

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL MESTRADO

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE BIODISSORÇÃO DOS ÍONS
Cd (II), Cu (II) E Zn (II) PELA MACRÓFITO *EGERIA Densa*

Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
Eng^a. Química, UNIOESTE, 2002

Orientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

Co-orientador: Prof. Dr. Márcia R. Fagundes Klen

Dissertação de Mestrado submetida à Universidade Estadual do Oeste do Paraná como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos.

Dezembro - 2007

Toledo - PR

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB - 9/924

P626a Pietrobelli, Juliana Martins Teixeira de Abreu
Avaliação do potencial de bioabsorção dos íons Cd (II), Cu
(II) e Zn (II) pela macrófita *Egeria Densa* / Juliana Martins
Teixeira de Abreu Pietrobelli. -- Toledo, PR : [s. n.], 2007.
98 f.
Orientador: Dr. Aparecido Nivaldo Módenes
Co-orientadora: Dr^a Márcia R. Fagundes Klen
Dissertação (Mestre em Engenharia Química) -
Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo.
Centro de Engenharias e Ciências Exatas.

1. Bioabsorção 2. Íons metálicos 3. *Egeria densa* 4.
Tratamento de efluentes I Módenes, Aparecido Nivaldo, Or. II.
Klen, Márcia R. Fagundes, Or. III. T

CDD 20. ed. 660.28423

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre iluminando e guiando meus passos.

À minha família que sempre me apóia e compreende meus momentos de ausência.

Aos colegas e amigos de trabalho (acadêmicos, funcionários e professores), que de forma pessoal ou profissional me deram apoio, sugestões e/ou me disponibilizaram infraestrutura.

Ao Professor Doutor Aparecido Nivaldo Módenes e a Professora Doutora Márcia Regina Fagundes Klen, pela amizade, dedicação, orientação e confiança em mim depositada na realização deste trabalho.

Ao acadêmico de graduação de Engenharia Química Pedro Yahico Ramos Suzaki colaborador efetivo nos testes experimentais.

Aos membros do curso de Engenharia de Pesca, professor do curso de Engenharia de Pesca Robie Allan Bombardelli e acadêmico Diego Bagio, pela coleta da *Egeria densa* no Centro de Pesquisas Avançadas em Aqüicultura (CPAA).

À Fundação para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Fundetec, situado em Cascavel e Fundação de Desenvolvimento Científico e Tecnológica de Toledo – Funtec, por nos permitir a utilização do espectrofotômetro de absorção atômica.

Enfim, a todos que contribuíram nas mais diversas formas, para o desenvolvimento desta pesquisa.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Metais pesados.....	4
2.1.1 Metais em solução aquosa.....	5
2.1.1.1 Cádmio	8
2.1.1.2 Cobre	9
2.1.1.3 Zinco	11
2.2 Métodos de tratamento de efluentes metálicos.....	11
2.3 Macrófitas aquáticas	14
2.3.1 <i>Egeria densa</i>	16
2.4 O fenômeno da adsorção e da troca iônica	18
2.4.1 Adsorção.....	18
2.4.2 Troca iônica.....	22
2.4.3 Tipos e propriedades de adsorventes	23
2.5 Biossorção	24
2.5.1 Mecanismo de biossorção de metal.....	30
2.5.2 Biossorventes.....	32
2.5.3 Afinidade dos íons metálicos	35
2.6 Tratamento dos dados de equilíbrio	36
2.6.1 Tipos de isothermas de adsorção	37
2.6.2 Isothermas de troca iônica	38
2.6.3 Isothermas de biossorção	39
2.6.4 Principais isothermas utilizadas na biossorção.....	39
2.6.4.1 Isotherma de Langmuir.....	40
2.6.4.2 Isotherma de Freundlich	41
2.7 Balanço de massa para adsorção em batelada	42
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1 Materiais	44
3.1.1 Preparo da biomassa.....	44
3.1.2 Soluções sintéticas dos íons metálicos	44
3.2 Métodos	45
3.2.1 Teste de precipitação dos sais de cádmio, cobre e zinco	45
3.2.2 Teste para verificação do efeito da temperatura de secagem na preparação do biossorvente.....	45
3.2.3 Seleção da temperatura ótima para biossorção individual dos íons metálicos.	46
3.2.4 Verificação da influência do tamanho das partículas do biossorvente na remoção de íons metálicos	46
3.2.5 Verificação do mecanismo troca iônica	47
3.2.6 Biossorção	47
3.2.6.1 Teste cinético para sistemas monocomponentes dos íons cádmio(II), cobre(II) e zinco(II)	47
3.2.6.2 Estudo de equilíbrio na sorção monocomponente dos íons cádmio (II), cobre (II) e zinco (II)	48
3.2.6.3 Avaliação do efeito do pH na biossorção monocomponente dos íons cádmio (II), cobre (II) e zinco (II) pela <i>Egeria densa</i>	49

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 Teste de precipitação para íons metálicos	50
4.2 Teste para verificação do efeito da temperatura de secagem na preparação do biossorvente	51
4.3 Seleção da temperatura ótima para bioadsorção individual dos íons metálicos	52
4.4 Verificação da influência do tamanho das partículas do biossorvente na remoção de íons metálicos	52
4.5 Verificação do mecanismo de troca iônica	53
4.6 Teste cinético para sistemas monocomponentes dos íons cádmio (II), cobre (II) e zinco (II)	54
4.6.1 <i>Cinética de adsorção</i>	58
4.7 Isotermas de sorção	60
4.7.1 <i>Tratamento dos dados de equilíbrio para o cádmio</i>	61
4.7.2 <i>Tratamento dos dados de equilíbrio para o cobre</i>	64
4.7.3 <i>Tratamento dos dados de equilíbrio para o zinco</i>	68
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	72
5.1 Conclusões.....	72
5.2 Sugestões	73
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – <i>Egeria densa</i> (www.fichas.infojardin.com)	16
Figura 2 – Tipos de isothermas de adsorção.....	38
Figura 3 – Isotherma de equilíbrio e balanço de massa.....	43
Figura 4 - Procedimento de preparação da biomassa	44
Figura 5 – Concentração dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) em função do pH	50
Figura 6 – Cinética da bioadsorção do Cd (II) pela <i>E. densa</i> (T= 30 ⁰ C; sem ajuste de pH) ..	54
Figura 7 – Cinética da bioadsorção do Cu (II) pela <i>E. densa</i> (T=30 ⁰ C; sem ajuste de pH) ..	55
Figura 8 – Cinética da bioadsorção do Zn (II) pela <i>E. densa</i> (T=30 ⁰ C; sem ajuste de pH) ..	56
Figura 9 – Cinética da bioadsorção do cádmio (II) pela <i>E. densa</i> (T=30 ⁰ C; em pH 5).....	56
Figura 10 – Cinética da bioadsorção do cobre (II) pela <i>E. densa</i> (T=30 ⁰ C; em pH 5).....	57
Figura 11 - Cinética da bioadsorção do zinco (II) pela <i>E. densa</i> (T=30 ⁰ C; em pH 5).....	57
Figura 12 - Modelo de pseudo-segunda ordem do processo de bioadsorção do Cd (II) pela <i>E. densa</i>	59
Figura 13 - Modelo de pseudo-segunda ordem do processo de bioadsorção do Cu (II) pela <i>E. densa</i>	60
Figura 14 - Modelo de pseudo-segunda ordem do processo de bioadsorção do Zn (II) pela <i>E. densa</i>	60
Figura 15 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isothermas de Langmuir e Freundlich, sem ajuste de pH, para Cd (II) pela macrófita <i>E. densa</i>	61
Figura 16 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isothermas de Langmuir e Freundlich, pH 4, para Cd (II) pela macrófita <i>E. densa</i>	62
Figura 17 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isothermas de Langmuir e Freundlich, pH 5, para Cd (II) pela macrófita <i>E. densa</i>	62
Figura 18 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isothermas de Langmuir e Freundlich, pH 6, para Cd (II) pela macrófita <i>E. densa</i>	63
Figura 19 – Isotherma de equilíbrio e balanço de massa do cádmio pela <i>E. densa</i>	64
Figura 20 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isothermas de Langmuir e Freundlich, sem ajuste de pH, para Cu (II) pela macrófita <i>E. densa</i>	65
Figura 21 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isothermas de Langmuir e Freundlich, pH 4, para Cu (II) pela macrófita <i>E. densa</i>	65
Figura 22 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isothermas de Langmuir e Freundlich, pH 5, para Cu (II) pela macrófita <i>E. densa</i>	66
Figura 23 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isothermas de Langmuir e Freundlich, pH 6, para Cu (II) pela macrófita <i>E. densa</i>	66
Figura 24 – Isotherma de equilíbrio e balanço de massa do cobre pela <i>E. densa</i>	68
Figura 25 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isothermas de Langmuir e Freundlich, sem ajuste de pH, para Zn (II) pela macrófita <i>E. densa</i>	68
Figura 26 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isothermas de Langmuir e Freundlich, pH 4, para Zn (II) pela macrófita <i>E. densa</i>	69
Figura 27 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isothermas de Langmuir e Freundlich, pH 5, para Zn (II) pela macrófita <i>E. densa</i>	69
Figura 28 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isothermas de Langmuir e Freundlich, pH 6, para Cd (II) pela macrófita <i>E. densa</i>	70
Figura 29 - Isotherma de equilíbrio e balanço de massa do zinco pela <i>E. densa</i>	71
Figura 30 – Resultados obtidos durante o desenvolvimento do trabalho	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Alguns dos setores industriais geradores de efluentes contendo metais pesados.	5
Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas dos íons metálicos estudados	5
Tabela 3 - Efeito da temperatura de secagem na remoção de íons metálicos	51
Tabela 4 - Seleção da temperatura ótima para bioissorção.....	52
Tabela 5 - Influência do tamanho das partículas do bioissorvente na remoção de íons metálicos	53
Tabela 6 – Identificação do mecanismo de troca iônica.....	53
Tabela 7 – Cinética da bioissorção do cádmio	54
Tabela 8 - Cinética da bioissorção do cobre	55
Tabela 9 - Cinética da bioissorção do zinco	55
Tabela 10 - Constantes cinéticas do modelo pseudo-segunda ordem a 30°C.	59
Tabela 11 – Análise estatística do ajuste dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o cádmio.....	63
Tabela 12 – Análise estatística e ajuste dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o cobre	67
Tabela 13 – Análise estatística e ajuste dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o zinco.....	70

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE BIOSSORÇÃO DOS ÍONS Cd (II), Cu (II) E Zn (II) PELA MACRÓFITA *EGERIA DENSA*

AUTORA: JULIANA MARTINS TEIXEIRA DE ABREU PIETROBELLI

ORIENTADORES: PROF. DR. APARECIDO NIVALDO MÓDENES

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. MÁRCIA REGINA FAGUNDES KLEN

Dissertação de Mestrado; programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da faculdade, 645; CEP 85903-000 – Toledo – PR, Brasil, defendida em 09 de Dezembro de 2007. 98p.

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo avaliar o potencial da macrófita aquática, *Egeria densa*, seca, na remoção dos íons metálicos Cd (II), Cu (II) e Zn (II). Foram realizados testes para verificação da influência do pH, temperatura de secagem do bioissorvente, temperatura de bioissorção e tamanho das partículas a serem utilizados nos testes cinéticos e de equilíbrio. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. No estudo de equilíbrio da bioissorção dos íons metálicos, monocomponentes, foram realizados experimentos com pH ajustados em 4, 5 e 6 e sem ajuste. Os ensaios foram realizados à temperatura controlada, sob agitação constante. As concentrações dos íons metálicos foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica. Pelo teste de precipitação, realizado em temperatura ambiente e sem agitação, observou-se que acima de pH 5 inicia-se a precipitação para os íons Cd (II) e Cu (II), enquanto para o Zn (II) este processo inicia-se próximo de pH 6. Através do teste de temperatura de secagem e de bioissorção verificou-se que a maior porcentagem de remoção ocorre na temperatura de secagem ambiente e a temperatura de bioissorção de 30°C. A influência do tamanho das partículas do bioissorvente também foi avaliada, sendo a diferença na porcentagem de remoção insignificante para os diferentes tamanhos testados. Na avaliação da influência do pH verificou-se, no teste cinético, que para os íons Cd (II) e Zn (II) ocorreu uma redução no tempo de equilíbrio de 1 hora (sem ajuste) para 45 minutos (pH 5) e para o íon Cu (II) ocorreu uma redução no tempo de equilíbrio de 12 horas (sem ajuste) para 2 horas (pH 5), com aumento na taxa de remoção de 60 para 70%. Na verificação da cinética de bioissorção, o melhor ajuste foi obtido pelo modelo de pseudo-segunda ordem, para todos os íons metálicos testados. O modelo que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio foi o de Langmuir, com pH ótimo 5, cujos parâmetros $q_{\max}$ e b para os íons de Cd, Cu e Zn em pH 5 foram: 1,28 meq.g⁻¹ e 0,40 l.g⁻¹, 1,47 meq.g⁻¹ e 3,73 l.g⁻¹, 0,922 meq.g⁻¹ e 0,829 l.g⁻¹, respectivamente. Assim, pelos resultados obtidos pode-se afirmar que a biomassa da macrófita aquática *Egeria densa* possui grande potencial para o tratamento de efluentes contendo metais pesados.

