificou-se o pH, turbidez e DQO. O pH final encontrado na água residual foi de 2,66 indicando característica ácida, para lançamento no corpo receptor o pH deve estar na faixa de 5,0 a 9,0 de acordo com a Resolução nº 430/2011 CONAMA, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes líquidos industriais. O resultado para DQO foi 7,982 mg L⁻¹, na Resolução CEMA nº 70/2009 (PARANÁ, 2009) que prevê as condições e padrões de lançamentos de efluentes líquidos industriais no estado do Paraná os valores de

referência para DQO variam de acordo com as características do empreendimento, por se tratar de um efluente diferenciado, utilizou-se como referência os valores de DQO preconizados no item “Outras atividades”, que é de 200 mg L^{-1} . A turbidez da água residual foi de 518 NTU, valor elevado devido a lixiviação de compostos orgânicos do bioissorvente. Na resolução nº 430/2011 não foram realizadas ressalvas quanto aos valores de turbidez para lançamento de efluentes, mas na resolução do CONAMA nº 357/2005, que foi alterada pela resolução nº 430/2011, a turbidez máxima permitida para águas de classe 2 é de 100 NTU. Em observação aos resultados obtidos, a água residual do processo de modificação química necessita de tratamento prévio, a fim de diminuir os valores de DQO e turbidez, para posterior lançamento no corpo receptor.

A caracterização físico-química é de fundamental importância para que sejam conhecidas as características específicas dos bioissorventes. Os espectros de FTIR da SN e SM são apresentados nas Figuras 1 A e 1 B, respectivamente, comparadas com os espectros após o processo de bioissorção do íon Cr(III), considerando a variação das frequências de vibrações.

Os picos observados tanto para SN como para SM são similares, observa-se a presença de grupos hidroxila (-OH), aminas (-NH₂), grupos carboxila (-COOH), grupos carbonila (C - O) e grupos alquilo (C-H) (ANIES SUHAIDA et al., 2014). A principal diferença observada refere-se a intensidade dos picos onde a biomassa carregada com Cr(III) é minimizada ou ligeiramente deslocada em ambos bioissorventes.



Figuras 1 A e 1 B. FTIR dos bioissorventes SN e SM, respectivamente, antes e após a bioissorção do íon metálico Cr(III).

Com base nos resultados identifica-se que nas estruturas desses bioSORVENTES existem aminas, hidroxila, e grupos carboxílicos, sendo os principais grupos na interação com o metal. Constatou-se que a banda em 3410 cm^{-1} na SM, ficou mais alargada, indicando um possível aumento dos grupamentos (-OH), proveniente da modificação com o ácido cítrico. Verifica-se ainda que no grupo (C-O) ocorre um aumento do pico de intensidade, essa alteração é decorrente da adição de ácido cítrico, também observado em estudos realizados por GEROLA et al. (2013). As macrófitas aquáticas contêm lignina e celulose, quando o material celulósico é submetido a um tratamento com NaOH os compostos fenólicos solúveis são removidos e os sítios ativos ficam mais disponíveis, melhorando a bioSORÇÃO (GURGEL, 2007).

As imagens das superfícies de SN e SM obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ampliadas 1600 e 6000 vezes são apresentadas na Figura 2. Pode-se observar uma superfície de natureza irregular, heterogênea, e de aspecto rugoso. A superfície de *S. molesta* é densamente coberta de pelos multicelulares complexos, tais estruturas recobrem a parte superior das folhas flutuantes de *S. molesta*. Quatro pelos são agrupados e elevam-se a uma altura total de aproximadamente 2 mm, as extremidades terminais dos quatro pelos são conectadas, formando uma estrutura em forma de “batedor de ovos”. Com exceção destas quatro células, a folha inteira está coberta com cristais de cera, que criam uma rugosidade em nanoescala (BARTHLOTT et al., 2010). Os cristais de cera podem ser observados na figura 2B, já os “batedores de ovos” não podem ser visualizados na resolução utilizada.

Após a modificação química observa-se que a superfície permanece com a rugosidade, porém não é evidente a presença dos cristais de cera na figura 2D quando comparada a figura 2B (aumentadas 6000X). Estes cristais foram removidos possivelmente com a adição de NaOH, favorecendo assim a interação com as substâncias mais polares, ou seja, com o íon Cr(III).

Percebe-se ainda que o bioSORVENTE sofreu um inchamento o que acaba por alterar sua cristalinidade e provocar aumento da área superficial interna, essas características são decorrentes do tratamento alcalino (FAN et al., 1987).

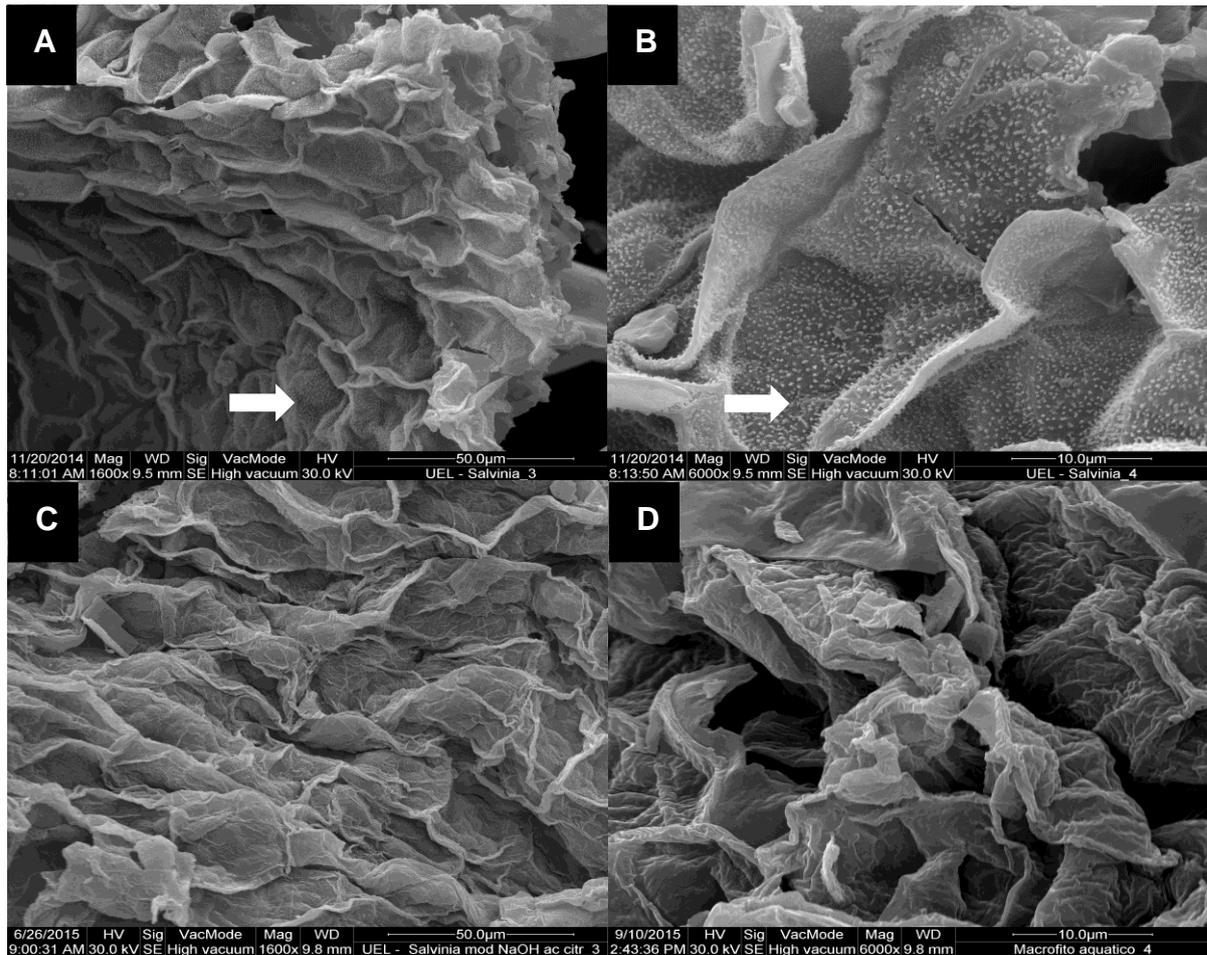


Figura 2. Micrografias de SN (A e B) e de SM (C e D) ampliadas 1600 e 6000X.

O PZC é definido como o pH ao qual a superfície da biomassa tem uma carga neutra (DE SOUZA et al., 2012). Os resultados apresentados referem-se ao pH final-pH inicial versus pH inicial para os biossorbentes utilizando KCl na concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 3). Verificou-se que os valores do PCZ para SN foi de 5,3 e para SM 2,8. Em contato com soluções que apresentam pH acima dos valores de PCZ, o biossorbente apresentará predominância de carga negativa enquanto que ao se relacionar com soluções que possuam pH abaixo do PCZ, a carga superficial predominante será positiva (AYRANCI e HODA, 2005).

A análise termogravimétrica (TG) permite estabelecer a perda de massa em função da temperatura. A perda de massa global da biomassa vegetal pode estar relacionada com a umidade, e a degradação da hemicelulose, celulose e lignina (HAN et al., 2010). Os resultados (Figura 4) foram analisados em etapas onde a primeira etapa até 100°C apresenta perda de massa de 3,97% para SN, e 9,46% para SM, tal perda refere-se a eliminação de umidade do material.

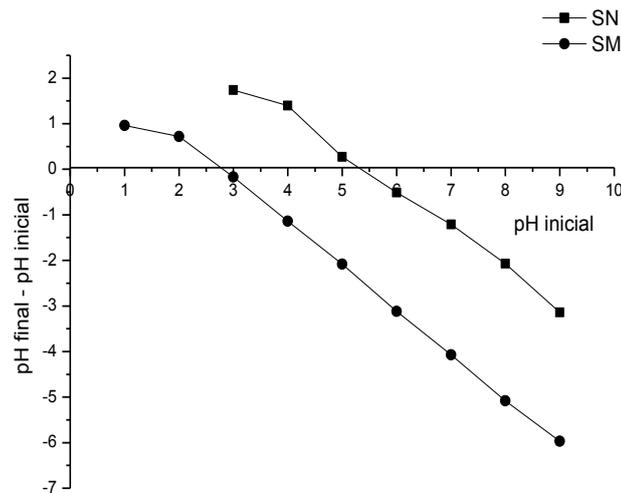


Figura 3. Valores do pH inicial-pH final versus pH inicial, obtidos no experimento de medida do PCZ com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl para SN e SM. Condições experimentais: tempo de agitação de 24 h, 250 rpm, temperatura 25°C .