**BIOSORPTION POTENTIAL STUDY FOR CD (II), CU (II) AND ZN (II)
BY AQUATIC MACROPHYTES *EGERIA Densa***

AUTHOR: JULIANA MARTINS TEIXEIRA DE ABREU PIETROBELLI

SUPERVISORS: PROF. DR. APARECIDO NIVALDO MÓDENES

CO- SUPERVISORS: PROF. DR. MÁRCIA REGINA FAGUNDES KLEN

Master Thesis; Post- Graduate Program in Chemical Engineering; West State University of Paraná; rua da faculdade, 645; CEP 85903-000 – Toledo – PR, Brasil, presented on 9 de December 2007. 98p.

ABSTRACT

In the present work has been studied the metallic ion removal from aqueous solutions using the non-living aquatic macrophytes *Egeria densa* as biosorbent in order to assess its potential on cadmium, cuprum and zinc ions adsorption experiments. For this purpose, several adsorption tests were performed by duplicate in order to determine the optimal experimental conditions, based on the effects of aqueous solution pH, drying temperature, and particle size on mono-component adsorption kinetic and equilibrium experiments using the *E. densa* dry biomass. Metallic aqueous solutions were prepared dissolving cadmium, cuprum and zinc chlorate ($\text{Cl}_2\text{Cd}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Cl_2Zn) in deionized water. In this way, some biosorption experiments were carried out setting up aqueous solution pH values at 4, 5 and 6 and non-adjusted pH value under constant and controlled temperature at a shaker system for each metallic ion in order to obtain the equilibrium parameters. At each experiment, initial and final metal concentrations were determined by the Atomic Absorption Spectrometry technique. At room temperature and without shaking up, the metal precipitation into the aqueous solution was observed since pH 5 for cadmium and cuprum ions, while for zinc ion this process has began only near to pH 6. Based on the metallic ion removal factor at 30 and 50°C, the best biosorbent drying temperature was obtained at low temperature. On the other hand, the particle size effect onto metal biosorption process is not significant according the similar metallic removal factor for all the different particle sizes investigated. The biosorption kinetic results at non-adjusted pH and 5-adjusted pH and have shown an equilibrium time reduction from 60 to 45 and 30 minutes for cadmium and zinc ion, respectively. While, for cadmium ion, the pH effect was to reduce from 12 to 2 h due to change the aqueous solution pH value from non-adjusted to 5, respectively, with an increasing on removal factor from 60 to 70%. The experimental data were interpreted by four adsorption models. The pseudo first and second order models were used to fit the kinetic biosorption data. For all the metallic ions investigated the pseudo second order model has got fitting better the kinetic biosorption data. On the other hand, the Freundlich and Langmuir model were used to interpret the equilibrium data. For adsorption experiments at pH 5 and according to statistical criteria,

the Langmuir model was better than Freundlich one to fit the experimental data. The adsorption parameters, $q_{\max}$ and b , obtained from Langmuir model were 1.28 mequivg⁻¹ and 0.40 L g⁻¹, 1.47 mequivg⁻¹ and 3.73 L g⁻¹, 0.922 mequivg⁻¹ and 0.829 L g⁻¹ for cadmium, cuprum and zinc, respectively. At mono-component biosorption conditions suggested above, the non-living aquatic macrofita *E. densa* biomass can be used into effluent treatment systems as biosorbent due to its great adsorption potential.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Devido ao crescimento da população mundial nas últimas décadas e sua rápida industrialização, tem-se observado um aumento dos níveis de poluição ambiental. O uso indiscriminado dos recursos naturais tem causado sérios problemas de contaminação do ecossistema, principalmente, devido à poluição química de origem orgânica e inorgânica. Resíduos com altas concentrações de metais pesados exigem atenção especial, devido ao seu nível de periculosidade e possibilidade de contaminação de lençóis freáticos e cursos de água. Essa degradação dos recursos hídricos pela ação do homem tem comprometido profundamente a qualidade das águas, tornando-as muitas vezes impróprias para o consumo ou onerosas com relação à captação, transporte, tratamento e distribuição.

Além disso, o despejo de efluentes domésticos e industriais no leito dos rios têm levado a um desequilíbrio nos sistemas hídricos, caracterizado pela grande disponibilidade de nutrientes, aumentando muito a proliferação de plantas aquáticas. Esse desequilíbrio gera transtornos para usinas hidrelétricas, abastecimento, recreação, transporte, entre outros. Desta forma, há a necessidade de métodos de controle e manejo.

Esta situação tem despertado na população e nas autoridades uma grande preocupação em relação à poluição ambiental e a necessidade de elaboração de medidas efetivas para minimizá-la. Deste modo, a legislação ambiental torna-se cada vez mais restritiva em relação aos limites máximos permitidos para lançamento de poluentes ao meio ambiente.

Os processos industriais devem ser otimizados reduzindo ao máximo a concentração dos poluentes, para que se atinja uma maior eficiência no processo do tratamento.

Vários são os métodos convencionais de tratamento disponíveis para a remoção de metais pesados dissolvidos em efluentes líquidos industriais, entre eles pode-se citar: processos químicos como a oxidação química, precipitação química e redução química, as tecnologias de membrana (ultrafiltração, eletrodialise e osmose inversa), a troca iônica (colunas ou resinas) e os processos de separação física como filtração e sedimentação, os processos eletroquímicos e os de sorção. Estes métodos nem sempre são eficientes e geralmente apresentam custo elevado além de gerar resíduos sólidos, necessitando assim

uma nova etapa de tratamento. Assim, é interessante buscar tecnologias alternativas que sejam econômica e tecnicamente mais viáveis do que as técnicas convencionais.

O processo da bioissorção surge como uma alternativa aos métodos convencionais, considerado como a base de uma nova tecnologia de remoção de metais pesados de soluções diluídas ($1-100 \text{ mgL}^{-1}$), ou seja, um processo complementar ao tratamento convencional de efluentes. A bioissorção, processo no qual a atenção tem-se aumentado nestes últimos anos, consiste essencialmente na ligação de espécies químicas em biopolímeros, sendo que a existência deste fenômeno tem sido reportada para vários microrganismos, entre eles, bactérias, algas e fungos.

O processo oferece como vantagens, os baixos custos operacionais, minimização do volume de lodos químicos e/ou biológicos a serem dispostos e alta eficiência em destoxificação de efluentes muito diluídos.

Contudo, este projeto tem como principal objetivo representar a dinâmica de remoção de metais pesados aproveitando a biomassa seca da macrófita aquática *Egeria densa*, como bioissorvente para o controle da poluição da água. Pode-se dizer que o trabalho é benéfico por duas razões. Primeiro, porque dá destinação à biomassa gerada em muitos corpos d'água eutrofizados. Segundo, porque o material obtido pode ser eficientemente empregado no controle da poluição d'água por metais pesados.

Dentro deste contexto, o presente trabalho visa estudar a bioissorção dos íons metálicos cádmio (II), cobre (II), e zinco (II) de efluentes sintéticos, empregando como bioissorvente a macrófita aquática *E. densa*, em processo batelada.

A apresentação deste trabalho está dividida em seis capítulos.

Neste capítulo é feita uma introdução acerca do tema desenvolvido juntamente com os objetivos e a estrutura organizacional do trabalho.

No capítulo 2 é apresentada uma breve revisão bibliográfica na qual são abordados temas como metais pesados, métodos de tratamento de efluentes contendo íons metálicos, macrófitas aquáticas, o fenômeno da adsorção e da troca iônica, bioissorção, tratamento dos dados de equilíbrio e adsorção em batelada.

No capítulo 3, denominado materiais e métodos, são apresentados as etapas utilizadas neste trabalho para representar a dinâmica de remoção de íons metálicos pela macrófita *E. densa*.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos, juntamente com as discussões sobre as melhores condições experimentais de pH, temperatura, tamanho das partículas,

temperatura de secagem da macrófita. Além disso, também são apresentados os resultados obtidos sobre a cinética e isothermas da sorção.

Finalmente, no capítulo 5 são apresentadas, as principais conclusões e sugestões sobre o tema desenvolvido.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metais pesados

Por definição, metal pesado é todo elemento químico que apresente peso específico superior a 5 gcm^{-3} e número atômico maior que 20, sendo considerados “elementos traço” por serem naturalmente encontrados em partes por milhão (ppm) (MATTIAZZO–PREZOTTO, 1994).

Diversos efluentes industriais contendo metais pesados tóxicos têm sido descartados no meio ambiente. Uma vez lançados no ambiente, os cátions de alguns metais pesados podem ser acumulados através da cadeia alimentar, mesmo que presentes em baixas concentrações nos efluentes, tornando-se fatores de concentração perigosos em peixes e animais que, posteriormente, são consumidos pelo homem.

Os principais metais pesados que têm recebido atenção devido a sua acumulação nos solos, plantas, rios e nas águas subterrâneas são chumbo (Pb), cádmio (Cd), cobre (Cu), zinco (Zn), níquel (Ni), cromo (Cr) e mercúrio (Hg). Os metais podem estar presentes como íons-livres ou complexos organo-minerais solúveis ou adsorvidos às partículas sólidas.

Metais pesados não são biodegradáveis e tendem a se acumular nos organismos vivos, causando várias doenças. Além disso, são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Quando estes compostos são encontrados no meio aquático, sua presença é atribuída às diversas atividades industriais.

Volesky (2001) afirma que o controle das emissões dos metais pesados deve ser feito diretamente na fonte poluidora, antes destes entrarem no ecossistema, movendo-se e acumulando-se nos tecidos vivos ao longo da cadeia trófica.

Na Tabela 1 são apresentados os principais setores industriais que têm problemas de descarga de efluentes contendo metais pesados. Segundo Volesky (2001), essas indústrias mostram-se clientes potenciais para a remoção e recuperação de metais de suas águas residuárias, principalmente, devido à progressiva implantação de regulamentos mais rigorosos com relação às descargas de efluentes contendo metais.

Tabela 1 - Alguns dos setores industriais geradores de efluentes contendo metais pesados

Indústria	Metais
Mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se
Galvanoplastia	Cr, Ni, Cd, Zn
Processos metálicos	Cu, Zn, Mn
Geração de energia elétrica pela queima de carvão	Cu, Cd, Mn, Zn, ...
Papel	Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn
Fertilizantes	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn

Fonte: Clarisse et. al(1999) e Volesky (2001)

Diante do caráter tóxico por parte de alguns metais, fez-se necessário o estabelecimento de normas para o descarte de efluentes. No Brasil, segundo a Resolução nº 357 do CONAMA (BRASIL, 2005), o lançamento de despejos de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderá ser feito, direta ou indiretamente, nos corpos de água de classe 1 a 8, desde que atendam às condições dispostas na resolução, e não venha a fazer com que os limites estabelecidos para as respectivas classes sejam ultrapassados.

2.1.1 Metais em solução aquosa

O conhecimento das propriedades físico-químicas de uma solução e dos elementos dissolvidos permite que se especifique qualquer metal em solução: como um íon livre, ligado a um ligante num complexo, adsorvido em uma superfície sólida, ou como um precipitado.

Na Tabela 2 estão descritas as principais propriedades físicas e químicas dos íons metálicos: cádmio, cobre e zinco.

Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas dos íons metálicos estudados

Propriedades	Cd	Cu	Zn
Raio iônico (Å)	0,95	0,73	0,74
Raio covalente (Å)	1,41	1,17	1,25
Estado de oxidação	+II	+I, +II, +III	+II
Eletronegatividade X_m	1,69	1,90	1,65
Densidade (gcm^{-3})	8,65	8,95	7,14
1ª Energia de ionização (kJmol^{-1})	867,6	745	906,4
Potencial de redução padrão (V)	-0,40	0,34	-0,7926
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	321	1083	420
Ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)	765	2570	907

Fonte: Lee (2000)

Tradicionalmente, o íon metálico é considerado um receptor de pares de elétrons, ou ácido de Lewis (qualquer espécie química que emprega um orbital eletrônico vazio no início da reação de complexação), ao passo que o ligante é tido como doador de pares eletrônicos, ou base de Lewis (qualquer espécie química que emprega um orbital duplamente ocupado no início da reação de complexação). Todos os cátions metálicos de interesse ambiental são classificados como ácidos de Lewis. Contudo, a interação metal-ligante pode envolver uma dualidade de comportamento nos caso em que ocorrem retrodoação. Esse fato é característico de sistemas que apresentam orbitais “ π ”, nos quais o metal ao receber elétrons σ do ligante, transfere simultaneamente elétrons π para esse mesmo ligante, sendo este comportamento observado, principalmente, em ambientes aquosos. As ligações covalentes são, portanto, controladas pelos chamados orbitais de fronteira, representados pelos orbitais preenchidos de energia mais alta (no doador) e pelos orbitais vazios de menor energia (no receptor) (ATKINS, 2003).