Na segunda etapa a perda de massa foi de 52,7% para SN em 174°C , e de 38,8% para SM em 210°C , esta perda indica decomposição da hemicelulose e celulose, e também perda de água remanescente.

Desta forma, observa-se que após a modificação química a biomassa tornou-se mais estável termicamente. A decomposição da lignina ocorre em $380\text{-}500^{\circ}\text{C}$ (HAN et al., 2010), nessas temperaturas observou-se perda de massa somente para SM com 12,29% em 457°C . A decomposição da lignina possivelmente é decorrente da modificação com NaOH, uma vez que essa modificação pressupõe a solubilização de hemicelulose e de lignina (LI et al., 2007).

Com o intuito de verificar a presença de Cr(III) anterior aos ensaios de bioissorção realizou-se uma digestão nitroperclórica nos bioissorventes e verificou-se a concentração do metal por meio da espectrometria de absorção atômica com chama, sendo o limite de quantificação de $0,01 \mu\text{g mL}$. Em ambos resultados (SN e SM) não detectou-se a presença de cromo.

Na bioissorção de metais pesados, o pH é um dos parâmetros mais importantes a serem investigados uma vez que o grau de hidrólise de íons metálicos em solução aquosa é pH-dependente, o pH de soluções influencia fortemente a especiação de íons metálicos (PEHLIVAN et al., 2009).

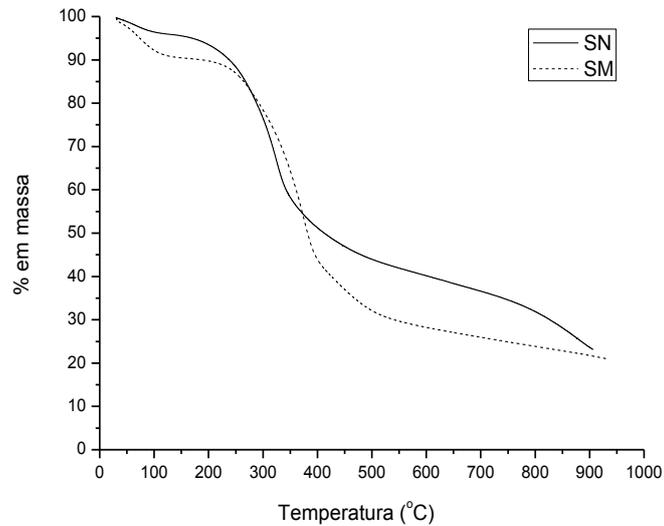


Figura 4. Curvas da análise termogravimétrica para SN e SM. Condições experimentais: temperatura 30°C à 900°C, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, atmosfera de nitrogênio (20 mL min⁻¹).

A biossorção do Cr(III), em função do pH (na faixa de 3,0 a 6,0) para SN e SM estão apresentados na Figura 5. Valores de pH acima de 6,0 não foram testados devido a ocorrência de precipitação do metal, como hidróxidos de cromo (SANTOS et al., 2012). Para SN a maior remoção foi verificada em pH 5,0 com 65%, e para SM em pH 4,0 com 94,1% de remoção de Cr(III).

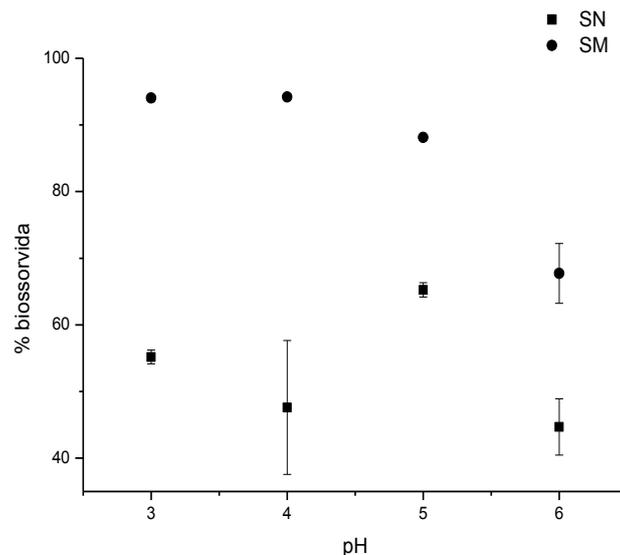


Figura 5. Efeito do pH na biossorção de Cr(III) pelos biossorventes da macrófita aquática SN e SM. Condições experimentais: concentração do íon metálico de 30 mg L⁻¹, tempo de agitação de 24 h, 250 rpm, temperatura 25°C.

A fim de verificar se os resultados obtidos diferem estatisticamente, utilizou-se o programa BioEstat 5.0, para a análise estatística com os testes de Análise de Variância (ANOVA) e o pós-teste de Tukey, para verificar a existência de diferença entre os valores obtidos. A análise de variância (Tabela 1), ao nível de significância de 1%, mostrou que os resultados obtidos para o bioissorvente SN, não foram significativos, dessa forma qualquer um dos pHs (3,0; 4,0; 5,0; 6,0) testados poderiam ser utilizados nos experimentos de bioissorção, já os resultados para o bioissorvente SM influenciaram de forma significativa.

Tabela 1. Análise de variância da resposta influência do pH na bioissorção de íons Cr(III) pelo bioissorvente da macrófita aquática SN e SM.

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F_0	P- valor
SN	3	525,375	177,125	5,911	0,060
SM	3	96,5 e+01	321,667	67,719	0,001

Os resultados referente à influência dos pHs foram verificados por meio do teste de Tukey o qual determina a diferença múltipla das medidas entre os parâmetros analisados, ao nível de 1% de significância. A menor média obtida foi para o pH 6,0 que difere dos outros três pHs. Os pHs 3,0, 4,0 e 5,0 não diferem entre si, podendo ser utilizados nos experimentos de bioissorção do Cr(III), conforme demonstrado Tabela 2.

Tabela 2. Médias para a variável influência do pH na bioissorção de íons Cr(III) pelo bioissorvente SM a 1% de significância.

	pH			
	3,0	4,0	5,0	6,0
Média	93,5a	94a	87,5a	67b

Médias nas linhas, seguidas de mesmas letras, não diferem ($P > 0,01$) pelo teste de Tukey.

Após a análise dos resultados, optou-se por utilizar o pH 5,0 nos demais experimentos por apresentar bons valores de bioissorção e levando em consideração a Resolução do CONAMA nº 430/2011, onde a faixa de pH permitido para lançamento de efluente líquido industrial é de 5,0 a 9,0, facilitando a operação nos sistemas de tratamento das indústrias. Definido o pH 5,0, destaca-se que o valor de

PZC baixo (2,8) para SM, indica que a superfície é predominantemente negativa. Nesse sentido a bioissorção por SM poderá ser favorecida uma vez que o Cr(III) é um íon catiônico, e as cargas contrárias propiciam atração eletrostática. Já o bioissorvente SN apresenta carga superficial positiva.

Definido o melhor pH para os ensaios, realizou-se o estudo cinético para determinar o tempo necessário para o sistema entrar em equilíbrio, utilizando a concentração de 30 mg L^{-1} de Cr(III), conforme apresentado na Figura 6. A partir da análise do gráfico observa-se que o equilíbrio para SN foi atingido em 480 minutos, e que a maior taxa de remoção do Cr(III) se deu aos primeiros 10 minutos (Q $2,31 \text{ mg g}^{-1}$), para SM a partir de 240 minutos a bioissorção apresentou-se constante, nesse tempo houve o maior valor encontrado para o Q $2,83 \text{ mg g}^{-1}$, significando um aumento de 22% comparado a SN. Verifica-se que SN apresentou a maior taxa de remoção nos primeiros 10 minutos, por outro lado ressalta-se que SM removeu maior quantidade de Cr(III) e atingiu o equilíbrio em um tempo menor que SN, indicando que a modificação química tornou o bioissorvente de *S. molesta* mais eficaz.

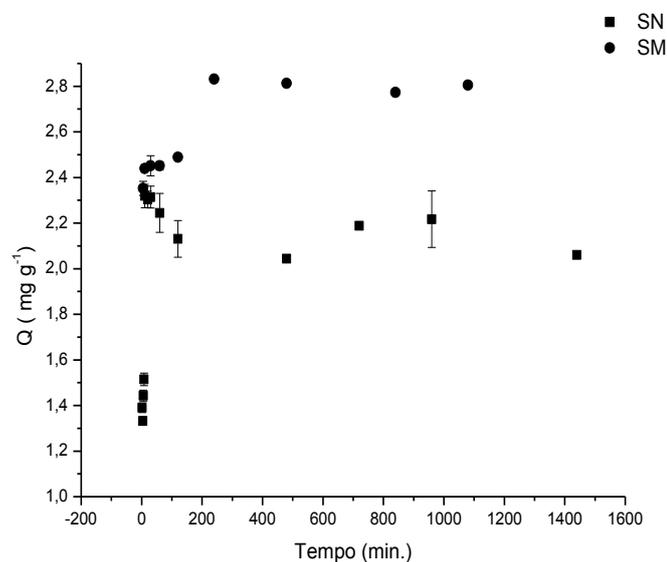


Figura 6. Cinética de bioissorção do Cr(III) para os bioissorventes SN e SM.

Condições experimentais: concentração do íon metálico 30 mg L^{-1} , pH 5,0, 250 rpm, temperatura 25°C .

No intuito de verificar o mecanismo que controla o processo de bioissorção foram aplicados quatro modelos matemáticos: pseudo-primeira ordem,

pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. As equações utilizadas para os cálculos e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.

Observa-se que ambos os sistemas seguem uma cinética de pseudo-segunda ordem, uma vez que os valores do coeficiente de determinação linear (R^2) são próximos de um e os valores de Q experimentais foram próximos ao calculado por este modelo. O comportamento de cinética de pseudo-segunda ordem para os dados experimentais indica que o tipo principal de mecanismo que controla a biossorção do metal é uma reação química ou quimiossorção (HO E MCKAY, 2000).

Tabela 3. Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para Cr(III) utilizando SN e SM.

	Amostras	
	SN	SM
Q exp (mg g ⁻¹)	2,318	2,831
Pseudo 1ª Ordem $\log(Q_{eq} - q_t) = \log Q_{eq} - \frac{k_1 t}{2,303}$	K ₁ (min ⁻¹) 3,798E-3 Q (mg g ⁻¹) 0,238 R ² 0,094	0,002 0,651 0,695
Pseudo 2ª Ordem $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}}$	K ₂ (10 ⁻³) (g mg ⁻¹ min ⁻¹) 0,273 Q (mg g ⁻¹) 2,109 R ² 0,998	4,757 2,810 0,999
Elovich Q _t = A + B ln t	A 1,559 B 0,103 R ² 0,307	2,170 0,093 0,783
Difusão Intrapartícula Q _t = K _{id} t ^{1/2} + C _i	K _{id1} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2}) 0,012 C _{i1} (mg g ⁻¹) 1,813 R ² 0,082	3,230 2,605 0,999

* Onde Q exp é a quantidade máxima de metal adsorvido (mg g⁻¹) experimentalmente; Q_t é a quantidade de metal adsorvido (mg g⁻¹) no tempo t; k₁ é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem; k₂ é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem; A e B são constantes de Elovich; K_{id} é a taxa de difusão intrapartícula e C_i é a constante referente a espessura da camada limite.

O modelo de difusão intrapartícula também apresentou valor de R² próximo de 1 para SM. Weber e Morris (1962) afirmaram que a difusão intrapartícula pode ser descrita pelo gráfico da absorção específica Q_t versus t^{1/2} onde o gráfico pode apresentar uma multilinearidade, a qual representa diferentes estágios na adsorção, sendo eles: transferência de massa externa seguida por difusão intrapartícula no macroporo, mesoporo e microporo (ALLEN et al., 1989). Os dados experimentais da

difusão intrapartícula para SM (não apresentado), seguiram uma reta que passa pela origem, representando a difusão nos macroporos (HAN et al., 2010). Segundo o autor nesses casos de uma única linha reta, o processo é controlado apenas por difusão intrapartícula. No entanto, os resultados também seguiram o modelo de pseudo-segunda ordem, portanto a difusão intrapartícula não é a única etapa limitante da bioadsorção, mecanismos de interação devem estar atuando ao mesmo tempo (CARVALHO et al., 2010).

Definido o tempo necessário para que o sistema atingisse o equilíbrio (840 minutos) foram construídas as isotermas de bioadsorção. A isoterma representa a quantidade de metal adsorvido em função da concentração de equilíbrio, onde o valor da capacidade máxima de bioadsorção é uma característica importante para conhecer o desempenho da biomassa e ter sua caracterização. A partir dos resultados experimentais foi calculada a quantidade do metal bioadsorvido por grama de bioadsorvente, construindo um gráfico de Q_{eq} ($mg\ g^{-1}$) em função de C_{eq} ($mg\ L^{-1}$).

Na Figura 7 A e 7 B, estão apresentadas as isotermas de bioadsorção de Cr(III) por SN e SM, respectivamente. A capacidade de bioadsorção máxima encontrada foi de $25,70\ mg\ g^{-1}$ para SN, e de $49,20\ mg\ g^{-1}$ para SM.

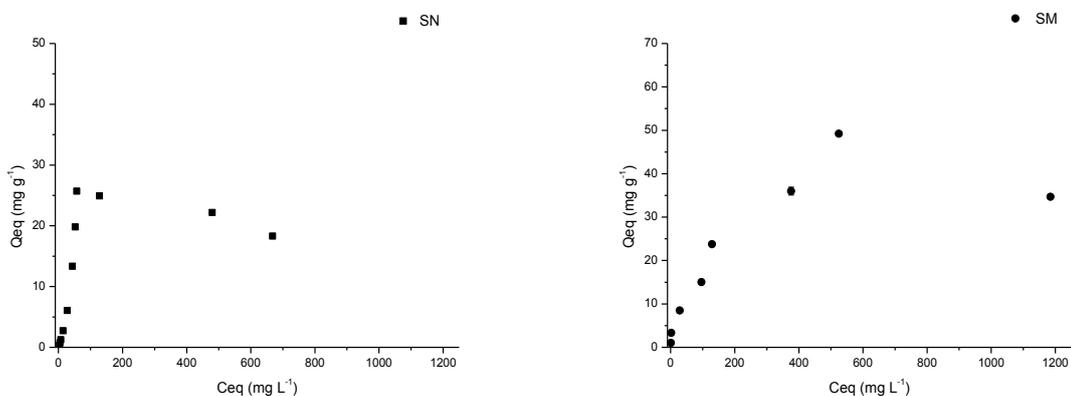


Figura 7 A e 7 B. Isotermas de bioadsorção de Cr(III) pela macrófita aquática SN e SM, respectivamente. Condições experimentais: pH 5,0, tempo de agitação de 840 minutos, 250 rpm, temperatura $25^{\circ}C$.

Os resultados foram analisados utilizando as isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (DER) e Temkin para ajustar os dados de equilíbrio, conforme apresentado na Tabela 4. O modelo de Freundlich se justapõe a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e sorção em multicamada

(FREUNDLICH, 1906). Langmuir assume cobertura de superfície em monocamada e homogênea e que as moléculas adsorvidas não sofrem interação com o meio e nem entre si (RUTHVEN, 1984). O modelo de DER permite distinguir se a adsorção é de origem física ou química (DUBININ e RADUSHKEVICH, 1947). A isoterma de Temkin considera que o calor de adsorção ou a afinidade do íon pela superfície adsorvente diminui linearmente, com o aumento do recobrimento da superfície adsortiva (LIU et al., 2008).

Verifica-se que o modelo de Freundlich melhor apresentou os resultados para SN com valor de R^2 próximo de um. Para SM o modelo de Langmuir apresentou o maior valor de R^2 , seguido do modelo de Freundlich. Os modelos de DER e Temkin não apresentaram bons ajustes aos resultados.

O valor de N no modelo de Freundlich, indica a intensidade de adsorção, mesmo ambos biossorventes terem apresentado bons ajustes ao modelo, a intensidade de SM foi maior que SN, bem como os valores de capacidade de adsorção (K_f) foram aumentados após a modificação química. Outros estudos utilizando macrófitas aquáticas *in natura* também ajustaram os resultados ao modelo de Freundlich (DHIR e KUMAR, 2010; ELANGO VAN et al., 2008; VERMA et al., 2008). Na isoterma de Langmuir o valor de Q_m indica a capacidade máxima de adsorção, assumindo uma monocamada formada sobre a superfície do biossorvente quando ele fica saturado.

De acordo com a classificação de Giles et al. (1974), a isoterma de adsorção para solução pode ser classificada em quatro principais classes, as quais são relacionadas de acordo com suas formas, S, L, H e C e subgrupos 1, 2, 3, 4 ou max. Para SN a isoterma observada é do tipo C2, com início linear indicando que o número de sítios ativos é constante e a saturação da superfície em que o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas. Para SM observa-se o modelo L5 (Langmuir) que se baseia na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, ou seja, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme destas, formando uma monocamada que recobre toda a superfície apresentando um máximo a altas concentrações.

Tabela 4. Comparação das isotermas do modelo de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (DER) e Temkin para bioissorção de Cr(III), pelos bioissorventes SN e SM.

		Amostras	
		SN	SM
Constante de Langmuir $\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_{eq}}{Q_m}$	Q_m (mg. g ⁻¹)	166,666	38,314
	b (L mg ⁻¹)	0,001	0,019
	R^2	-0,098	0,953
Constante de Freundlich $\log Q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq}$	K_f (mg.g ⁻¹)	0,138	1,254
	N	0,890	2,018
	R^2	0,914	0,939
Temkin $Q = B_1 \ln K + B_1 \ln c$	k_t (K.J.mg ⁻¹)	0,220	0,364
	B_1 (dm ³ .mg ⁻¹)	6,579	5,810
	R^2	0,751	0,750
Dubinin (DER) $\ln q_e = \ln q_d - B_d E^2$	q_d	0,857	21,025
	B_d	7,610	7,56E-07
	E	0,256	0,348
	R^2	0,660	0,696

* Onde Q_m é a medida da capacidade que indica a intensidade de adsorção; b é a constante que indica a intensidade da adsorção; K_f é a constante de Freundlich; n é a constante que relaciona a intensidade de adsorção; K é a constante de equilíbrio da ligação; B_1 está relacionado ao calor da adsorção; Q_d é a capacidade da saturação teórica e, E é o potencial de Polanyi ($E = RT \ln(1 + \frac{1}{C_{eq}})$), onde R (J mol⁻¹ K⁻¹) é a constante dos gases e T (K), a temperatura absoluta; B_d é uma constante relacionada à energia livre média de adsorção por mols.

Para verificar o efeito da temperatura na bioissorção foram obtidos os parâmetros termodinâmicos entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG), conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos para a bioissorção de Cr(III) utilizando os bioissorventes SN e SM.

Material Bioissorvente	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
SN	-0,77	105,87	-32,85
SM	-27,21	-26,28	-19,25

Os valores negativos de ΔG demonstram que a bioissorção do Cr(III), ocorre de forma espontânea, indicando viabilidade do processo, e quanto mais negativo for o valor de ΔG , mais espontânea será a adsorção (ARAÚJO et al., 2009). Os valores negativos para entalpia (ΔH) indicam que a reação é exotérmica, liberando calor. Já a entropia está associada às variações de ordem-desordem de um sistema, os

valores positivos indicam um aumento da desordem na interface sólido-solução (VILAS BOAS et al., 2012). Acredita-se a modificação química provocou ordem na superfície do bioissorvente modificado tendo como base o valor negativo observado.

Posterior a bioissorção dos metais, a biomassa foi submetida ao processo de dessorção, a Tabela 6 apresenta os resultados dos testes de dessorção referente a adição de HCl 0,1 mol L⁻¹ juntamente com os bioissorventes. Por meio do mecanismo de troca iônica, espera-se que os íons H⁺ possam substituir o cátion bioissorvido (MIMURA, 2010).

Os resultados de ambos bioissorventes apresentam baixa dessorção, os resultados indicam uma forte interação entre o Cr(III) e os bioissorventes, corroborando com a cinética de pseudo-segunda ordem.

Tabela 6. Valores de bioissorção e dessorção de Cr(III) pelos bioissorventes SN e SM.

Bioissorvente	Bioissorção (%)	Dessorção (%)
SN	63,03	15,26
SM	94,92	23,61

O bioissorvente contaminado com Cr(III) necessita de uma destinação, como por exemplo, a incorporação do bioissorvente em blocos de concreto tonando o metal imobilizado, e conseqüentemente não causando prejuízos ao ambiente (VILAS BOAS et al., 2012; LINDINO et al., 2014), ou ainda a incineração do material, pois trata-se de um método com atrativo energético e possibilidade de recuperação do metal (PARK et al., 2010), nesse sentido é importante que o material apresente baixo teor de cinzas, em média de 8%. Schneider (1999), identificou que o teor de cinzas para *Salvinia* sp. *in natura* é de 10,2%, sendo vantajosa sua incineração, já que possui baixo custo e permite a recuperação do metal. Dos Santos (2013), após a incineração do bioissorvente da pinha da árvore *Araucaria angustifolia*, obteve compostos com 71% de óxidos de cromo, ferro e chumbo, indicando viabilidade do processo de incineração.