Os íons metálicos ocupam os sítios ativos dos sistemas metabólicos, enzimáticos e estruturais da biosfera por meio da formação de ligações covalentes com os compostos orgânicos e inorgânicos presentes no meio ambiente. Essas interações são de natureza dinâmica e podem envolver várias etapas de substituição do íon metálico, provocando a mobilidade do mesmo (LAWS, 1993).

Em solução, as moléculas do solvente na primeira esfera de coordenação estão em equilíbrio dinâmico com o meio exterior. O tempo de permanência do solvente coordenado varia de íon para íon. A labilidade (rapidez de substituição) ou inércia (lentidão de substituição) de um íon expressa o comportamento cinético da troca dos ligantes em solução (HUGHES et. al., 1969).

Dentro deste comportamento de troca de ligantes todos os metais, inclusive os não-essenciais, podem tornar-se potencialmente tóxicos ao seres vivos em concentrações acima das assimiláveis pela biodiversidade (LAWS, 1993).

Os metais em solução não estão sempre presentes como íons livres. Alguns outros íons, chamados ligantes, são capazes de interagir com os íons metálicos formando compostos complexos. Os ligantes mais importantes presentes em águas naturais e efluentes industriais são Cl^- , HS^- , H_2S e OH^- , mas NH_3 , F^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S_x^{2-} , CN^- , SCN^- , e PO_4^{3-} e ligantes orgânicos podem ter influência sobre a complexação de metais (VOLESKY, 1990).

A tendência de um ligante formar um complexo metálico é determinada principalmente por sua atividade na solução. Esta atividade depende de vários parâmetros

como a natureza e a concentração da solução, temperatura, força iônica, acidez e potencial da solução. Os ligantes podem existir na forma iônica ou molecular. A predominância de uma forma ou outra depende da temperatura e do pH (VOLESKY, 1990).

Geralmente, observa-se que os íons livres predominam em baixos valores de pH. Em altos valores de pH, os complexos tais como carbonatos, óxidos, hidróxidos e silicatos são mais estáveis e, portanto, prevalecem. Como a solubilidade destes complexos é baixa, o aumento de pH é o método mais comum de precipitar metais de soluções como compostos complexos (VOLESKY, 1990).

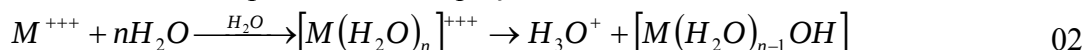
Para metais de transição com orbital d não saturado (Mn^{+2} , Mn^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cr^{+3}), as ligações coordenadas dativas são dominantes na formação dos complexos, e quanto maior o estado de oxidação, maior a estabilidade do complexo com o ligante (FILEP, 1999).

Para um sistema aquoso em equilíbrio contendo vários metais e ligantes, a concentração total de cada metal é a soma das concentrações dos íons livres e complexos. A especiação de um metal ou de um ligante depende da concentração total de todos os componentes. A variação da concentração total de um componente influencia as concentrações dos outros componentes. A concentração dos íons metálicos livres aumenta proporcionalmente com a concentração total do metal e diminui com o aumento da concentração de um ligante (VOLESKY, 1990).

De acordo com Volesky & Holan (1995), uma importante consideração no estudo da bioissorção é a ocorrência de reações de hidratação e hidrólise. Uma grande razão carga/tamanho do cátion resulta num aumento da energia de hidratação (íons livres metálicos são complexados com a água), se não ocorrer nenhuma reação além da coordenação das moléculas de água com o cátion:



As reações de hidrólise ocorrem quando a razão carga/tamanho do cátion é tão grande que provoque uma ruptura das ligações H-O com ionização do hidrato, liberando íons hidrônio, conforme apresentado na equação 02:



Devido à liberação de íons hidrônio, as soluções de metais são geralmente acidificadas quando preparadas a partir da dissolução de sais metálicos.

2.1.1.1 Cádmio

O cádmio é um elemento químico, de símbolo Cd, altamente tóxico e vem sendo descrito como um dos elementos traços mais perigosos de todos os metais contaminantes presentes nos alimentos e no ambiente do homem, não apenas pelos altos níveis de toxicidade, mas também devido sua ampla distribuição e aplicação industrial (REILLY, 1991). Em 2001, o cádmio foi o 7º classificado na lista de “Substâncias mais Perigosas” da CERCLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act), juntamente com a EPA (Environmental Protection Agency) e ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), onde as substâncias são classificadas de acordo com sua toxicidade, potencial de risco à saúde e exposição destes aos organismos vivos.

O cádmio é considerado elemento carcinogênico ou altamente indutor de carcinogênese em humanos (VOLESKY, 1990; ADAMIS et. al., 2003), tendo meia-vida de 10 – 30 anos (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984). Além de efeitos característicos como lesão dos tubos proximais dos rins, efeitos fetotóxicos, degradação do DNA (JARUP et. al., 1998), hipertensão, ruptura de sistemas enzimáticos complexos (ADAMIS et. al., 2003), entre outros (MASON et. al., 1988; DAS et. al., 1997). A toxicidade do cádmio também pode afetar o crescimento de plantas, redução da taxa de fotossíntese, provocar alterações nas atividades enzimáticas e metabólicas (COBBET, 2000).

A principal aplicação, 34% do consumo total de cádmio é em revestimentos metálicos, sendo seus principais usuários as indústrias automobilística, espacial e de telecomunicações. A segunda maior aplicação, cerca de 23% do consumo destina-se à produção de pigmentos para tintas, vernizes e plásticos com base de sulfeto e sulfoselenito de cádmio. Outra aplicação importante do cádmio é na indústria de PVC e plásticos afins, onde 15% do consumo total de cádmio é empregado como estabilizador, inibindo a degradação do PVC. Em menores proporções o cádmio aparece como componente de acumuladores alcalinos, constituintes de soldas, ligas de baixa fusão, produção de cabos de alta condutividade, como endurecedor para o cobre, na cura da borracha, na indústria de vidro, na fotografia e, em processos de gravura. O cádmio também é utilizado como constituinte de amálgama e como anti-helmíntico para aves e suínos (HARRISON, 1993; MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994).

O cádmio é muito parecido com o zinco, possuem propriedades semelhantes, porém o cádmio é menos reativo, não reage com o oxigênio do ar, mas forma o óxido

quando aquecido. O cádmio não se deixa atacar por hidróxidos cáusticos nem pela água, mas reage com seu vapor quando aquecido ao rubro, formando cloreto e sulfato de cádmio.

Os compostos de cádmio mais comumente encontrados na atmosfera (óxido, sulfato, cloreto) são estáveis e não estão sujeitos às reações fotoquímicas (KEITZ, 1980). Em geral o cloreto de cádmio e acetato de cádmio são mais absorvidos e mais tóxicos que outros compostos (MASON et.al., 1988).

A concentração do cádmio em água é inversamente proporcional ao pH e ao teor da matéria orgânica. Devido à somente existir em água no estágio de oxidação +II, o cádmio não sofre grande influência pelo potencial de oxi-redução da água (CALLAHAN *et al.*, 1979). O cádmio na forma iônica aparenta ser a forma mais tóxica e se constitui na forma prevalente em ambientes aquáticos de baixa salinidade (SPRAGUE, 1986).

A valores de pH inferiores a 6 coexistem as espécies CdOH , CdSO_4 , CdCl e Cd^{+2} , por ordem crescente de predominância. A partir de pH 6 começa a formar-se a espécie CdCO_3 , quer no estado aquoso quer em estado sólido, porém a quantidade de CdCO_3 sólido é significativamente maior. Todas as outras espécies sofrem um decréscimo na sua quantidade. Para valores de pH inferiores a 8, a espécie CdSO_4 deixa de existir e temos como espécie predominante o complexo CdCO_3 , no estado sólido.

Os teores máximos permitidos das substâncias potencialmente prejudiciais presentes em diferentes tipos de águas foram estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, onde para águas classificadas entre as classes 1, 3, 5 e 7, utilizadas para o abastecimento doméstico, irrigação de hortaliças e pastagens e aquicultura, respectivamente, sejam respeitados os valores entre 0,001 a 0,01 mg CdL^{-1} . Os efluentes de indústrias ou outras atividades somente poderão ser lançados em corpos de água desde que obedeçam ao valor máximo de 0,2 mg CdL^{-1} (BRASIL, 2005).

2.1.1.2 Cobre

O cobre é essencial à vida, sendo necessário à síntese da hemoglobina, uma pessoa adulta tem no organismo cerca de 100 mg deste metal. Embora pequenas quantidades de cobre sejam essenciais aos seres humanos, quantidades maiores são tóxicas. As necessidades diárias na alimentação humana são da ordem de 4 a 5 mg de cobre, e em animais a deficiência deste metal resulta na incapacidade de aproveitar o ferro armazenado no fígado, provocando, desta forma, anemia (LEE, 1997). A absorção do cobre em excesso

pelo homem pode resultar no mal de Wilson, no qual o excesso de cobre é depositado no cérebro, ossos, pâncreas, miocárdio e fígado (VOLESKY, 1990).

O cobre é um elemento químico metálico, de símbolo Cu, vermelho-amarelado, e apresenta-se em compostos estáveis com estado de oxidação +I e +II, denominados cuproso e cúprico, respectivamente. O estado de oxidação +II é mais comumente encontrado e o único em solução. O íon monovalente Cu^+ sofre desproporcionamento em água e, em consequência, só existe em compostos sólidos insolúveis ou em complexos (LEE, 2000).

Este metal possui propriedades que lhe confere caráter universal em diversas aplicações. Essas propriedades são a maleabilidade, a ductibilidade e a resistência à corrosão (SILVA, 2001). Entre as indústrias que usam o cobre têm - se a indústria elétrica, que o utiliza devido a sua elevada condutividade, as indústrias de tubulações de água, por causa da sua inércia química (LEE, 1997). As indústrias de mineração e de metalurgia são as que geram a maior quantidade de efluentes contendo cobre (SILVA, 2001).

A emissão de cobre na atmosfera ocorre geralmente na forma de material particulado. A sua remoção se dá pela deposição por gravidade, deposição seca ou úmida. Os índices de remoção e distâncias de dispersão a partir da fonte de emissão dependem das características da fonte, tamanho de partícula e velocidade dos ventos. O cobre proveniente de processos de combustão pode permanecer na atmosfera por períodos de 7 a 30 dias, permitindo seu transporte a longas distâncias (PERWAK *et al.*, 1980).

A maioria do cobre despejado nos corpos d'água ocorre na forma de material particulado, é adsorvido pela matéria orgânica, pela argila ou pelos óxidos hidróxidos de ferro e manganês, e se deposita ou precipita nos sedimentos. A afinidade de ligação com estes componentes apresenta a seguinte ordem: óxido hidróxido de manganês > matéria orgânica > óxido hidróxido de ferro > alumossilicatos > argila (HARRISON & BISHOP, 1984).

Segundo a Resolução do CONAMA nº 357 (BRASIL, 2005), a qual dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, o limite máximo permissível de cobre presente em um efluente industrial para descarte é de $1,0 \text{ mgL}^{-1}$.

2.1.1.3 Zinco

O zinco é um elemento comumente encontrado na crosta terrestre, de símbolo Zn. Sua ação bioquímica é considerável: ele está presente em mais de 100 enzimas; ele intervém no funcionamento de certos hormônios; é indispensável à síntese das proteínas, à reprodução e ao funcionamento normal do sistema imunitário.

As emissões antropogênicas são maiores que as naturais, provenientes das metalúrgicas, bacias de rejeitos da mineração, cinzas de processos de combustão, e o uso de produtos comerciais, tais como conservantes de madeira e fertilizantes a base de zinco.

O efeito tóxico do zinco sobre os peixes é muito conhecido, assim como sobre as algas. O zinco é capaz de formar complexos com muitos ligantes orgânicos e inorgânicos. A atividade biológica inibe a mobilidade do zinco em ambientes inorgânicos, já que a biota contém relativamente pouco zinco em comparação com os teores encontrados nos sedimentos. O zinco não se concentra em plantas, nem apresenta biomagnificação através da cadeia trófica terrestre. Em condições anaeróbicas, e na presença de sulfetos, a precipitação do zinco limita sua mobilidade. A mobilidade do zinco em solo é determinada pelos mesmos fatores que influenciam seu transporte em ambientes aquáticos, ou seja, a solubilidade de seus compostos, pH e salinidade (CLEMENT, 1985).

O zinco ocorre em ambientes aquáticos principalmente no estágio de oxidação +II. A adsorção é um processo dominante resultando no seu enriquecimento no material particulado suspenso e nos sedimentos.

Segundo a Resolução nº 357 do CONAMA (BRASIL, 2005), o valor máximo admissível para o lançamento de efluentes contendo zinco é 5,0 mgL⁻¹.