Embora demonstrada a eficácia dos bioissorventes na remoção de íons metálicos presentes em soluções sintéticas, são poucos estudos que avaliam a efetividade do método utilizando efluentes industriais, nesse sentido foram realizados ensaios de bioissorção utilizando efluente real da indústria de couro, a partir dos melhores desempenhos encontrados nos ensaios com as soluções

aquosas sintéticas. Na Figura 8 são apresentados os resultados de biossorção de Cr(III), presente no efluente bruto (T1) e da lagoa de tratamento biológico (T2) de um curtume.

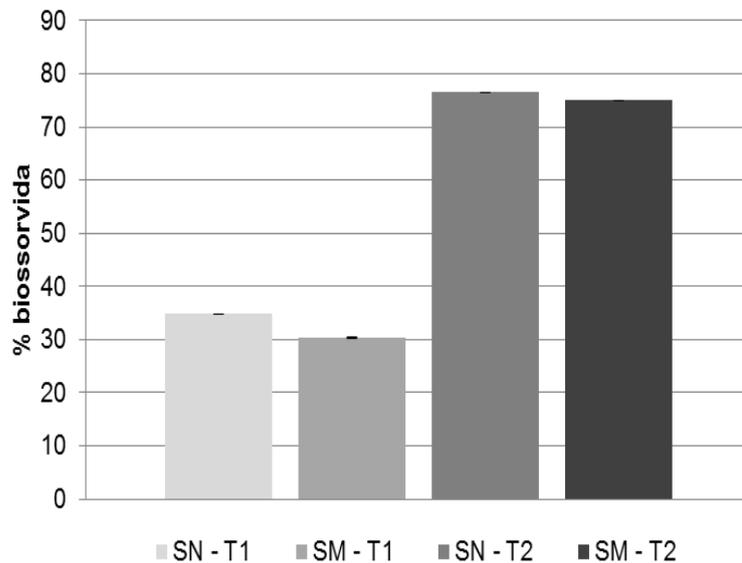


Figura 8. Testes com efluente bruto (T1) e da lagoa de tratamento biológico (T2) de curtume, utilizando os biossorvente SN e SM. Condições experimentais: pH 5,0, tempo de agitação de 840 minutos, 250 rpm, temperatura 25°C.

O efluente bruto apresentava concentração inicial de 23 mg L^{-1} , e da lagoa de tratamento biológico a concentração de Cr(III) inicial foi de $0,68 \text{ mg L}^{-1}$. As taxas de remoção de cromo no efluente bruto foram de $0,80 \text{ mg g}^{-1}$ (34,78%) para SN e de $0,70 \text{ mg g}^{-1}$ (30,43%) para SM, observa-se que SN removeu maior quantidade do metal. Nos testes utilizando o efluente da lagoa de tratamento biológico as taxas de remoção para ambos biossorventes foram muito similares, sendo que SN removeu uma quantidade maior de Cr(III) (SN 76,5% - SM 75%). Destaca-se que a concentração inicial de cromo na lagoa de tratamento biológico, apresentou estar abaixo do limite indicado pela resolução n° 430/2011 do CONAMA (Cr (VI) $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e Cr(III) $1,0 \text{ mg L}^{-1}$), mas a utilização do biossorvente como polimento da lagoa reduziu consideravelmente a quantidade de cromo, sendo viável sua utilização. Os resultados utilizando o efluente sintético, SM obteve as maiores taxas de remoção, diferentemente dos ensaios com o efluente de curtume, onde a diferença entre ambos biossorventes não variou consideravelmente, ao contrário SN adsorveu maior quantidade de Cr(III).

Ressalta-se que os resultados utilizando o efluente bruto, com concentração maior do metal, demonstram que os bio sorventes tiveram sua capacidade de sorção reduzida, provavelmente devido à presença de outros poluentes no efluente, uma vez que estarão competindo pelos sítios disponíveis do bio sorvente. Esse comportamento também foi observado por Vinodhini e Das (2010), utilizando serragem de neem na remoção de Cr(VI) de efluente de curtume em método de coluna, ocorrendo redução na capacidade do bio sorvente em reter o metal quando realizado os testes com o efluente, os autores concluíram que a alta concentração de matéria orgânica no efluente diminuiu a bio sorção do metal.

Autores como Volzone e Garrido (2008), observaram o mesmo comportamento utilizando bentonita modificada com $AL(OH)_3$ para remoção de Cr(III) de soluções sintéticas e efluente de curtume. Os resultados para a capacidade de bio sorção foram de 120 mg g^{-1} para efluente sintético e de 24 mg g^{-1} para o efluente real.

A qualidade do efluente pode ser afetada negativamente no processo de bio sorção, pela solubilização da matéria orgânica da biomassa para a fase líquida (DOS SANTOS et. al., 2011). A Tabela 7 apresenta os valores de DQO e turbidez obtidos nas amostras iniciais do efluente bruto e após o contato com os bio sorventes. Com o efluente da lagoa de tratamento biológico os parâmetros turbidez e DQO não foram investigados.

Tabela 7. Valores de turbidez e DQO, do efluente bruto de curtume e após a bio sorção por SN e SM.

Parâmetro	Efluente Bruto	Após Bio sorção SN	Após Bio sorção SM
Turbidez (NTU)	288	18,8	12,1
DQO (mg L^{-1})	791,11	849,60	676,65

Observa-se que para SN a turbidez foi reduzida, no entanto, ocorreu um aumento da DQO causando impacto negativo no efluente, já SM os valores de turbidez e DQO foram reduzidos, acredita-se que o processo de modificação química tenha contribuído para que o bio sorvente não solubiliza-se compostos orgânicos quando em contato com o efluente.

Mesmo ambos bio sorventes terem removido quantidades muito similares de Cr(III), SM demonstrou melhores resultados nos outros parâmetros analisados

(turbidez e DQO). Acredita-se que a remoção menor de Cr(III) pode estar associada a diminuição de matéria orgânica no efluente, por estarem competindo pelos sítios disponíveis dos biossorventes. De todo modo estimativas de custo para o processo de modificação química necessitam ser investigados para análise de viabilidade da utilização de SM.

4. Conclusões

Os resultados indicaram que a modificação química no biossorvente apresentou maior capacidade de remoção de Cr(III) de soluções sintéticas, cerca de 91%, possivelmente devido ao aumento na quantidade dos grupamentos envolvidos no processo. Os estudos cinéticos demonstraram que ambos biossorventes seguem uma cinética de pseudo-segunda ordem, para SM o modelo de difusão intrapartícula também apresentou bons ajustes.

O modelo de Freundlich, para SN indica uma forte interação do metal e o biossorvente, com capacidade máxima de biossorção de $25,70 \text{ mg g}^{-1}$. Para SM o modelo de Langmuir seguido de Freundlich apresentaram os melhores ajustes para a isoterma, com capacidade máxima de $49,20 \text{ mg g}^{-1}$.

O processo de biossorção do Cr(III) é considerado espontâneo e exotérmico, quanto à dessorção nas condições testadas os resultados obtidos demonstraram baixa dessorção para ambos biossorventes.

Os resultados utilizando o efluente bruto e da lagoa de tratamento biológico do curtume não apresentaram diferenças expressivas nas taxas de remoção de Cr(III), quando comparados aos testes utilizando efluente sintético ambos biossorvente tiveram sua capacidade de sorção reduzida, provavelmente devido à presença de outros poluentes no efluente, uma vez que podem estar competindo pelos sítios disponíveis do biossorvente.

Nos testes utilizando o efluente bruto SM removeu menor quantidade de Cr(III), por outro lado diminuiu os valores de turbidez e DQO, mostrando-se vantajosa, a investigação dos custos da modificação química necessitam ser averiguados, para garantir sua viabilidade.

5. Referências

ABREU, M.A.; TOFFOLI, S.M. 2009. Characterization of a chromium-rich tannery waste and its potential use in ceramics. *Ceramics International*, 35, 2225–2234.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. 1989 Intraparticle Diffusion of a Basic Dye During Adsorption onto Sphagnum Peat. *Environmental Pollution*, 56, 39-50.

ANIES SUHAIDA, M. N.; KAMAL, M. L.; HAMZAH, Z.; HASAN, S. 2014 A study on adsorption of cadmium by using chemically modified *Salvinia*. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 1 (8), 79-84.

Association of Official Analytical Chemists (AOAC). 2005 *Official Methods of Analysis of the AOAC*. 18 th ed. Gaithersburg, M.D, USA.

ARAÚJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. 2009 Estudo termodinâmico de adsorção de Zn em argila bentonita bofe calcinada. *Scientia Plena*, 5 (12),1-6.

AYRANCI, E., HODA, N., BAYRAM, E., 2005. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. *J. Colloid Interface Sci.* 284, 83-88.

AYRES, M.; AYRES-Jr, M.; AYRES, D.L.; SANTOS, A.A.S. 2007 *Bioestat: aplicações estatísticas nas áreas das Ciências Biomédicas*. Versão 5.0. Belém, Pará: Sociedade Civil Mamirauá, MCT-CNPq, 324.

BAILEY, S. E.; OLIN, T.J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN,D. 1998 A review of potentially lowcost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33, 2469-2479.

BARTHLOTT, W.; SCHIMMEL, T.; WIERSCH, S.; KOCH, K.; BREDE, M.; BARCZEWSKI, M.; WALHEIM, S.; WEIS, A.; KALTENMAIER, A.; LEDER, A.; BOHN, H. F. 2010 The *Salvinia* Paradox: Superhydrophobic Surfaces with Hydrophilic Pins for Air Retention Under Water. *Advanced Materials*, 22, 2325-2328.

BASEGIO, T.; BERUTTI, F.; BERNARDES, A.; BERGMANN, C.P. 2002 Environmental and technical aspects of the utilisation of tannery sludge as a raw material for clay products. *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 2251–2259.

BRASIL. *Resolução CONAMA*. Conselho Nacional do Meio Ambiente nº. 357 de 17 de março de 2005. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2005.

BRASIL. *Resolução CONAMA*. Conselho Nacional do Meio Ambiente nº. 430 de 13 de maio de 2011. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2011.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. 2010 Adsorção do corante reativo Laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. *Química Nova*, 33 (2), 358-363.

- CASSANO, A.; DRIOLI, E.; MOLINARI, R.; BERTOLUTTI, C. 1996 Quality improvement of recycled chromium in the Tanning operation by membrane processes. *Desalination*, 108, 193-203.
- DE SOUZA, J.V.T.M.; DINIZ, K. M.; MASSOCATTO, C. L.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. 2012 Removal of Pb (II) from aqueous solution with orange sub-products chemically modified as biosorbent. *BioResources*, 7, 2300-2318.
- DHIR, B; KUMAR, R. 2010 Adsorption of heavy metals by *Salvinia* biomass and Agricultural Residues. *International Journal Environmental Research*, 4 (3), 427-432.
- DOS SANTOS, F. A.; PIRES, M. J. R.; CANTELLI, M. 2011 Tratamento de efluente de galvanoplastia por meio da bioadsorção de cromo e ferro com escamas da pinha da *Araucaria angustifolia*. *R. Esc. Minas, Ouro Preto*, 64 (4), 499-504.
- DOS SANTOS, F. A. *Desempenho e conformidade de biossorbentes produzidos a partir de resíduos florestais e sua aplicação no tratamento de cromo de efluente industrial de galvanoplastia*. Porto Alegre, 2013. 241 p. Tese Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
- DUBININ, M.M., RADUSHKEVICH, L.V., 1947. The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Doklady Akademi Nauk SSSR*, 55, 327-329.
- ELANGOVAN, R.; PHILIP, L.; CHANDRARAJ, K. 2008 Biosorption of chromium species by aquatic weeds: Kinetics and mechanism studies. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 100–112.
- FAN, L.T.; GHARPURAY, M.M.; LEE, Y.-H. In: *Cellulose Hydrolysis Biotechnology Monographs*. Springer, Berlin, 1987, p. 57.
- FAROOQ, U; KOZINSKI, J.A.; KHAN, M.A.; ATHAR, M. 2010 Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101, 5043-5053.
- FREUNDLICH, H.M.F. 1906 Uber die adsorption in lasungen. *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385–470.
- GARCIA-REYES, R. B.; RANGEL-MENDEZ, J. R. 2010 Adsorption kinetics of chromium(III) ions on agro-waste materials. *Bioresource Technology*. 101, 8099-8108.
- GILES, C., H., SMITH, D., HUITSON, A. 1974 A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 755-765.
- GEROLA, G.P.; VILAS BOAS, N.; CAETANO, J.; TARLEY, C.R.T.; GONÇALVES Jr. A.C.; DRAGUNSKI, D. C. 2013 Utilization of passion fruit skin by-product as lead(II) ion biosorbent. *Water Air Soil Pollut*, 2-11.

GURGEL, L. V. A. Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil, 2007.

HAN, R.; ZHANG, L.; SONG, C.; ZHANG, M.; ZHU, H.; ZHANG, L. 2010 Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. *Carbohydrate Polymers*, 79, 1140–1149.

HO, Y.S., MCKAY, G. 2000 The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss flat. *Water Res*, 34, 735–742.

LANGMUIR, I. 1918 The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of Am Chemical Society*, 40, 1361–1403.

LI, Q.; ZHAI, J.; ZHANG, W.; WANG, M.; ZHOU, J. 2007 Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk. *J. Hazard Mater*, 141, 163-167.

LI, X.; TABIL, L.G.; PANIGRAHI, S. 2007 Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. *J Polym Environ*, 15, 25–33.

LINDINO, C.A.; MARCINIAK, A.A.; GONÇALVES Jr. A.C.; STREY, L. 2014 Adsorption of cadmium in vegetable sponge (*Luffa cylindrica*). *Revista Ambiente e Água*, 9 (2), 212-223.

LIU, Y.; SUN, X.; LI, B., 2010 Adsorption of Hg²⁺ and Cd²⁺ by ethylenediamine modified peanut shells. *Carbohydr. Polym*, 81, 335-339.

MIMURA, A.M.S.; VIEIRA, T.V.A.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F. 2010 Utilization of rice husk to remove Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ from wastewater. *Química Nova*, 33 (6), 1279–1284.

MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; LAVARDA, F.L.; COLOMBO, A.; BORBA, C.E.; ADRIEL, W.L.; NORA, D.M. 2013 Remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de bioadsorção utilizando a macrófita *Eichhornia crassipes*. *Revista Escola de Minas*, 66 (3), 355-362.

PARANÁ. Resolução nº 70. Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA). Diário Oficial do Estado, 01 de outubro de 2009.

PARK, D. YUN, Y. S.; PARK, J. M. 2004 Reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass, *Environ. Sci. Technol*, 38, 4860-4864.

PEHLIVAN, E.; ALTUN, T.; CETIN, S.; BHANGER, M.I. 2009 Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1203-1208.

RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P. 2009 Adsorção de Íons Fosfato em Óxido de Nióbio Hidratado. *Química Nova*, 32 (5), 1206-1211.

RODRIGUES, R.F.; TREVENZOLI, R.L.; SANTOS, L.R.G.; LEÃO, V.A.; BOTARO, V.R. 2006 Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. *Engenharia Sanitária Ambiental*, 11 (1), 21-26.

RUTHVEN, D.M. 1984 *Principles of adsorption and adsorption process*. John Wiley & Sons.

SAHA, B.; ORVIG, C. 2010 Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 2959-2972.

SCHNEIDER, I. A. H. Biossorção de metais pesados com macrófitos aquáticos. Tese Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 1999.

SETHUNATHAN, N.; MEGHARAJ, M.; SMITH, L.; KAMALUDEEN, S. P. B.; UDAINAYAGAM, S.; NAIDU, R. 2005 Microbial role in the failure of natural attenuation of chromium(VI) in long-term tannery waste contaminated soil. *Agriculture Ecosystems Environment*, 105, 657-661.

SILVA, M. S. P.; RAULINO, G. S. C.; VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A.; NASCIMENTO, R. F. 2013 Influência do método de preparo da casca do coco verde como biossorvente para aplicação na remoção de metais em soluções aquosas. *Revista DAE*, 193, 66-73.

SOUZA, J.V.T.M.; MASSOCATTO, C.L.; DINIZ, K.M.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D.C. 2012 Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, 33 (1), 03-16.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Washington, DC: *American Public Health Association (Apha)*, v. 19, p.1220, 2005.

VERMA, V. K.; TEWARI, S.; RAI, J. P. N. 2007 Ion exchange during heavy metal biosorption from aqueous solution by dried biomass of macrophytes. *Bioresource Technology*. 99, 1932-1938.

VILAS BOAS, N.; CASARIN, J.; CAETANO, J.; GONÇALVES Jr., A.C.; TARLEY, C.R.T.; DRAGUNSKI, D.C. 2012 Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 16 (12), 1359-1366.

VINODHINI, V.; DAS N. 2010 Packed bed column studies on Cr (VI) removal from tannery wastewater by neem sawdust, *Desalination*, 264, p. 9-14.

VOLESKY, B. 2007 Biosorption and me. *Water Research*, 41, 4017-4029.

WEBER JR., W.J., MORRIS, J.C. 1963 Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. ASCE*, 89, 31–59..

YUN, Y. S.; PARK, D.; PARK, J. M.; VOLESKY, B. 2001 Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. *Environmental Science & Technology*, 35, 4353–4358.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

No intuito de minimizar a contaminação dos corpos hídricos, propiciar sistemas de tratamento para efluentes líquidos industriais, e destinar macrófitas aquáticas que infestam rios, lagos e represas, este trabalho investigou a possibilidade de utilização das macrófitas aquáticas inativas, *Pistia stratiotes* e *Salvinia molesta* na remoção de Cr(III) de soluções sintéticas e de efluente de curtume. Verificou-se que a modificação química aumentou a capacidade de remoção do Cr(III) nos testes com efluente sintético pelos bioissorventes testados.

Para a cinética de bioissorção foi constatado que as melhores condições de operação foram em pH 5,0, e o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que obteve o melhor ajuste aos dados cinéticos, nos bioissorventes modificados o modelo de difusão intrapartícula também apresentou bons ajustes.

Das isothermas verificadas, Freundlich ajustou todos os resultados experimentais, e Langmuir apresentou bons ajustes para os bioissorventes modificados. A maior capacidade máxima de bioissorção foi observada para *P. stratiotes* modificada ($58,16 \text{ mg g}^{-1}$).

Nos experimentos utilizando o efluente bruto e da lagoa de tratamento biológico da indústria de curtume, *S. molesta in natura* apresentou maior remoção de Cr(III) no efluente bruto com 34,7% e no efluente da lagoa de tratamento biológico com 76,4%. De modo geral acredita-se que a capacidade de remoção do cromo reduzida nos ensaios com efluente se deve a concentração de matéria orgânica no efluente, que por um lado competiu pelos sítios disponíveis das biomassas.

Desta forma a utilização do bioissorvente SN mostrou-se mais vantajosa para a utilização no tratamento do efluente bruto, por apresentar a maior taxa de remoção do Cr(III), SM também apresentou bons resultados, principalmente com diminuição da DQO, com isso os custos da modificação necessitam ser investigados. Já no efluente da lagoa de tratamento biológico sugere-se a utilização de SN, mesmo a taxa de remoção de cromo ser muito similar do bioissorvente modificado, SN não acarretaria em custos, no entanto é necessário investigar se o bioissorvente não causa interferência negativa em parâmetros como DQO, por exemplo.

Para a utilização dos bioissorventes no tratamento de efluentes, é necessário o desenvolvimento de modelagem matemática do processo para aplicação em escala

piloto, elaborado por uma equipe interdisciplinar de profissionais, além de estimar os custos de processamento dos biossorventes.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar os bioissorventes no tratamento de outros efluentes líquidos contendo metais pesados;
- Aplicar os testes em coluna de adsorção;
- Incluir a análise de outros parâmetros no efluente, após a bioissorção e na água de lavagem da modificação química;
- Desenvolvimento de modelagem matemática do processo de remoção de íons metálicos para aplicação em escala piloto.