2.2 Métodos de tratamento de efluentes metálicos

Vários são os processos disponíveis para o tratamento de efluentes que contêm metais pesados, entre eles, cita-se, a precipitação química, a evaporação, a troca iônica (colunas ou resinas), as tecnologias de membrana (osmose inversa e eletrodialise) e os processos de sorção (adsorção em carvão ativado, biossorção) (COSTA, 1998).

Dentre os processos mencionados, alguns como as colunas trocadoras de íons ou resinas de troca iônica, evaporadores a vácuo, ultrafiltração e osmose inversa, permitem a reciclagem do efluente tratado ao processo industrial, bem como a conseqüente recuperação dos insumos (BERNARDES *et al.*, 2000). Entretanto, a aplicação destes

tratamentos por questões de condições de processo, de operação ou dos materiais utilizados pode tornar - se pouco atraente.

O processo de troca iônica consiste no uso de resinas trocadoras de íons empregadas para remover todos os metais e íons dissolvidos nos efluentes. Em geral, estas resinas são polímeros sintéticos, insolúveis, possuidoras de sítios ativos, capazes de reagir com os íons positivos (cátions) ou negativos (ânions) presentes nas soluções.

A vantagem do emprego das resinas é que, depois de saturadas, estas podem ser regeneradas por meio da recuperação de sua capacidade de retenção de íons. Resinas catiônicas e aniônicas são regeneradas, respectivamente, pela passagem de uma solução concentrada de ácido forte e base forte (PACHECO, 2002a).

O uso de evaporadores a vácuo consiste em concentrar as águas por meio de destilação, promovendo a redução do volume de líquido a ser tratado ou recuperado. O processo de ebulição a vácuo utiliza exclusivamente energia elétrica que, mediante ciclo frigorífico, permite uma destilação a custo moderado. Esses processos, geralmente são econômicos para águas de lavagem concentradas e lavagem de múltiplos estágios em contracorrente. As vantagens apresentadas por este processo são: o retorno e o reaproveitamento da água destilada nos processos (COSTA, 1998; PACHECO, 1999).

Processos com membranas permitem concentrar os poluentes, dentro destes processos destacam-se como sendo os mais importantes a osmose inversa e a eletrodíálise. A osmose inversa é uma técnica que se baseia na aplicação de pressões elevadas a uma solução concentrada, obrigando o solvente a passar por uma membrana semi-permeável para uma região de solução diluída (OLIVEIRA *et al.*, 1993). A solução concentrada fica mais concentrada ainda, podendo ser reutilizada. A utilização deste processo permite obter níveis de concentração de metais pesados muito baixos apresentando, no entanto, custos elevados de operação e investimento. Na eletrodíálise os componentes iônicos de uma solução são separados através do uso de uma membrana semipermeável de seletividade iônica. A aplicação de um potencial elétrico entre dois eletrodos causa uma corrente elétrica que passa através da solução, causando migração dos cátions em direção ao eletrodo negativo e dos ânions para o eletrodo positivo. O efluente é bombeado através das membranas, que são separadas por espaçadores. O processo de eletrodíálise pode ser operado tanto em batelada quanto de forma contínua. Neste processo existe a possibilidade de haver precipitação química de sais de baixa solubilidade sobre a superfície da membrana ou ainda a obstrução dos poros da membrana. A principal desvantagem deste

método de tratamento está no custo elevado, além do emprego de produtos para desentupimento das membranas (GASPAR, 2003).

Segundo Carrara (1997), o fator mais importante do sistema de tratamento de efluentes é o controle do pH, pois este influencia todas as operações unitárias independente se são processos químicos, físicos ou físico-químicos. Portanto, para a operação do sistema de tratamento é vital o controle seguro e preciso do pH.

Tradicionalmente, entre os processos convencionais de remoção de metais pesados de soluções, o processo de precipitação química é o mais utilizado pelas indústrias de tratamento de superfícies (aproximadamente 75%), uma vez que se apresenta como um método relativamente simples e econômico, com o inconveniente de gerar grandes quantidades de lodo (COSTA, 1998).

O processo de precipitação é indicado para efluentes contendo altas concentrações de metais ($>100 \text{ mgL}^{-1}$), pois em concentrações diluídas o precipitado apresenta baixa cinética de sedimentação, havendo necessidade da adição extra de outros sais (como FeCl_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ou de polieletrólitos (COSTA, 1998). São comumente utilizados como agentes neutralizantes, hidróxidos, carbonatos, sulfetos ou alguma combinação destes (COSTA, 1998).

Quando os metais pesados estão em solução, estes formam rapidamente hidróxidos ou sulfetos, os quais precipitam com o ajuste de pH próximo à neutralidade.

Vale ressaltar que os metais presentes nos efluentes apresentam faixas de pH diferentes para sua precipitação, ou seja, o pH de solubilidade mínima varia de acordo com o metal em questão, o que muitas vezes pode acabar dificultando sua sedimentação total. Após a sedimentação do lodo, é recomendada a filtração do efluente em filtro prensa, a fim de obter-se uma redução em até 80% do volume de lodo gerado (adensamento) (SÁNCHEZ, 1995; BERNARDES *et al.*, 2000).

A aplicação do processo convencional de precipitação química gera uma grande quantidade de lodo metálico, cuja composição depende das linhas coletoras de efluentes instaladas na empresa. Esse lodo gerado é classificado como resíduo perigoso, e representa um grande problema ambiental, basicamente pela falta de espaço físico nas instalações industriais para seu armazenamento, pelo alto custo associado ao seu transporte, tratamento e disposição final (PACHECO, 2002b). Em sua grande maioria as empresas utilizam-se de sistemas de estocagem dos resíduos (lodo) em tambores de 200 litros (BERNARDES *et al.*, 2000).

O processo de precipitação química apesar de muito utilizado pelas indústrias no tratamento de seus efluentes, muitas vezes, não permite atingir níveis de metais pesados suficientemente reduzidos às concentrações de lançamento estabelecidas pela legislação vigente, sendo necessária à aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente.

Em complementação ao processo de precipitação podem ser empregados os processos com membranas e os processos de sorção. Entretanto, pelo fato da aplicação de membranas apresentar um elevado custo para a maioria das empresas, os processos de sorção têm recebido maior atenção nos últimos tempos, principalmente no que diz respeito, à busca de materiais alternativos (zeólitas, turfa, resíduos industriais e biomassas diversas) de baixo custo e capazes de remover metais pesados de meios aquosos (VEIT, 2006).

Nesse sentido, o processo da bio-sorção que emprega como adsorvente materiais de origem natural como, por exemplo, macrófitas aquáticas surge como uma tecnologia promissora e em atual expansão em relação à aplicação ao tratamento e polimento final de efluentes convencionalmente tratados. Este processo, segundo Kratochvil & Volesky (1998), apresenta as seguintes vantagens em comparação aos tratamentos convencionais: baixos custos operacionais, minimização do volume de lodos químicos e/ou biológicos a serem dispostos e alta eficiência em desintoxicação de efluentes muito diluídos.

2. 3 Macrófitas aquáticas

As macrófitas se adaptam tanto ao meio aquático quanto ao terrestre, sendo de fundamental importância na ciclagem de nutrientes e podem se constituir na principal comunidade produtora de matéria orgânica em todo o ecossistema por possui alta produtividade primária (ESTEVES, 1988). Sendo importantes componentes de lagos, rios, reservatórios e outras coleções d'água, pois constituem significativa parcela do estoque de energia e matéria do primeiro nível trófico da rede alimentar, além de proporcionar abrigo para desova e proteção das fases jovens de organismos aquáticos, promovendo heterogeneidade espacial, que favorece a maior biodiversidade local, entre outros efeitos desejáveis (BOYD, 1971; BARKO *et al.*, 1986).

Variáveis como intensidade luminosa, temperatura e carbono inorgânico dissolvido podem influenciar as taxas fotossintéticas desses vegetais (VICTÓRIO *et al.*, 2005).

Se não houver um controle ou manejo, os benefícios promovidos por populações de macrófitas aquáticas geralmente tornam-se problemas indesejáveis quando ocorre uma “explosão” no desenvolvimento dessas plantas (THOMAZ, 1998).

A construção de barragens, transformando rios em grandes reservatórios, associada ao carregamento de nutrientes para o leito dos rios através do aporte de despejos domésticos e industriais, tem levado a uma condição de desequilíbrio no sistema hídrico, caracterizado pela grande disponibilidade de nutrientes (VALENTE *et al.*, 1997; VELINI, 2000). Esse processo é denominado eutrofização, que acarreta aumento da produtividade biológica e ocasiona problemas que vão desde a estética até o comprometimento da possível utilização da água para recreação e/ou abastecimento, devido à grande concentração de algas e vegetação aquática (PINTO & CAVALCANTI, S.D.).

De acordo com Volesky (1990) as algas são consideradas plantas fotossintéticas com clorofila e outros pigmentos. As algas são encontradas como espécies marinhas, de estuário e água doce.

Muitas dessas plantas aquáticas são conhecidas por sua habilidade de acumulação de poluentes, que pode ocorrer por interações físico-químicas ou por mecanismos dependentes do metabolismo (RUBIO & SCHNEIDER, 2003).

Plantas aquáticas podem ser usadas para adsorção de íons metálicos, sejam elas vivas ou mortas. As macrófitas exercem importante papel na remoção de substâncias dissolvidas, assimilando-as e incorporando-as à sua biomassa. Os constituintes da parede celular têm um importante papel na biossorção de metais. As paredes celulares das algas são frequentemente porosas, o que permite que moléculas e íons passem livremente através dela. A porosidade da estrutura das paredes celulares das algas e os constituintes de suas células podem disponibilizar uma rede de ligantes químicos, que promovem a “captura” de íons metálicos.

Geralmente, a sorção dos íons metálicos ocorre por reações de troca iônica, por grupos trocadores catiônicos fracos, predominantemente íons carboxila presentes na superfície das plantas. A maioria das plantas são ricas em grupos carboxila, um radical que apresenta a capacidade de reagir e fixar metais pesados (RUBIO & SCHNEIDER, 2003).

É importante considerar os estados iônicos dos grupos funcionais da parede celular, assim como a química do metal pesado em solução nos vários valores de pH, uma vez que em baixos valores de pH, a protonação dos grupos funcionais dá uma carga global positiva às moléculas de polímeros impossibilitando a adsorção de íons de metais pesados carregados positivamente. Essa repulsão eletrostática é reduzida pelo aumento do pH, que

passa então a expor mais os ligantes que apresentam cargas negativas, favorecendo a captação do íon metálico.

Conforme Kratochvil e Volesky (1998), o aumento do pH favorece a dissociação dos grupos carboxila, identificados como o principal grupo químico responsável pela remoção dos íons metálicos pelas biomassas algáceas, aumentando o número de sítios disponíveis.

Segundo Cossich (2000), o tempo necessário para que o equilíbrio entre as fases seja atingido é função de vários fatores, tais como: o tipo de biomassa (quantidade e tipos de sítios envolvidos na bio sorção), tamanho e forma da biomassa, estado da biomassa (ativa ou inativa, livre ou imobilizada), das formas iônicas presentes na solução, do tipo de interação entre o íon metálico e o material bio sorvente, entre outros.

O Brasil possui várias espécies de plantas aquáticas nativas vivendo em situação de equilíbrio com o meio. Para que essa condição seja alterada, é necessário que o ambiente tenha suas características modificadas na maioria das vezes por influência antrópica. Dentre as macrófitas aquáticas submersas existentes no Brasil, a planta daninha de maior expressão em reservatórios de geração de energia e represas rurais é a *Egeria densa* (MARTINS *et al.*, 2003).

2.3.1 *Egeria densa*

Reino: Plantae. Divisão: Magnoliophyta. Classe: Liliopsida. Ordem: Alismatales. Família: Hydrocharitaceae. Gênero: *Egeria*.

Egeria densa conhecida popularmente como “elodea brasileira” é uma macrófita aquática de ambiente limnético, submersa, enraizada, nativa da América do Sul, representada na Figura 1.



Figura 1 – *Egeria densa* (www.fichas.infojardin.com)

Por ser uma planta muito apreciada em aquários, sua comercialização é o principal meio de disseminação e introdução em novas áreas, principalmente em regiões de clima tropical. Em muitos países é considerada uma invasora agressiva, formando uma cobertura vegetal densa, muitas vezes monoespecífica (WINTON & CLAYTON, 1996).

Dentre as plantas aquáticas submersas, o gênero *Egeria* é considerado um dos mais importantes de ocorrência nos reservatórios da região centro-sul do Brasil e em represas rurais (NEGRISOLI *et al.*, 2003). É considerada a principal planta daninha em diversas partes do mundo (BINI & THOMAZ, 2005).

Os prejuízos causados pelo crescimento maciço de plantas de *Egeria* incluem favorecimento para procriação de vetores de doenças, impedindo a navegação e pesca e interferência em atividades de lazer das comunidades que vivem próximas a esses recursos hídricos, além dos danos causados ao processo de geração de energia das hidrelétricas (MARTINS *et al.*, 2003).