REFERÊNCIAS

- ABREU, M.A.; TOFFOLI, S.M. Characterization of a chromium-rich tannery waste and its potential use in ceramics. *Ceramics International*, v. 35, p. 2225–2234, 2009.
- ATIEH, M.A.; BAKATHER, O.Y.; TAWABINI, B.S.; BUKHARI, A.A.; KHALED, M.; ALHARTHI, M.; FETTOUHI, M.; ABUILAIWI, F.A. Removal of Chromium (III) from Water by Using Modified and Nonmodified Carbon Nanotubes. *Journal of Nanomaterials*, 2010.
- BASEGIO, T.; BERUTTI, F.; BERNARDES, A.; BERGMANN, C.P. Environmental and technical aspects of the utilisation of tannery sludge as a raw material for clay products. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, p. 2251–2259, 2002.
- BRASIL. *Resolução CONAMA*. Conselho Nacional do Meio Ambiente nº. 430 de 13 de maio de 2011. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2011.
- CAVALLET, L.E.; SELBACH, P.A. Populações microbianas em solo agrícola sob aplicação de lodos de curtume. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, 2008.
- CICB. CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL. O couro e curtume brasileiro (2015). Acesso em: 26 mai 2015. Disponível em: http://www.cicb.org.br/?page_id=6369.
- COOPER, M.; GUTTERRES, M.; MARCILIO, N. Environmental Developments and Researches in Brazilian Leather Sector. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, v. 95, n. 6, p. 243-249, 2011.
- DAHIYA, S., TRIPATHI, R.M., HEGDE, A.G. Biosorption of heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by pre-treated arca shell biomass. *J. Hazard. Mater.* v. 150, p. 376-386, 2008.
- DOS SANTOS, F. A. Desempenho e conformidade de biossorventes produzidos a partir de resíduos florestais e sua aplicação no tratamento de cromo de efluente industrial de galvanoplastia. Porto Alegre, 2013. 241 p. *Tese Doutorado*, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
- ESTEVEZ, F.A. (coord) *Fundamentos de Limnologia*. 3ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011, p. 515, 518.
- FETTER, C.W. *Contaminant hydrogeology*. New York: Macmillan Publishing Company. 1993.
- FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. v.92, p. 407-418, 2011.
- GUTTERRES, M.; MELLA, B. Chromium in Tannery Wastewater, cap, 16. In: *Heavy Metals In Water*. Royal Society of Chemistry, 2014.

ISMAILIA, A., MESDAGHINIA, A., & VAZIRINEJAD, R. Chromium (III) removal and recovery from Tannery wastewater by precipitation process. *American Journal of Applied Sciences*, v. 2, n. 10, p. 1471–1473, 2005.

KOTAS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, v. 107. p. 263-285, 2000.

KOTRBA, P.; General Introduction. In: KOTRBA, P.; MACKOVA, M.; MACEK, T.; *Microbial Biosorption of Metals*. Ed. Springer. 2011.

LI, Q.; ZHAI, J.; ZHANG, W.; WANG, M.; ZHOU, J. Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk. *J. Hazard Mater*, 141, 163-167, 2007.

MAHMOOD, T.; MALIK, S.A.; HUSSAIN, S.T. Biosorption and recovery of heavy metals from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes* (water hyacinth) *BioResources*, v. 5, p. 1244-1256, 2010.

MARTINS, D.; VELINI, E.D.; NEGRISOLI, E.; TOFOLI, G.R. Controle químico de *Pistia stratiotes*, *Eichhornia crassipes* e *Salvinia molesta* em caixas d'água. *Planta daninha*, v. 20, 2002.

MIMURA, A.M.S.; VIEIRA, T.V.A.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F. Utilization of rice husk to remove Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ from wastewater. *Química Nova*, v. 33, n. 6, p. 1279–1284, 2010.

MOREIRA, M.V.; TEIXEIRA, R.C. *Estado da arte tecnológico em processamento do couro: revisão bibliográfica no âmbito internacional*. Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas. (Projeto Desenvolvimento Sustentável da Indústria do Couro em MG e no RS), 2003.

PACHECO, J.W.F. *Curtumes*. São Paulo: CETESB, 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: 20 mai 2014.

RUBIO, L.; SCHNEIDER, I.A.H.; RIBEIRO, T.; COSTA, C.A.; KALLFEZ, C.A. Plantas aquáticas: sorventes naturais. *Ciência Hoje*, v. 35 p. 68-71, 2004.

SAHA, B.; ORVIG, C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 254, p. 2959-2972, 2010.

SCHEIBE, E; POHREN, E. *Aspectos econômicos e ambientais do curtimento ao cromo no século XXI*. In: XVII ENCONTRO NACIONAL DA ABQTIC – 13 a 15 de Outubro, 2005 – Gramado – RS.

SCHNEIDER, I. A. H. *Biossorção de metais pesados com macrófitos aquáticos*. Tese Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 1999.

SETHUNATHAN, N.; MEGHARAJ, M.; SMITH, L.; KAMALUDEEN, S. P. B.; UDAINAYAGAM, S.; NAIDU, R. Microbial role in the failure of natural attenuation of

chromium(VI) in long-term tannery waste contaminated soil. *Agriculture Ecosystems Environment*, v. 105, p. 657–661, 2005.

VOLESKY, B. Biosorption and me. *Water Research*, v. 41, p. 4017-4029, 2007.

WAN NGAH, W.S.; HANAFIAH, M.A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3935–3948, 2008.

WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, v.27, pp. 195–226, 2009.

ANEXOS

ANEXO A. Normas da Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental.

Órgão oficial de informação técnica da ABES - Rio de Janeiro - Brasil

Regulamento para apresentação de contribuições

1. Objetivo

O presente regulamento objetiva uniformizar a apresentação das contribuições a serem encaminhadas para publicação na Revista Engenharia Sanitária e Ambiental.

2. Formas de contribuição

2.1. As formas de contribuição são:

- Artigo Técnico
- Nota Técnica
- Revisão da Literatura
- Discussão de Nota Técnica, Artigo Técnico ou Revisão da Literatura

2.2. Artigo Técnico é uma exposição completa e original, totalmente documentada e interpretada, de um trabalho de relevância.

2.3. Nota Técnica é um trabalho sumário podendo corresponder a:

- artigo com resultados ainda parciais
- considerações sobre aspectos pouco abrangentes da área
- desenvolvimento de considerações técnicas relativas a algum aspecto da Engenharia Sanitária e Ambiental
- alguma outra abordagem sumária pertinente, a juízo dos Editores.

2.4. Revisão da Literatura corresponde a um artigo, no qual é levantado o estado da arte de algum tema relevante e inovador, na área de Engenharia Sanitária e Ambiental, cuja abordagem deve ser suficientemente crítica e capaz de identificar avanços, lacunas e desafios científicos, à luz da literatura nacional e internacional. Trabalhos de revisão sistemática e meta-análise podem ser incluídos nessa categoria de artigo.

2.5. Discussão é uma avaliação crítica ou ampliação do conteúdo de uma Nota Técnica, Artigo Técnico ou Revisão da Literatura publicado na Revista. As discussões serão publicadas, sempre que possível, conjuntamente com a resposta do(s) autor(es). A Revista tem como linha editorial o incentivo à publicação de artigos de discussão.

2.6. Não serão aceitos relatórios, traduções e nem artigos já publicados ou submetidos à publicação em outros veículos, ou que impliquem em promoção comercial de determinada marca, produto ou empresa.

3. Encaminhamento das contribuições

3.1. A inscrição das contribuições será feita pelo sistema da SCielo, através do link <http://submission.scielo.br/index.php/esa/index>. Não serão aceitas inscrições de artigos por fax, e-mail ou correio.

3.2. O primeiro passo para o acesso ao sistema é o Cadastro, bastando clicar em “Cadastrar-se” no link no canto superior direito. A partir daí, clicar em “Engenharia Sanitária e Ambiental”, que fará a vinculação do cadastro junto à Revista.

3.3. Feito isso, o próprio sistema mostrará, passo a passo, como submeter a sua contribuição.

3.4. Realizada a submissão, o autor receberá um e-mail acusando o recebimento da mesma. E a partir do código dado pelo próprio sistema que o autor poderá acompanhar o processo de avaliação do seu trabalho.

3.5. Qualquer dúvida, favor enviar e-mail para resa@abes-dn.org.br ou pelo telefone (21) 2277-3918.

4. Formato das contribuições

4.1. As contribuições devem ser preparadas pelos autores no formato “.doc” aberto para edição usando o recurso de numeração de linhas do Microsoft Word (Arquivo – Configurar página – Layout – Números de linha – Numerar linhas – Contínua – OK – OK).

4.2. As contribuições devem ser enviadas no formato “.doc” pelo Sistema de Envio de Artigos. Todos os demais formatos de arquivos, inclusive os compactados, serão bloqueados.

4.3. Após o processo avaliativo, as contribuições aprovadas para publicação deverão sofrer correções e ser enviadas em sua versão final para diagramação.

4.3 Os trabalhos submetidos devem estar de acordo com as normas da ABNT/NBR 14724:2011– Trabalhos Acadêmicos

4.4. Poderão ser incluídos figuras, gráficos e ilustrações, desde que o tamanho do arquivo não ultrapasse 10MB.

4.5. O texto integral do artigo não poderá exceder 20 (vinte) páginas para Artigo Técnico e Revisão da Literatura e 8 (oito) páginas para Nota Técnica e Discussão, atendendo ao formato estabelecido nos itens a seguir.

4.6. O Artigo Técnico e a Nota Técnica deverão seguir a seguinte sequência de apresentação:

- Título do artigo em português (até 200 caracteres) e em inglês
- Resumo em português e em inglês, de 100 a 250 palavras (conforme NBR 14724).
- Palavras-chave em português e em inglês
- Título resumido do artigo em português (até 60 caracteres) para o cabeçalho
- Texto do artigo (sem divisão em colunas)
- Referências
- Anexos (se houver)

i. Agradecimentos, se houver, deverão ser incluídos somente na versão final do artigo aprovado para publicação.

ii. O Nome do(s) autor(es), Currículo resumido(s) do(s) autor(es), endereço para correspondência (profissional) devem constar somente nos metadados do Sistema Scielo, preenchidos no momento de cadastro. **IMPORTANTE:** não colocar estas informações no envio da contribuição original.

4.7. O texto deverá ser formatado para um tamanho de página A-4, margens 3 cm para esquerda e superior, e 2 cm inferior e direita (conforme NBR 14724). As páginas deverão ser devidamente numeradas. Deve ser empregada fonte Times New Roman, corpo 12, exceto no título que deverá ter corpo 16. O espaçamento entre as linhas deverá ser simples.

4.8. O corpo do artigo deve ser organizado segundo um encadeamento lógico, segundo subtítulos “Introdução”, “Metodologia”, “Resultados”, “Discussão”, (ou “Resultados e Discussão”), “Conclusões” e “Referências”. Na redação não deve ser empregada a primeira pessoa e o estilo a ser adotado deve ser objetivo e sóbrio, compatível com o recomendável para um texto científico.

4.10. Deverá ser evitada a subdivisão do texto em um grande número de subtítulos ou itens, admitindo-se um máximo de cabeçalhos de terceira ordem.

4.11. O conteúdo do trabalho deve ser submetido a criteriosa revisão ortográfica.

4.12. Termos grafados em itálico ou negrito poderão ser utilizados no corpo do artigo.

4.13. As discussões deverão ser submetidas no máximo até 6 (seis) meses após a publicação do Artigo, Nota Técnica ou Revisão da Literatura.