Nos reservatórios de Jupia (rio Paraná, no estado de São Paulo) (BINI & THOMAZ, 2005) e no Sistema hidrelétrico de Paulo Afonso e Itaparica, no rio São Francisco, há alguns anos, *Egeria densa* vem se proliferando, causando prejuízos na geração de energia, devido ao seu acúmulo nas grades de contenção das turbinas (NASCIMENTO, 2002). Este problema também ocorre em hidrelétricas de outras regiões (MARCONDES *et al.*, 1997; BORGES NETO & PITELLI, 2004).

De acordo com Marcondes *et al.* (1997), a Companhia Energética de São Paulo tem observado problemas na geração de energia hidrelétrica provocados por plantas dos gêneros *Egeria* e ou *Elodea*, reduzindo o fluxo de água. Coffey & Clayton (1987), em estudo no lago Pupuke, Nova Zelândia, encontraram as primeiras plantas de *Egeria* em 1980, coexistindo com outros seres hidrocaritáceas. Os pesquisadores observaram que a participação de *Egeria* na população total de plantas aquáticas do lago passou de 2% em 1982, para 10% em 1983, atingindo 25% em 1985, demonstrando o potencial de dominância da espécie no ambiente.

O aumento da presença de espécies submersas coincide com a ocorrência de níveis de água mais baixos e estáveis, e no aumento da transparência da água, que podem ser creditados à cadeia de reservatórios de montante, o primeiro fator é importante por impor uma maior constância à profundidade dos ambientes aquáticos, fundamental para o desenvolvimento das espécies submersas. O aumento da transparência também afeta diretamente as macrófitas, pois este implica em maiores incidências de radiação subaquática, que acarreta em efeitos positivos sobre o crescimento de espécies submersas

(TANAKA, 2000). A planta cresce de forma descontrolada e sem manejo adequado, podendo transformar-se em um problema ambiental.

Mas foi justamente a alta produtividade de biomassa que criou um grande interesse nas propriedades fisiológicas e uso potencial para o benefício do homem.

Pesquisadores da Universidade Federal de Pernambuco - UFRPE conduziram estudos com o intuito de controlar ou eliminar a *E. densa* no sistema do São Francisco. Eles chegaram à conclusão de que a eliminação é extremamente difícil e que faz mais sentido aproveitar o material produzido. Dezenas de metros cúbicos de massa da planta são retiradas das grades, todos os anos, e uma quantidade muito maior cresce nos prados que se desenvolvem nos lagos. A produtividade anual nesses lagos pode superar 20 toneladas de matéria seca por hectare, e os prados cobrem centenas de hectares (NASCIMENTO, 2002).

A velocidade com que a *E. densa* provoca prejuízos aos usos da água torna importante a realização de estudos sobre sua biologia e formas de manejo das populações. Nesse sentido, nota-se a escassez de estudos sobre a espécie no Brasil, pois quase a totalidade de trabalhos de controle de *E. densa* foi efetuada em outros países e, considerando-a uma espécie exótica e nociva (NEGRISOLI *et al.*, 2003). Sendo que não há nenhum trabalho publicado utilizando a *E. densa* na remoção de poluentes.

2.4 O fenômeno da adsorção e da troca iônica

2.4.1 Adsorção

A adsorção é uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas e águas residuárias. Processos de adsorção são largamente utilizados para remoção de cor, odores ou gosto no tratamento e purificação de águas, óleos, produtos farmacêuticos e efluentes de processo. O sucesso de um adsorvente industrial no campo das operações unitárias depende em grande parte da facilidade com que o adsorvato pode ser retirado, seja para fins de aproveitamento, como para regenerar o adsorvente.

A adsorção consiste em um processo de separação relativamente simples, envolve o contato de uma fase fluida livre (líquida ou gasosa) com uma fase rígida permanente (adsorvente), granulada, que tem a propriedade de reter e de guardar seletivamente uma, ou mais de uma, entre as espécies contidas inicialmente no fluido. Usualmente o adsorvente é composto de micropartículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Uma vez que o

adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas.

Quando as moléculas de adsorvato presentes na fase fluida atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de van der Waals que agem na superfície da fase sólida, criam um campo de força que atrai e aprisiona o íon. O tempo que este íon de adsorvato fica ligado à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que o íon é aprisionado, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre esses íons e as forças de campo dos outros íons vizinhos (HOMEM, 2001).

Em geral é necessário recuperar o soluto, ou purificar e reutilizar o sorvente, de modo que devem existir também as condições de dessorção. Em alguns casos o sorvente tem uma capacidade total limitada e simplesmente efetua a troca de um soluto por outro, como na troca iônica e em diversos tipos de adsorção na fase líquida (PERRY & CHILTON, 1980).

A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente.

O soluto adsorvido não se dissolve no sólido, mas permanece na superfície do sólido ou nos poros do sólido. O processo de adsorção é muitas vezes reversível, de modo que a modificação da pressão, ou da temperatura pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido. No equilíbrio, o soluto adsorvido tem uma pressão parcial igual à existente na fase fluida em contato, e pela simples modificação da temperatura, ou da pressão da operação, o soluto pode ser removido do sólido (FOUST *et al.*, 1982).

Devido à natureza das forças envolvidas pode falar-se em adsorção química ou específica (quimissorção) e adsorção física ou não específica (fisissorção). Num processo de adsorção química há formação de ligações químicas entre o soluto e o sólido (composto químico ou complexo), formando-se uma única camada de moléculas adsorvidas/íons adsorvidos (monocamadas). Este processo denominado quimissorção é exotérmico e é irreversível ou dificilmente reversível, mais lento do que a fisissorção (SPARKS, 1995). Com o tempo, a tendência é que íons metálicos adsorvidos especificamente na superfície dos adsorventes difundam para o interior das partículas, dificultando posterior dessorção (BARROW, 1985).

O calor de adsorção, por envolver ligações químicas, é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Nesse tipo de ligação, estão envolvidas forças específicas,

e a adsorção depende da natureza dos cátions e das propriedades da superfície do adsorvente.

Dentre as espécies de cátions que podem ser adsorvidas especificamente, estão os metais pesados, tais como, Cu, Zn, Co e Cd. A adsorção específica de cátions ocorre porque os íons metálicos dos grupos IB e IIB apresentam elevado número atômico, pequeno tamanho iônico e elevada polaridade. Além disso, os metais pesados apresentam maior habilidade em modificar as suas características quando comparado aos metais alcalinos e alcalinos terrosos. Finalmente, os metais pesados existem na forma de cátions hidratados, tal como MOH^+ , o que contribui para a redução na quantidade média de carga elétrica por íon e, conseqüentemente, na redução da “barreira” que deve ser sobreposta quando os íons se aproximam da superfície dos adsorventes, facilitando então a interação entre os íons e a superfície do sorvente (YU, 1997).

A adsorção física (adsorção molecular) ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Nenhuma ligação química é quebrada ou feita e a natureza química do adsorvato permanece inalterada. A adsorção física envolve forças de van der Waals ou forças de valência secundária.

Esta é acompanhada por um decréscimo de energia livre e entropia, tratando-se também de um processo exotérmico, porém não ocorre somente em uma monocamada. Considera-se que esse processo é reversível (uma vez que a energia requerida para a dessorção é pequena), controlado por difusão, estequiométrico e que exista alguma seletividade ou preferência dos íons pela superfície adsorvente, dependendo da sua valência e grau de hidratação. Tanto os adsorventes orgânicos como os inorgânicos, estão envolvidos na adsorção não específica (DABROWSKI, 2001; ZAMBON, 2003; HOMEM, 2001).

Dentre outros fatores, a carga superficial do adsorvente, o pH e a concentração de íons podem afetar a adsorção não-específica. Para cátions metálicos, a adsorção depende da densidade de cargas negativas na superfície dos adsorventes e não, necessariamente, do balanço de cargas do sistema (JI & LI, 1997).

O pH do sistema pode afetar a espécie química do metal em solução e, em adição, alterar a quantidade de cargas na superfície do adsorvente com carga variável. O efeito do ânion acompanhante em solução é mais evidente, novamente, num substrato com cargas variáveis, uma vez que os ânions podem alterar a força iônica e as propriedades da superfície, ou ainda, podem formar pares-iônicos com os metais (BARROS, 2006). Com o

aumento do pH, a superfície de cargas negativas é aumentada, favorecendo a atração eletrostática entre o adsorvente e o metal (SPOSITO, 1982).

A afinidade da superfície em adsorver cátions aumenta com a valência dos mesmos. Para cátions com diferentes valências, a afinidade, em geral, segue a ordem $M^+ < M^{+2} < M^{+3}$. Para cátions de mesma valência, a afinidade na adsorção é determinada, principalmente, pelo raio iônico (JI & LI, 1997).

Normalmente, a formação de ligação química na quimissorção é precedida de adsorção física. Adsorção física é um processo prontamente reversível, e estágios de adsorção e dessorção podem ser alternados repetidamente sem variar o caráter da superfície ou do adsorvato.

Embora a adsorção física e química sejam caracterizadas por diferentes efeitos térmicos, não existe uma diferença clara entre os dois mecanismos (HINES & MADDIX, 1985).

O tipo de interação que irá predominar na adsorção dos metais depende de diversos fatores, dentre eles da quantidade e do tipo de sítios associados com a fase sólida do adsorvente, da concentração do metal e dos ligantes capazes de formar complexos organo-minerais, do pH, da condutividade elétrica e do potencial redox do substrato. Entretanto, em geral, é difícil distinguir experimentalmente as forças envolvidas na reação de sorção de metais (KIEKENS, 1984; HUGHES *et al.*, 1969).

A energia livre da reação de sorção na superfície dos adsorventes pode ser descrita como está demonstrada na equação 3 (JI e LI, 1997):

$$\Delta G_{adsorção} = \Delta G_{coulomb} + \Delta G_{química} + \Delta G_{reação} \quad 03$$

em que: $\Delta G_{coulomb}$ é a energia livre das interações eletrostáticas; $\Delta G_{química}$ é a energia livre referente à adsorção química ou específica; $\Delta G_{reação}$ está relacionada ao tamanho e polaridade dos íons adsorvidos e da estrutura das moléculas adjacente à superfície adsorvente.

A variação na $\Delta G_{coulomb}$ é devida exclusivamente à carga elétrica dos íons. Quanto à $\Delta G_{química}$, as forças de ligação são determinadas pela natureza do adsorvente e pela espécie iônica. Se $\Delta G_{química}$ é elevada, íons com mesma carga da superfície podem ser adsorvidos, uma vez que a energia dessa interação pode superar os mecanismos de repulsão eletrostática (JI & LI, 1997).

O valor da energia livre da reação de adsorção de metais pode servir como medida da extensão ou da força que guia esse equilíbrio e se a mesma é espontânea, num sistema

fechado à temperatura e pressão constantes (SINGH, 1971). Por exemplo, SILVEIRA *et al.* (1999) observaram que a energia livre da adsorção de Cu em solos era espontânea e seu valor mais elevado ocorreu quando o metal estava em concentrações menores, sugerindo maior afinidade do Cu pelos sítios adsortivos. À medida que as doses de Cu foram elevadas, a energia livre de adsorção do metal foi menor.

O potencial redox do adsorvente pode influenciar a solubilidade de metais pesados. Quando reações de oxidação estão envolvidas, a solubilidade dos metais aumenta com a redução do pH. Em baixos valores de pH, as formas “livres” dos metais são favorecidas, enquanto em pHs elevados, há formação de complexos com hidroxilas e carbonatos (SPOSITO, 1994). Porém, em condições de redução, a solubilidade de Zn, Cu, Cd e Pb pode ser maior em pH fortemente alcalino, devido à formação de complexos organo-minerais estáveis. Por outro lado, na faixa de pH entre 4 a 6, a solubilidade dos metais pesados é menor devido à formação de complexos organo-minerais insolúveis (KIEKENS, 1984).

Finalizando, o termo adsorção se relaciona com processos nos quais moléculas se acumulam na camada interfacial e dessorção denota o processo contrário. Quando o processo de adsorção de uma ou várias espécies iônicas é acompanhado por simultânea dessorção de uma quantidade equivalente de espécies iônicas, este processo é considerado como uma troca iônica (ZAMBON, 2003).

2.4.2 Troca iônica

Troca iônica é um processo no qual, íons de mesma carga são trocados entre uma solução e um corpo sólido muito insolúvel em contato com ela. O sólido (trocador de íons) deve conter seus próprios íons para que a troca processe com rapidez e, na extensão suficiente para ter interesse prático, o sólido deve ter uma estrutura molecular aberta, permeável, de modo que os íons e as moléculas da solução possam mover-se para dentro e para fora da estrutura. Os trocadores de íons têm uma natureza complexa e são, na realidade, polímeros.

As reações de troca iônica são estequiométricas, reversíveis e possíveis com qualquer composto ionizável. A natureza reversível da reação permite o repetido uso de resinas desde que estas não sofram mudanças substanciais da estrutura e a velocidade da reação depende da seletividade da resina (DECHOW, 1989).

Como uma das características principais das resinas está a não-solubilidade em água e em solventes orgânicos e inorgânicos mais comuns. Em geral as resinas de troca iônica possuem uma estrutura hidrofílica de forma regular e reproduzível, rápida velocidade de troca e estabilidade física em termos de força mecânica e resistência a atração (HARLAND, 1994).

A capacidade de troca máxima das resinas é um parâmetro importante no processo de troca iônica e varia segundo as características das resinas, relacionando o tamanho dos poros e a área superficial com as características das soluções a serem tratadas (densidade e viscosidade). Esta capacidade é influenciada também pelos canais preferências que podem formar-se no leito das resinas, pelo fluxo de alimentação empregado, pelas obstruções e pela eficiência da regeneração (VIÑALS, 2001).

Usa-se nos dias de hoje na dessalinização de águas salobra, na separação das terras raras, na descoloração de soluções de açúcar, na recuperação dos metais de soluções de lixiviação, na utilização no processamento de radioisótopos (separação do plutônio) ou de correntes de rejeito, e na recuperação de antibióticos de mostos de fermentação.

2. 4.3 Tipos e propriedades de adsorventes

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto (PERRY & CHILTON, 1980).

A maioria dos sólidos adsorventes é capaz de adsorver gases e líquidos. A eficiência de um adsorvente depende da área superficial bem como do tipo de soluto e solvente envolvido no processo de adsorção, desde relatos dos tipos de ligações que são formados entre o sólido e o fluido do composto a ser adsorvido, concentração de entrada, temperatura e pressão. Podendo ser representada pelas isotermas de adsorção ou isobáricas de adsorção. A tendência geral é que a adsorção aumente com o decréscimo da temperatura e aumente com o aumento da pressão (SMITH, 2005).

Dentre as características mais procuradas num adsorvente, pode-se citar capacidade, seletividade, regenerabilidade, compatibilidade e baixo custo.

Para ser satisfatório em aplicações comerciais, um sorvente deve ter:

- (1) alta seletividade para possibilitar uma boa separação
- (2) grande área superficial
- (3) alta capacidade de adsorção

- (4) cinética favorável e propriedade de transporte para rápida adsorção
- (5) estabilidade térmica e química, incluindo solubilidade extremamente baixa em contato com o fluido, para preservar a quantidade de sorvente e as suas propriedades.
- (6) dureza e força mecânica para prevenir esmagamento e erosão
- (7) nenhuma tendência para promover reações químicas indesejáveis
- (8) custo relativamente baixo. (SEADER & HENLEY, 1998).

O custo é um importante parâmetro na avaliação de potencialidade de um material na remoção de poluentes. Entretanto, informação do custo é dificilmente relatada, e a despesa com adsorventes individuais varia dependendo do grau de disponibilidade requerida e o local. Em geral, um adsorvente pode ser dito de “baixo-custo” se ele requer pouco processo, é abundante na natureza, ou é um sub - produto ou material de descarte de outra indústria. É claro que o melhoramento da capacidade de adsorção pode compensar o custo adicional do processo.

A quantidade de adsorvato que pode ser coletado por unidade de área superficial é pequena. Assim, os adsorventes porosos com grande superfície interfacial são selecionados para aplicações industriais. Exemplos de adsorventes que seguem este critério são: carvão ativado, sílica gel, alumina ativada, biomassa de algas, zeólitas entre outros (HINES & MADDOX, 1985).

2.5 Biossorção

A necessidade de um processo efetivo e econômico para remover metais pesados de efluentes industriais tem estimulado um aumento de interesse na capacidade de vários microrganismos de reter íons de metais pesados (TEXIER *et al.*, 2002).

O processo de biossorção consiste na ligação de uma fase líquida (solvente, normalmente água) contendo uma espécie dissolvida que é o adsorvato (íons metálicos) à uma fase sólida – biomassa (materiais sólidos de origem natural e seus derivados), consistindo de vários mecanismos que quantitativamente e qualitativamente diferem de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e seu processamento. Enquadrando-se no âmbito das tecnologias limpas.

Esse processo é contínuo, até que ocorra o equilíbrio entre a concentração do adsorvato dissolvido em solução e a concentração do adsorvato presente sobre o biossorvente (concentração de equilíbrio ou final, C_f) promovida pela saturação do

adsorvato sobre bioissorvente. A relação entre bioissorvente e o adsorvato determina a distribuição entre a fase sólida e a líquida do metal. A qualidade do material do bioissorvente é classificada pela capacidade de atração e retenção do adsorvato (KRATOCHVIL & VOLESKY, 1998). A determinação da capacidade de bioissorção (q) do metal pela superfície sólida está baseada no balanço do material do sistema, ou seja, todo o adsorvato removido da solução deve estar presente no bioissorvente. A capacidade de bioissorção pode ser expressa em diferentes unidades, dependendo do sistema, por exemplo, miligramas do metal sorvido por grama do material (seco) do bioissorvente (quando se baseia em cálculos de balanço de massa), ou mmol g^{-1} ou mequiv g^{-1} quando considera-se a cinética ou estequiometria da reação entre a superfície e o adsorvato (VOLESKY, 1990).

O processo de bioissorção não envolve energia metabólica ou transporte, embora tais processos possam ocorrer simultaneamente quando biomassa viva for usada, pois a bioissorção pode ocorrer com biomassa viva ou morta (TOBIN *et al.*, 1994).

Segundo Sag e Kutsal (1995), o envolvimento de dois estágios na cinética de remoção de metal para a bioissorção que utiliza biomassa viva: a adsorção superficial sobre a parede celular, que trata de uma reação reversível - remoção passiva, ocorre em um curto tempo após o microrganismo entrar em contato interno com o metal, seguido pela remoção ativa (bioacumulação), que é muito lenta comparada ao processo de bioissorção, e está relacionada à atividade metabólica, envolvendo transporte de íons metálicos dentro do citoplasma da célula.

Vantagens da utilização da biomassa morta, em relação à biomassa viva: não há necessidade do controle de toxicidade, nem a adição de nutrientes para sobrevivência da biomassa, sendo a remoção do metal, frequentemente, muito eficiente. Além disso, pelo fato da biomassa morta comportar-se como um trocador iônico, o processo é muito rápido variando de alguns minutos a poucas horas. O metal pode ser dessorvido prontamente e então recuperado se o valor e a quantidade de metal recuperado forem significantes e se a biomassa for abundante, a biomassa carregada de metal pode ser incinerada, desse modo eliminando um tratamento adicional. As desvantagens são: quando ocorre a saturação da biomassa, é necessário que seja realizada a dessorção do metal antes de reutilizá-la. O potencial para melhorias de processos biológicos é limitado porque não há controle biológico sobre a característica de bioissorvente durante o seu crescimento. Além disso, não tem potencial para alterar biologicamente o estado de valência do metal, por exemplo,

formas menos solúveis ou uniformes para degradação de complexos organometálicos (AHLUWALIA & GOYAL, 2007).

Segundo Volesky e Holan (1995), diferenças estereoquímicas nas estruturas polissacarídeas de paredes celulares podem influenciar significativamente na aceitação de íons metálicos, podendo comprometer o desempenho destes materiais naturais no processo da bioadsorção. Para os autores, alguns tipos de bioadsorventes apresentam capacidade de remover diversos metais pesados, enquanto outros podem ser específicos para certos tipos de metais.

Vários fatores podem influenciar o processo de bioadsorção de íons metálicos: a concentração da biomassa e dos metais pesados em solução, pré-tratamento físico ou químico da biomassa, e por fatores externos como, temperatura, pH, presença de cátions, ânions ou compostos orgânicos, fatores estes que afetam a composição química da parede celular e de sítios ligantes do material bioadsorvente (VOLESKY, 1990).

Quanto maior a concentração do íon metálico, menor a eficiência de remoção pelo bioadsorvente. Pois quando aumenta a concentração, sem variar a massa de bioadsorvente, os sítios são saturados mais rapidamente (SEKHAR *et al.*, 2003).

A tendência geral é que a remoção de metal aumente com o aumento do pH. Isto não acontece apenas por causa da competição de íon do hidrogênio a baixo pH, mas também por causa da natureza ácida fraca dos sítios ativos do bioadsorvente, cujo desprotonação com pH crescente, favorece a captação de metal (PAGNANELI *et al.*, 2003). Ao contrário quando o pH é baixo, a superfície do bioadsorvente torna-se mais positiva, reduzindo a atração entre a biomassa e o cátion metálico (SAEED *et al.*, 2005).

Sekhar *et al.* (2003) estudaram a remoção de metais em pH variando entre 1 a 7, e obtiveram o maior seqüestro de íons entre valores 4 e 5, sendo que o acúmulo se manteve constante até valores de pH próximos a 7.

Alguns metais microprecipitam em pH próximos a 5 e 6, sendo os ensaios conduzidos em condições de pH inferiores, principalmente quando se estuda a bioadsorção para metais como zinco, cobre e prata (VOLESKY & HOLAN, 1995).

A correlação entre propriedade ácida dos metais e sua captação parece ser até mesmo mais importante que os grupos funcionais específicos, presentes na superfície do adsorvente; em outras palavras, a especiação do metal predomina em relação as características do adsorvente (PAGNANELI *et al.*, 2003). Em geral, a bioadsorção envolve mais do que um grupo funcional dependendo do pH e das características químicas do metal (ECCLES, 1999).

Íons metálicos em água sofrem hidrólise e reações de complexação com alguns ânions que podem influenciar a ligação dos metais à superfícies sólidas (HASHIM, 2004)

A avaliação do efeito do pH na bio sorção pode ser aproximada por diferentes caminhos, principalmente classificados como modelos empíricos e mecânicos. Os modelos empíricos são relações matemáticas simples, caracterizadas por um número limitado de parâmetros ajustáveis, resultando em uma boa descrição do comportamento experimental de um diversificado número de condições operacionais. Modelos mecânicos são, normalmente, equações matemáticas complexas cujo desenvolvimento está baseado em uma caracterização preliminar da biomassa, (para identificar a natureza e concentração de sítios ativos), seguida da hipótese de um conjunto de reações entre os sítios dos adsorventes e metais pesados (SCHIEWER & VOLESKY, 1995; PAGNANELLI *et al.*, 2000).

A bio sorção de metais não é baseada num único mecanismo. Ela consiste de vários mecanismos que quantitativa e qualitativamente diferem de acordo com as espécies utilizadas, a origem da biomassa e o seu processamento. Dentre eles:

- (1) complexação (formação de um complexo a partir da associação de duas espécies);
- (2) coordenação (ligação de um átomo central de um complexo com outros átomos por ligação covalente);
- (3) quelação (complexos formados por um composto orgânico unido ao metal por pelo menos dois sítios);
- (4) troca iônica (intercâmbio de íons formando espécies moleculares);
- (5) adsorção (sorção através da superfície do tecido orgânico);
- (6) precipitação inorgânica (alteração no meio aquoso levando a uma precipitação do despejo).

Pode ser caracterizado como um processo de reação rápida e reversível dos íons metálicos com os grupos poliméricos funcionais da parede celular (VOLESKY, 1990).

A troca iônica é identificada como o principal mecanismo da bio sorção de metais. Esta hipótese foi formulada a partir de estudos que revelaram uma diminuição da bio sorção de cátions metálicos à medida que o pH diminui. Como muitos metais precipitam em $\text{pH} > 5,5$, os metais poderiam se acumular dentro das células e em capilaridades da parede celular por mecanismo combinado de sorção - micro precipitação. Entretanto, experimentos realizados em batelada, sem ajuste de pH, revelaram que a sorção de metais pesados por biomassa tratada com ácido causa decréscimo do pH da solução. A

partir desses resultados confirma-se a hipótese de troca-iônica entre prótons e metais pesados (COSSICH, 2000).

Como a bioadsorção de metais depende muito da especiação do metal em solução, pois os íons livres são geralmente mais facilmente adsorvidos que espécies complexas (que precipitam mais facilmente), o conhecimento das interações metal-ligante é de essencial importância para o estudo da bioadsorção (VOLESKY, 1990).

Existem vários grupos químicos que podem atrair e reter metais na biomassa: grupos cetamido da quitina, polissacarídeos estruturais de fungos, grupo amino e fosfato em ácidos nucleicos, grupo amino, amido, sulfidril e carboxil em proteínas, grupo hidroxil em polissacarídeos. Entretanto, a presença de alguns grupos funcionais não garante sua acessibilidade para a adsorção (VOLESKY & HOLAN, 1995).

Embora células vivas e mortas sejam capazes de acumular metais, pode haver diferenças nos mecanismos envolvidos em cada caso, dependendo da dependência metabólica (GADD, 1990).

Células de microrganismos vivos têm capacidade efetiva de retenção de metais, mas requerem condições especiais como suplemento nutricional para manutenção e crescimento das células (SEKHAR *et al.*, 2003). Além disso, as condições ótimas requeridas para a captação dos metais podem ser tóxicas para as células ativas (CHURCHIL *et al.*, 1995; SHENG *et al.*, 2004).