5. Figuras e ilustrações

As figuras e ilustrações devem observar os seguintes critérios:

5.1. Os arquivos das figuras e ilustrações, sem bordas ao redor, devem ser inseridas no arquivo do texto, de maneira que possam ser editados por meio do MS Word for Windows.

5.2. Os textos e legendas não devem ficar muito pequenos ou muito grandes em relação à figura.

5.3. As figuras devem ser intercaladas nos locais apropriados e apresentar um título.

5.4. A inclusão de fotografias não é aconselhável; porém, se os autores julgarem que são importantes para esclarecer aspectos relevantes do artigo, deverão ser inseridas em resolução mínima de 300 dpi.

5.5. Todos os gráficos, desenhos, figuras e fotografias devem ser denominados “Figura”, e numerados sequencialmente em algarismos arábicos. Toda figura deve ser mencionada no texto.

5.6 O número e título da Figura devem ser colocados centralizados, imediatamente abaixo da figura. O título deve ser claro e autoexplicativo.

5.7. As páginas internas da Revista são impressas em uma só cor, não sendo permitida, portanto, a adoção de cores na diferenciação das variáveis nos gráficos e diagramas.

6. Quadros e tabelas

Os quadros e tabelas deverão atender os seguintes critérios:

6.1. Os quadros e tabelas devem ser claros e objetivos, sem linhas de grade. As unidades correspondentes a todos os termos usados devem ser claramente identificadas.

6.2. Todos os quadros ou tabelas devem ser denominados “Quadro” ou “Tabela”, numerados sequencialmente em algarismos arábicos e mencionados no texto.

6.3. Cada quadro e tabela, além da numeração, deve possuir um título. O número e o título devem ser colocados centralizados, imediatamente acima do quadro ou tabela. O título deve ser claro e autoexplicativo.

6.4. Um quadro e uma tabela não poderão ser maiores do que uma folha A-4.

6.5. Quadros e tabelas devem aparecer, preferencialmente, intercalados nos locais apropriados do texto, a critério do autor.

6.6. As páginas internas da Revista são impressas em uma só cor, não sendo permitida, portanto, a adoção de cores na diferenciação das variáveis nos quadros e tabelas.

7. Equações

As equações podem ser editadas pela equipe responsável pela diagramação. Portanto, os seguintes critérios devem ser satisfeitos:

7.1. As equações devem ser claras e legíveis, e escritas com a mesma fonte do corpo do texto, sem a utilização de itálico ou negrito.

7.2. As equações e fórmulas devem ser denominadas “Equação” e numeradas sequencialmente em algarismos arábicos. A numeração à direita da equação deve ser entre parênteses. Todas as equações devem ser mencionadas no texto.

7.3. Todos os símbolos usados devem ser definidos imediatamente após a equação (caso não tenham sido definidos anteriormente), incluindo as suas unidades ou dimensões.

8. Unidades

8.1. Todas as unidades mencionadas no texto, tabelas, quadros e figuras devem ser expressas de acordo com o Sistema Internacional de Unidades (SI).

8.2. Deve-se evitar o uso da barra de fração na expressão das unidades. Exemplo: Ao invés de mg/L ou m³/s, deve-se utilizar mg.L⁻¹ e m³.s⁻¹.

9. Referências

As referências citadas no texto e listadas ao final do artigo deverão estar de acordo com a norma NBR 6023/2002. A título de esclarecimento são apresentadas algumas diretrizes:

9.1. As referências citadas no texto devem conter o sobrenome do(s) autor(es), em caixa alta, seguidos pelo ano da publicação, observando-se os seguintes critérios:

9.1.1. Quando houver mais de um trabalho, as citações devem ser em ordem alfabética.

9.1.2. Trabalhos com mais de três autores devem ser referenciados ao primeiro autor, seguido por “*et al.*” (em itálico e com ponto).

9.1.3. Quando houver mais de uma publicação do mesmo autor, no mesmo ano, o ano da publicação deve ser seguido dos componentes “a, b, c...”, em ordem alfabética.

Exemplos: ... estudos efetuados por Silva (1994a, 1994b) e por Machado *et al.* (1995a) revelaram...; ... estudos recentes (SOUZA,1993; SILVA, WILSON e OLIVEIRA, 1994; MACHADO *et al.*, 1995b) revelaram...

9.2. Ao final do trabalho deverá ser apresentada uma lista de todas as referências citadas no texto, de acordo com os seguintes critérios, entre outros:

9.2.1. As referências devem ser relacionadas em ordem alfabética, de acordo com o sobrenome do primeiro autor.

9.2.2. Devem ser referenciados todos os autores (independentemente do número de autores) pelo sobrenome seguido pelas iniciais de cada autor, separados por vírgulas.

Exemplo: SMITH, P.J.; WATSON, L.R.M.; GREEN, C.M...

9.2.3. O título do periódico referenciado deverá ser apresentado em itálico. As indicações de volume, número e página deverão ser identificados pela letra inicial (“v”, “n” ou “p”), seguida de ponto. Não devem ser utilizadas aspas antes e depois do título do trabalho.

Exemplo: JEWELL, W.J.; NELSON, Y.M.; WILSON, M.S. Methanotrophic bacteria for nutrient removal from wastewater: attached film systems. *Water Environment Research*, v. 64, n. 6, 1992, p. 756-65.

9.2.4. O título do livro deve ser apresentado em itálico. Devem ser incluídos a edição, o local, a editora, o número de páginas e a data.

Exemplo: FRANÇA, J.L.; VASCONCELOS A.C. *Manual para Normalização de Publicações Técnico-Científicas*. 8 ed. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2007, 255 p.

9.2.5. Em capítulos de livros e trabalhos de congressos, a obra principal (título do livro ou denominação do congresso) é referenciada em itálico e vem precedida da expressão “In”.

Exemplos: Anais - CAIXINHAS, R.D. Avaliação do impacto ambiental de empreendimentos hidro-agrícolas. In: *Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 5 Anais...* Lisboa: APRH, 1992, p. 203-11.

Capítulo de Livro - KUKOR, J.J.; OLSEN, R.H.; IVES, K. Diversity of toluene degradation following exposure to BTEX in situ. In: KAMELY, D.; CHAKABARTY, A.; OLSEN, R.H. (Eds.) *Biotechnology and Biodegradation*. Portfolio Publishing Company, The Woodlands, E.U.A., 1989, p. 405-421.

10. Julgamento

10.1. Após avaliação prévia realizada pelos Editores da Revista, se considerado pertinente, cópias da contribuição, sem identificação dos autores, serão enviadas a pelo menos dois avaliadores, especialistas da área, indicados pelos Editores.

10.2. Em qualquer etapa de julgamento do trabalho, serão levados em consideração a obediência às disposições regulamentares, o relacionamento do tema à Engenharia Sanitária e Ambiental, adequação do título, do resumo e das palavras-chave, existência de encadeamento lógico, ineditismo e qualidade da contribuição.

10.3. Na análise dos editores e dos avaliadores a contribuição será classificada segundo uma das seguintes categorias:

- Aceito, sem modificações;
- Aceito, com sugestão de revisões;
- Recusado.

11. Comunicação aos autores

O autor principal será comunicado do resultado da avaliação e no caso de artigos recusados, receberão as devidas justificativas.

12. Responsabilidades e direitos

O conteúdo dos artigos é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es), que declaram se responsabilizar por qualquer reclamação de terceiros quanto a conflitos envolvendo direitos autorais, assumindo e isentando a ESA/ABES de qualquer pendência envolvendo suas publicações. Os autores que encaminharem seus artigos cedem à ESA/ABES os respectivos direitos de reprodução e/ou publicação. Os casos omissos serão resolvidos pelos editores do periódico.

ANEXO B. Normas da Revista de Water Science and Technology.

Instructions for Authors

These notes are to help authors prepare papers that may be selected following peer review for publication in *Water Science and Technology*. It is your responsibility as author to follow the instructions below.

1. Authors' responsibilities

1.1. Papers must be in good, grammatically correct English, and if your paper cannot be understood it will be rejected. If English is not your native language you should seek the help of a colleague or professional translator.

1.2. Have your typescript read by at least two other persons to avoid typing errors.

1.3. Major corrections cannot be undertaken by either the editor or the publishers; if your paper is not prepared in accordance with these instructions it may not be considered further. Where requested to do so in the course of the peer review process, authors must revise their papers within one month of the request; otherwise the contribution will be considered withdrawn.

1.4. Proofs will be sent by e-mail to the listed corresponding author. Any corrections must be returned within one week of receipt and should only cover typesetting errors.

1.5 If your paper is selected for publication you will be expected to sign our copyright transfer form. Where necessary you must obtain permission to publish material and for using any other material protected by copyright. Provision is made on the form for work performed for the United States Government (for which Copyright cannot be assigned) and other extenuating circumstances.

2. Preparation of electronic versions

Articles should be provided in electronic form (uploaded to our online submission site <http://www.editorialmanager.com/wst/>) and comply with the following basic instructions.

2.1. **File formats.** The preferred format for electronic versions is Microsoft Word, though we can accept most other word-processing packages in PC or Macintosh formats; however, **please do not supply your typescript as a PDF**. Authors should not add their own macros. Please supply only the final version of your file (with no hidden text) so as to avoid any risk of old versions of the text being used in error.

2.2 **Graphics.** All figures should be embedded correctly positioned within your Word files; however it is most helpful if you can also supply them as separate graphics files in their original formats. EPS, TIFF or PSD formats are preferred. The journal is printed in black-and-white, with colour graphics in the online version. Authors can have figures printed in colour at a cost of £350 per figure.

3. Types of submission

3.1 Research Papers: **the maximum acceptable length of a Research Paper is 5000 words (less 350 words for each normal-sized figure or table you include): please do not exceed this limit or your paper may be rejected.**

3.2 Review Papers: these are critical and comprehensive reviews that provide new insights or interpretation of a subject through thorough and systematic evaluation of

available evidence. They should not normally exceed 8000 words. Manuscripts exceeding 10,000 words will not be accepted for review.

4. Preparation of the typescript

4.1 Text should be typed **single-spaced** on one side of the paper only. Do not exceed the dimensions given above. Please use a 12pt Times justified typeface. The main body text should be typed flush left with no indents. Insert one line space between paragraphs, and two line spaces between paper title, authors' names, and addresses on the first page.

4.2 The title of the paper, author's name(s), affiliation(s), author's full postal address(es) and e-mail, abstract and keywords should be clearly set out on the first page of the article.

4.3 If any figures or tables are not already fixed in their correct position in the text, insert a brief note specifying which figure should be placed there.