Após a secagem, as plantas mantêm, mesmo que biologicamente inativas, muitas de suas propriedades químicas. Em se tratando de biomassa morta, a forma de remoção de metais por uma célula ou por seus componentes externos é simplesmente através de sua parede celular. A adsorção físico-química passiva é dependente do grau de afinidade adsorvente-adsorvato, resultando em diferentes tipos de ligação entre as espécies metálicas ou suas formas iônicas em solução e os sítios ativos da parede celular (VOLESKY, 1990).

Células mortas podem melhorar a bioadsorção, proporcionando uma captação rápida e eficiente de elementos metálicos e fazendo com que o bioadsorvente comporte-se como uma resina de troca-iônica, desta forma os metais podem ser desadsorvidos rapidamente e recuperados (SHENG *et al.*, 2004).

A bioadsorção inicia-se com a difusão do íon metálico até a superfície da célula microbológica. Uma vez que o íon metálico tenha se difundido até a superfície da célula, este deverá ligar-se aos sítios sobre a superfície da célula na qual exibem alguma afinidade com o metal. Esta etapa contém um número passivo de etapas de acumulação podendo incluir: adsorção, troca iônica, ligações covalentes, complexação, quelação e

microprecipitação. Os mecanismos de bioadsorção apesar de diferentes, podem ocorrer de forma simultânea. Geralmente a adsorção do íon metálico é rápida, reversível e não é o fator limitante na cinética de bioadsorção. A bioadsorção é frequentemente acompanhada por um lento processo de ligação do íon metálico, a maioria das vezes irreversível. A etapa lenta de captação de metais pode ser devido a vários tipos de mecanismos incluindo ligações covalentes, precipitação na superfície, reações de redução, cristalização sobre a superfície da célula ou, difusão no interior da célula e ligação com as proteínas e outros sítios intracelulares (ÇETINKAYA *et al.*, 1999).

Os processos de bioadsorção ocorrem em três níveis: macrotransporte, microtransporte e a sorção (METCALF & EDDY, 1991). O macrotransporte envolve o movimento do adsorvato da solução para a interface líquido-sólido por difusão. Microtransporte envolve a difusão do adsorvato do macroporo para os sítios nos microporos e submicroporos do adsorvente. A sorção, propriamente dita, é o processo de adesão do soluto no material sorvente. A capacidade de remoção da espécie está vinculada com a área superficial disponível e a cinética do processo com a velocidade de transporte do soluto para a interface.

Os metais pesados não podem ser destruídos biologicamente, mas podem ser transformados pela oxidação ou por complexos orgânicos. Como consequência dessa transformação estes metais podem ficar menos tóxicos; ou se tornarem mais solúveis em água (e então serem removidos por lixiviação); ou menos solúveis em água (para que possam se precipitar mais facilmente e assim se tornarem menos biodisponíveis); ou ainda serem volatilizados (e removidos da área poluída) (GARBISU & ITZIAR, 2001).

A bioadsorção constitui-se uma alternativa técnica e economicamente atrativa, de fácil disponibilidade, baixos custos operacionais, minimização do volume de lodos químicos e/ou biológicos a serem dispostos e alta eficiência e, desintoxicação de efluentes muito diluídos e não requer utilização de nutrientes adicionais durante o processo (CRIST *et al.*, 1990; KRATOCHVIL & VOLESKY, 1998). Entretanto, a bioadsorção não necessariamente substitui metodologias existentes, mas pode atuar como um “sistema de polimento” a processos que não são completamente eficientes.

Estudos de bioadsorção geralmente têm sido aplicados para tratar soluções aquosas sintéticas contendo somente um íon metálico. Mas, o processo de remoção de um metal pode ser afetado pelos efeitos de interação, provenientes da multiplicidade de metais em uma mistura (SAG & KUTSAL, 1995).

Recentemente, estudos têm mostrado que vários bioissorventes são capazes de remover efetivamente metais pesados de efluentes industriais (MADRID *et al.*, 1998; TOBIN & ROUX, 1998; FERRAZ & TEIXEIRA, 1999; DEAN & TOBIN, 1999; LEUNG *et al.*, 2000; SOLISIO *et al.*, 2000; VEIT, 2006). Alguns tipos de biomassa têm um desempenho comparável ou até mesmo superior ao das resinas sintéticas (TOBIN & ROUX, 1998; SOLISIO *et al.*, 2000).

Sendo assim, Volesky (2001) sugere que inicialmente seja feito um completo estudo de sorção de equilíbrio em um sistema monocomponente para o bioissorvente selecionado e gradualmente expandido ao estudo de comportamento multicomponente. É reconhecido que, os efluentes reais raramente apresentam soluções com uma única espécie, e sim, uma diversidade de íons metálicos e outras espécies iônicas, que acabam interferindo no desempenho da bioissorção. As impurezas que podem estar presentes nestas soluções podem ser orgânicas, inorgânicas, dissolvidas, coloidais ou suspensas. Segundo o autor, a escolha dos íons para estudo deve ser realizada sensatamente buscando as condições reais de um processo. Para tanto, é necessário que observe - se entre os fatores, quais os que tendem a influenciar mais significativamente o processo de sorção.

2. 5.1 Mecanismo de bioissorção de metal

Estudos de sorção e dessorção fornecem informações sobre o mecanismo de bioissorção de metal. O conhecimento da interação do metal ao bioissorvente é essencial para a compreensão do processo de bioissorção e serve como uma base para considerações estequiométricas quantitativas, que constituem o princípio para a modelagem matemática do processo (VOLESKY, 2001).

Conforme a localização do metal removido, os mecanismos de remoção podem ser classificados em (VEGLIO *et al.*, 1998):

(1) acumulação extracelular/ precipitação:

O aprisionamento físico de metais precipitados na matriz polimérica e a complexação de espécies solúveis por constituintes carregados dos polímeros são constituídos principalmente de polissacarídeos neutros, contendo também composto como o ácido urônico, hexoaminas e fosfatos, que podem complexar íons metálicos.

Os polissacarídeos excretados diferem para diferentes microrganismos e as condições de crescimento microbiano afetam a composição dos mesmos, alterando assim, a remoção dos metais. Uma vez que os polissacarídeos são produzidos, a remoção de

metais por este mecanismo é provavelmente um fenômeno passivo, não requerendo a participação de organismos vivos (MURALLEDHARAN *et al.*, 1991).

A acumulação extracelular na célula permite sua sobrevivência mesmo na presença de elevadas concentrações de metais tóxicos no ambiente. Em alguns casos, as células podem excretar produtos metabólicos tais como H_2S ou H_2O_2 que podem precipitar os metais como sulfetos ou óxidos, gerando substâncias inofensivas. Esta disposição extracelular pode depender também da produção celular de exopolímeros ácidos (carregado negativamente) capazes de ligar e concentrar cátions metálicos extracelularmente (GHIORSE, 1986).

(2) sorção na superfície da célula: troca iônica, complexação, adsorção física e precipitação:

Em geral, acumulação superficial é o resultado de reações de complexação/troca iônica entre os íons metálicos e os constituintes receptivos carregados da parede celular. Como a biossorção é uma reação físico-química entre íons metálicos, espera-se que biossorção metálica seja fortemente influenciada pelas condições experimentais tal como pH, que afeta a especiação do metal e grupos reativos. Além disso, é possível que os grupos receptivos do biossorvente sejam específicos a certos metais (MURALLEDHARAN *et al.*, 1991).

(3) acumulação intracelular: transporte através da membrana

A retenção de íons metálicos por mecanismos dependentes do metabolismo é geralmente um processo mais lento que a biossorção, embora quantidades maiores de metal possam ser acumuladas em alguns organismos. O transporte de íons metálicos para dentro das células microbianas é inibido por baixas temperaturas, inibidores metabólicos e ausência de uma fonte de energia. As taxas de retenção são influenciadas pelo estado metabólico das células e pela composição do meio externo (GADD, 1990).

Segundo Volesky (2001), devido à complexidade dos biomateriais usados é possível que na interação físico-química entre metal e grupos funcionais da parede celular, pelo menos alguns dos mecanismos atuem simultaneamente, variando as intensidades dependendo do biossorvente e da solução. Estudos mais recentes com biomassa fúngica e de algas, em particular, demonstraram um papel dominante de troca iônica. De fato, as paredes celulares das biomassas são compostas de polissacarídeos, proteínas e lipídios, e oferecem numerosos grupos funcionais metal - ligantes, assim como, carboxilato, hidroxila, sulfato, fosfato e grupos amina (VEGLIO *et al.*, 1998).

Sendo assim, o conhecimento dos mecanismos envolvidos no processo de bio sorção de metal pode levar ao desenvolvimento economicamente atrativo de materiais sorventes.

2. 5.2 Biossorventes

Atualmente, pesquisas têm sido elaboradas para enfatizar as potencialidades dos adsorventes naturais de origem biológica (biossorventes) como materiais alternativos para remoção de poluentes, principalmente íons metálicos, em efluentes. Estes materiais são úteis principalmente devido aos seus reduzidos custos e abundância.

É conhecido há várias décadas a capacidade de alguns microrganismos em acumular metais pesados mais do que outros. Fenômeno este que fez com que vários tipos de biomassa, tais como algas, fungos, e bactérias servissem como base à produção de biossorventes (VOLESKY, 1990).

O conhecimento da estrutura química dos biossorventes é essencial para modelar e prever seus desempenhos em ligar metais em sistemas de purificação de água. A efetividade global de um biossorvente em remover metais depende também da faixa de concentração, pH da solução, cinética da reação, equipamento de sorção e composição do efluente. A identificação dos sítios de ligação em biossorventes eficientes seria útil no processo de seleção de novos tipos de biomassa, bem como na tentativa de processos químicos ou biológicos (FOUREST & VOLESKY, 1996).

Diversos materiais biológicos estão sendo investigados em relação a sua capacidade de bio sorção de metais pesados em soluções aquosas os quais incluem fungos, algas marinhas (HARRIS & RAMELOW, 1990; SCHIEWER & VOLESKY, 1995; MATHEICKAL *et al.*, 1998; VEIT, 2006), bactérias (CHANG *et al.*, 1997; LEUNG *et al.*, 2000), leveduras (VOLESKY & HOLAN, 1995), resíduos industriais (SENTHILKUMAAR *et al.*, 2000), algas de água doce (RUBIO, 2003; BUNLUESIN *et al.*, 2007), resíduos de atividades agrícolas (GHARAIBEH *et al.*, 1998), entre outros.

Os biossorventes, oriundos de plantas aquáticas, apresentam uma alta área superficial, o que permite uma elevada capacidade de acumulação de solutos. Essa alta área superficial é decorrente da necessidade de remover da água seus nutrientes. Após a secagem, as plantas mantêm, mesmo que biologicamente inativas, muitas de suas propriedades químicas (RUBIO, 2003). Além disso, a parede celular da maioria dos biossorventes consiste de lipídios, polissacarídeos e proteínas. Estes biopolímeros contêm

diferentes grupos funcionais, como hidroxila, carboxila, carbonil, fosfato, fenol, etc., grupos que podem formar complexos com metais (LIU *et al.*, 2004).

A remoção de metais pesados de efluentes líquidos ocorre principalmente por troca iônica. No caso das plantas aquáticas, o radical orgânico responsável é o grupo carboxila (R-COO^-). No meio natural, esse sítio encontra-se ocupado por cátions que existem em maior concentração no ambiente, como H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} . Porém, quando em contato com íons como Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+3} , existe uma tendência química de ocorrer a substituição dos metais alcalinos e alcalinos terrosos pelos metais de transição (SCHNEIDER & RUBIO, 1999; SCHNEIDER *et al.*, 2001).

As paredes de bactérias, algas e fungos são eficientes biossorventes metálicos, e em muitos casos a ligação inicial pode ser seguida pela disposição inorgânica de quantidades crescentes de metal. Ligações covalentes e iônicas podem estar envolvidas na biossorção, com constituintes tais como proteínas e polissacarídeos. Em várias espécies, a biossorção pode ser a maior proporção da retenção total. As variações na composição das paredes celulares das células microbianas, que podem ser influenciadas pelas condições de cultura, podem resultar em variações consideráveis na capacidade biossortiva e permitir algum grau de acumulação seletiva (GADD, 1990).

A biossorção de metais por microrganismos vivos não é fácil devido a toxicidade do metal, que geralmente inibe o crescimento microbiano. A separação dos estágios de propagação da biomassa e biossorção do metal é uma solução para este problema, e tem levado ao desenvolvimento de materiais biossorventes inativos. A concentração de metais pode também ser feita utilizando resíduos de biomassa, bem como células imobilizadas (TAVARES *et al.*, 2001).