5. Content

Papers should be well structured: i.e. **they must comprise:**

(1) **Title**, author name(s), full postal addresses for each author. Include the e-mail address for the corresponding author only.

(2) **Abstract:** no more than 200 words briefly specifying the aims of the work, the main results obtained, and the conclusions drawn.

(3) **Keywords:** 3-6 keywords (in alphabetical order) which will enable subsequent abstracting or information retrieval systems to locate the paper.

(4) **Main text:** for clarity this should be subdivided into:

(i) Introduction - describing the background of the work and its aims.

(ii) Methods - a brief description of the methods/techniques used (the principles of these methods should not be described if readers can be directed to easily accessible references or standard texts).

(iii) Results and Discussion - a clear presentation of experimental results obtained, highlighting any trends or points of interest.

Do not number or letter section headings.

(5) **Conclusions:** a brief explanation of the significance and implications of the work reported.

(6) **References:** these should be to accessible sources. Please ensure that all work cited in the text is included in the reference list, and that the dates and authors given in the text match those in the reference list. References must always be given in sufficient detail for the reader to locate the work cited (see below for formats). Note that your paper is at risk of rejection if there are too few (<10) or too many (>25) references, or if a disproportionate share of the references cited are your own.

(7) **Supplementary Material:** Appendices and other Supplementary Material are permitted, and will be published online only, hosted on <http://www.iwaponline.com>.

6. Nomenclature and Units

6.1 Please take care that all terminology and notation used will be widely understood. Abbreviations and acronyms should be spelled out in full at their first occurrence in the text. In describing wastewater treatment processes authors should consult

"Notation for use in the description of wastewater treatment processes". *Water Research* **21**, 135-139 (1987).

6.2 SI units are strongly recommended. If non-SI units must be used, SI equivalents (or conversion factors) must also be given. Please use the spellings 'litre' and 'metre' (a 'meter' is a measuring instrument).

6.3 Please use a decimal point rather than a comma in numbers (i.e. 3.142 not 3,142).

6.4 Write equations in dimensionless form or in metric units. Please use italic letters to denote variables (in text or in displayed equations).

7. Figures and Tables

7.1 Figures and tables should appear in numerical order, be described in the body of the text and be positioned close to where they are first cited.

7.2 Make sure all figures and tables will fit inside the text area.

7.3 Because figures may be resized in the course of production please use scale bars and not magnification factors.

8. References: citations in text

8.1 Use surname of author and year of publication: Jones (2002) or (Jones 2002).

8.2 Insert initials only if there are two different authors with the same surname and same year of publication.

8.3 Two or more years in parentheses following an author's name are cited in ascending order of year, and two or more references published in the same year by the same author are differentiated by letters a, b, c, etc. For example: Brown (1999, 2002, 2003a, b).

8.4 Different references cited together should be in date order, for example: (Smith, 1959; Thomson and Jones, 1992; Green, 1999).

8.5 If a paper has been accepted for publication but has not been published the term "(in press)" should be used instead of a date.

8.6 If a paper has been submitted but not definitely accepted the term "(submitted)" should be used. If the paper is still being prepared the term "(in preparation)" should be used.

8.7 The abbreviation "et al." should be used in the text when there are more than two co-authors of a cited paper.

8.8 *Please double-check: every citation in the text **must** match up to an entry in the reference list and vice-versa.*

9. List of references

9.1 References should be listed alphabetically at the end of the paper. Although "et al." is preferable in the text, in the list of references all authors should be given.

9.2 Journal reference style:

Zeng R. J., Lemaire R., Yuan Z. and Keller J. 2004 A novel wastewater treatment process: simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal. *Water Science and Technology*, **50**(10), 163-170.

Note that to unambiguously identify articles published in *Water Science and Technology* before 2008 the issue number as well as the volume number is needed.

9.3 Book reference styles - (i) article in compilation; (ii) multi-author work; (iii) standard reference; (iv) report; (v) thesis:

- (i) McInerney M. J. 1999 Anaerobic metabolism and its regulation. In: *Biotechnology*, J. Winter (ed.), 2nd edn, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, pp. 455-478.
- (ii) Henze M., Harremoës P., LaCour Jansen J. and Arvin E. 1995 *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*. Springer, Heidelberg.
- (iii) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 1998 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- (iv) Sobsey M. D. and Pfaender F. K. 2002 *Evaluation of the H₂S method for Detection of Fecal Contamination of Drinking Water*, Report WHO/SDE/WSH/02.08, Water Sanitation and Health Programme, WHO, Geneva, Switzerland.
- (v) Bell J. 2002 *Treatment of Dye Wastewaters in the Anaerobic Baffled Reactor and Characterisation of the Associated Microbial Populations*. PhD thesis, Pollution Research Group, University of Natal, Durban, South Africa.

9.4 Online references: these should specify the full URL for the reference and give the date on which it was consulted. Please check again to confirm that the work you are citing is still accessible: Alcock S. J. and Branston L. 2000 SENSPOL: Sensors for Monitoring Water Pollution from Contaminated Land, Landfills and Sediment. <http://www.cranfield.ac.uk/biotech/senspol/> (accessed 22 July 2005)

9.5 References in languages other than English should be accompanied by an English translation of the article title

Barjenbruch M., Erler C and Steinke M. 2003 *Untersuchungen an Abwasserteichanlagen in Sachsen-Anhalt im Jahr 2003 (Investigation on wastewater lagoons in Saxony-Anhalt in 2003)*, Report for the Environment Ministry of Saxony-Anhalt, Magdeburg, Germany

10. Recommendation of new IWA Notation system for wastewater modeling

Water Science & Technology is encouraging its authors to use the new IWA Notation System for wastewater modeling by Corominas *et al.* (2010). To further the widespread use of this notation, IWA Publishing has decided to make this paper open access.

The notation was developed by a group of distinguished modelers out of a WWTmod2008 workshop and is supported by the IWA Task Groups on Good Modelling Practice (GMP), Benchmarking of Control Strategies (BSM), and the Water Environment Federation (WEF) Modeling Expert Group of the Americas (MEGA). It has also received a wide endorsement within the modeling community.

The new notation will help the community to assist in model communication, allow for direct model comparisons, and facilitate understanding of newly developed models. The paper by Corominas *et al.* (2010) aims at standardizing naming rules and provides examples for already published models.

We understand that changing notation is difficult when one has become used to represent concepts in a certain way, but the old notation methods had several shortcomings as a result of the much larger body of knowledge that is now available in comparison to the situation when the original notation was developed (Grau *et al.*, 1987).

The Good Modelling Practice (GMP) Task Group will take on the task to provide assistance with any question that you may have. Please contact the journal office.

Open access link to Corominas et al. (2010) paper:

<http://www.iwaponline.com/wst/06104/wst061040841.htm>

Corominas, L., Rieger, L., Takács, I., Ekama, G., Hauduc, H., Vanrolleghem, P.A., Oehmen, A., Gernaey, K.V., van Loosdrecht, M.C.M. and Comeau, Y. (2010). New framework for standardized notation in wastewater treatment modelling. *Water Science & Technology*, 61(4), 841-857.

Grau, P., Sutton, P. M., Henze, M., Elmaleh, S., Grady, C. P. L., Gujer, W. and Koller, J. (1987). Notation for the use in the description of wastewater treatment processes. *Water Research*, 21(2), 135-139.

For further advice please contact:

Journals Manager, IWA Publishing, Alliance House, 12 Caxton Street, London SW1H 0QS, UK.

Tel: +44 (0)207 654 5500; Fax: +44 (0)207 654 5555; E-mail: wst@iwap.co.uk

ANEXO C. Laudo de Análise do parâmetro Demanda Química de Oxigênio (DQO) da água residual originária dos processos de modificação química, com hidróxido de sódio e ácido cítrico nos bioissorventes *P. stratiotes* (P) e *S. molesta* (S).



LAUDO DE ANÁLISES LIMNOLÓGICAS (BIÓTICAS E ABIÓTICAS)

SOLICITANTE

Solicitante: **Cristiane Rocker – Ciências Ambientais**

Endereço: Toledo/PR

INFORMACÕES DA COLETA

Natureza da amostra: Efluente

ENSAIOS REALIZADOS

Parâmetro		Valor	Unidade	Método
DQO	P	8.333,33	mg/L	APHA (2005)
	S	7.982,46		

Dr. Nyamien Yahaut Sebastien

Responsável Técnico

CREA –PR-60044/D

LABORATÓRIO DE LIMNOLOGIA APLICADA
Rua da Faculdade, 645, Jardim Sta Maria, Cep 85903-000, Toledo/PR.
Fone (45)3379-7084/3379-7088

ANEXO D. Laudo de Análise dos parâmetros Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente de curtume bruto e após o processo de biossorção pelos biossorbentes *P. stratiotes in natura* (PN), *P. stratiotes* modificada (PM), *S. molesta in natura* (SN) e *S. molesta* modificada (SM).

Amostra		ANÁLISES													
Lab.	Descrição Amostra	Unid.	N	P	K	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Cd	Pb	Cr	Al
		LQ	0,10	0,01	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,01	0,01	0,005	0,01	0,01	0,01
Lab.	Descrição Amostra		pH	Cond.	O.D	Óleos e Graxas	Cloreto	Sólidos Totais	Sólidos Sed.	Sólidos Diss.	DQO	C Total	Turbidez	T(°C)	
		Unid.		$\mu\text{S cm}^{-1}$	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	ml L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	NTU	°C	
		LQ			0,05	1,00	0,10	2,00	0,05	0,30	5,00	0,35	0,01		
7	PN1		***	***	***	***	**	***	***	***	700,86	***	***	***	
8	PM1		***	***	***	***	***	***	***	***	941,40	***	***	***	
9	SN1		***	***	***	***	***	***	***	***	849,60	***	***	***	
10	SM1		***	***	***	***	***	***	***	***	676,65	***	***	***	
11	Padrão		***	***	***	***	***	***	***	***	791,11	***	***	***	

O(s) resultado(s) desta(s) análise(s) limitam-se apenas às amostras enviadas ao laboratório

Nome : Cristiana Rocker
 Fone: (45) 9922-3256 Localidade :
 Endereço: Unioeste - Toledo
 CPF: Município : Toledo Estado Paraná
 Entrada: 25/08/2015
 Saída: 14/09/2015

SERVAÇÕES:
 Limite de quantificação dos métodos

RESPONSÁVEL:
 Prof. Dr. Afonso Celso Gonçalves Jr.
 Coordenador do Laboratório de
 Química Ambiental e Instrumental.
 Químico Industrial
 CRQ 09200670

FORMAÇÕES :
 LABORATÓRIO
 (45) 3284-7924