Entre os vários microrganismos empregados na remoção de metal, em geral, as maiores quantidades de íons metálicos são adsorvidos pela biomassa microbiana morta (em pó ou em grânulos) do que pela biomassa viva (BRADY & TOBIN, 1994). Na prática, o trabalho com biomassa morta oferece vantagens como: (i) conservação dos sítios ativos de biossorção (desde que a secagem seja feita adequadamente); (ii) independência das atividades metabólicas da célula, que para a biomassa viva ao contrário, pode significativamente ser afetada pela presença de íons metálicos (toxicidade do metal); (iii) poder ser armazenada por extensos períodos a temperatura ambiente; (iv) recuperação de metais por métodos não destrutivos relativamente simples permitindo sua regeneração (SAG & KUTSAL, 1995).

Biossorventes provenientes de biomassa morta (inativa) tem a possibilidade de sua reutilização, podendo ser regenerados depois de saturados, pela dessorção do metal com ácidos ou soluções de sais ou incinerados em temperaturas moderadas e depositado em aterros minimizando o volume do efluente.

O estudo da aplicabilidade dos mais variados tipos de adsorventes naturais (resíduos industriais, lodo de esgoto sanitário, plantas aquáticas infestantes e nocivas, dentre outros) torna-se muito interessante, pois visa à utilização de materiais sem valor econômico na remoção de poluentes de ambientes contaminados.

Entretanto, para que o material biossorvente selecionado seja considerado um adsorvente atrativo, do ponto de vista técnico e econômico, competindo com resinas comerciais de troca iônica e carvão ativado, este deve cumprir os seguintes critérios (AL-SHEH & DUVNJAK, 1995):

- (1) eficiente e rápida remoção (biossorção) e liberação (dessorção) de metais;
- (2) baixo custo de produção do material biossorvente e possibilidade de reutilização;
- (3) tamanho da partícula, forma e propriedades mecânicas (boa resistência mecânica combinada a baixa resistência à transferência de massa para as espécies em solução) adequadas para uso em configurações de sistemas de fluxo contínuo, mistura completa, de leito fluidizado e empacotado;
- (4) separação eficiente, rápida e barata do biossorvente da solução, e;
- (5) alta seletividade de adsorção e dessorção de metal.

Portanto, na aplicação dos materiais biossorventes em processos de biossorção em grande escala é necessário avaliar a capacidade máxima de sorção, cinéticas de sorção, recuperação do metal, regeneração e reutilização do biossorvente, além do estado físico do biossorvente quanto a dureza, porosidade, tamanho de partícula, densidade e resistência a variações dos parâmetros da solução, assim como temperatura, pH, quantidade de solvente, etc (VOLESKY, 1990).

A biomassa pode ser regenerada por uso de um eluente apropriado, viabilizando a recuperação e reutilização do metal pesado no processo, além de possibilitar a reutilização da biomassa em novos ciclos de sorção/dessorção.

2.5.3 Afinidade dos íons metálicos

O pH afeta o estado iônico e conseqüentemente a disponibilidade de ligação nos sítios. O efeito mais importante do pH é a mudança que ocorre nos sítios ativos, que na biossorção são normalmente de natureza ácida. Diminuindo o pH conduz a protonação, diminuindo as cargas negativas e conseqüentemente a ligação com cátions. Por outro lado, um aumento em pH aumenta a disponibilidade de cargas negativas de sítios livres por atração eletrostática de cátions, resultando assim em um aumento da capacidade ligação com cátions (SCHIEWER & VOLESKY, 1995).

Diferenças na afinidade entre elementos e suas espécies iônicas pode existir pela variação de ligantes encontrados nos sistemas biológicos (GUPTA *et al.*, 2000).

Pagnanelli *et al.* (2003), a partir de dados obtidos em experimentos utilizando *Sphaerotilus natans* observaram o efeito positivo do aumento do pH na remoção de poluentes e também as séries de afinidade da biomassa (Pb>Cu>Zn>Cd) refletindo as propriedades hidrolíticas dos metais.

Saeed *et al.* (2005), obtiveram boa eficiência na remoção de íons metálicos de soluções aquosas utilizando a biomassa *Cicer arietinum*, com ordem de seletividade de Pb>Cd>Zn>Cu>Ni. A quantidade máxima adsorvida de metais pesados ($q_{\max}$) foi de respectivamente 49,97; 39,99; 33,81; 25,73 e 19,56 mg g^{-1} da biomassa, adsorção máxima em pH 5.

Mohapatra & Gupta (2005), utilizando como biossorvente *O. angustissima* observaram que capacidade de sorção monocomponente diminuem nesta ordem: Zn(II)>Co(II)>Cu(II); enquanto a afinidade para os metais mostrou uma tendência inversa Cu(II)>Co(II)>Zn(II).

Mattuschka & Straube (1993) utilizaram um resíduo de biomassa da indústria farmacêutica, *Streptomyces noursei*, para a biossorção de metais. Os resultados obtidos levaram à seguinte ordem de capacidade de biossorção de metais: Cu>>Zn>Cd.

Ko *et al.* (2004), utilizando carvão de ossos para remoção de metais pesados e ajustando pH em 5 obtiveram os seguintes valores dos parâmetros $q_{\max}$ e b ajustados pelo modelo de Langmuir para os íons Cd (II), Cu (II), Zn (II): 0,477 e 158; 0,709 e 69,2 e 0,505 mmole g^{-1} e 62,2 $\text{dm}^3 \text{mmole}^{-1}$.

A seletividade dos íons metálicos pelo carvão de ossos foi a seguinte: $\text{Cu}^{+2}>\text{Cd}^{+2}>\text{Zn}^{+2}$. A ordem do raio iônico hidratado é: $\text{Zn}^{+2}(4,30\text{\AA})>\text{Cd}^{+2}(4,26\text{\AA})>\text{Cu}^{+2}(4,19\text{\AA})$.

Quanto menor o raio iônico e maior a valência, mais perto da superfície e mais forte é a adsorção do íon.

Outros autores como Sanchez *et al.* (1999), Benguella & Benaissa (2002) obtiveram resultados semelhantes, onde os bioissorventes utilizados também tiveram preferência pelos íons Cu (II) quando comparado ao Zn (II).

A alta afinidade pelo cobre tem sido atribuída pela natureza paramagnética, número de coordenação, eletronegatividade, e índice covalente. Os íons paramagnéticos têm maior tendência de serem atraídos para o campo magnético originado possivelmente pelo sorvente (CHONG & VOLESKY, 1996), enquanto o Zn (II) é ligeiramente repelido através do campo magnético. Zn (II) tem elevado número de coordenação (4) quando comparado ao Cu (II) (2,4). Sendo assim o Cu (II) requer menor número de elétrons (somente dois) para formar complexos estáveis no bioissorvente. Mais adiante aumento na eletronegatividade dos átomos facilita a sorção pelo bioissorvente (MOHAPATRA & GUPTA, 2005).

2.6 Tratamento dos dados de equilíbrio

O estudo do equilíbrio de adsorção, que não corresponde à transferência de massa entre as fases, é usado para determinar a distribuição do adsorvato entre o seio da fase fluida e a fase adsorvida na superfície do sólido adsorvente. A distribuição de equilíbrio é geralmente medida a temperatura constante e é referida como isoterma de equilíbrio (HINES & MADDIX, 1985). O estudo do equilíbrio de adsorção dá informação sobre a capacidade do adsorvente ou quantidade requerida para remover uma unidade de massa do poluente sob as condições do sistema (AKSU & GÖNEN, 2003).

A capacidade de adsorção teórica de um adsorvente em relação a um soluto é determinada pelas isotermas de adsorção, que são representadas por equações matemáticas utilizadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos a temperatura constante. Uma isoterma de adsorção representa a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (ALLEONI *et al.*, 1998). A capacidade de adsorção pode ser expressa em diferentes unidades dependendo do propósito: por exemplo, miligramas do metal sorvido por grama de material sorvente seco (base para o processo de engenharia – cálculo de balanço de massa), ou mmol g^{-1} ou mequiv g^{-1} , quando são

considerados a estequiometria e/ou mecanismo de remoção (KRATOCHVIL & VOLESKY, 1998).

A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema sorbato/adsorvente. A informação daí retirada é importante na estimativa da quantidade total de adsorvente necessária para certo processo e conseqüentemente no dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados em tal processo adsorativo (KANEKO, 1994).

Na maioria dos processos de adsorção as isotermas são favoráveis e, portanto, a dessorção é desfavorável (RUTHVEN, 1984).

O procedimento experimental para obter a isoterma é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. Após a filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (**c**, em massa de adsorvato por volume do fluido) e a quantidade de material adsorvido (**q**, em massa de adsorvato/massa adsorvente).

Vários modelos matemáticos têm sido propostos para descrever o equilíbrio em um processo de adsorção.

2.6.1 Tipos de isotermas de adsorção

As isotermas podem se apresentar de várias formas. Na Figura 2 estão representadas as formas mais comuns de isotermas. A isoterma de forma **côncava** indica comportamento não favorável à remoção do composto estudado. São desfavoráveis, pois altas concentrações de fluido são necessárias para baixas concentrações de adsorvato no sólido. Isotermas deste tipo são raras, mas seu estudo torna-se importante na compreensão dos processos de dessorção. As **lineares** passam pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, já as isotermas **convexas** são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. Quando estas são muito favoráveis, onde a quantidade adsorvida é independente da concentração são consideradas **irreversíveis** (MCCABE *et al.*, 2001).

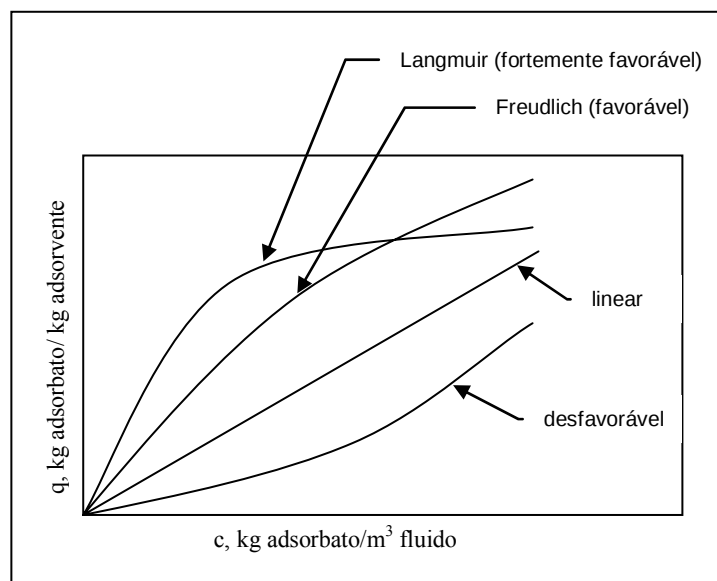


Figura 2 – Tipos de isoterma de adsorção

Na adsorção, o pH, a temperatura e principalmente o tipo de porosidade do sólido adsorvente, são parâmetros que influenciam significativamente na forma da isoterma.

Muitas equações foram desenvolvidas para interpretar e prever as isoterma. Entre as isoterma mais utilizadas na modelagem da adsorção (Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles, Tóth e Brunauer, Emmett, Teller (BET)). Os modelos mais usados para representar o equilíbrio nos processos de sorção são as isoterma de Langmuir e Freundlich. (BARROS, 2003).

2.6.2 Isoterma de troca iônica

As isoterma de troca iônica diferentemente das isoterma de adsorção levam em conta a interferência dos íons liberados pelo bioissorvente na fase fluida durante o processo de remoção dos íons metálicos da mesma.

Nas isoterma de troca iônica, os íons presentes na solução devem satisfazer as relações de equilíbrio e a equação da eletroneutralidade. A equação de eletroneutralidade é obtida através de um balanço nas cargas dos íons envolvidos na troca iônica e garante que a carga do adsorvente sempre permanece constante. Portanto, neste tipo de isoterma deve-se determinar a concentração dos íons liberados e adsorvidos pelo bioissorvente. A principal dificuldade no emprego de isoterma de troca iônica em bioissorventes *in natura*, está na dificuldade em identificar e determinar todas as espécies químicas liberadas pelo bioissorvente e suas respectivas concentrações, pois cada íon metálico originalmente presente nos sítios do material adsorvente apresenta um tipo de afinidade. Uma maneira de

tentar contornar este problema é tratar a biomassa original com soluções concentradas contendo uma única espécie iônica. Desta forma, pode-se obter um bioissorvente cujos sítios são ocupados por apenas uma espécie iônica. Existem algumas restrições no emprego desta técnica, uma vez que geralmente o emprego de tratamentos químicos pode causar perda da capacidade de adsorção e de massa do bioissorvente, pois soluções concentradas geralmente atacam o bioissorvente (SILVA, 2001).

2.6.3 Isotermas de bioissorção

Apesar da identificação da troca iônica como sendo o principal mecanismo de remoção de íons pelos bioissorventes, o tratamento geralmente utilizado para representar dos dados de equilíbrio é na forma de isotermas de adsorção, que tem representado apropriadamente o equilíbrio destes sistemas. Nas isotermas de adsorção a relação de equilíbrio é estabelecida apenas entre as espécies químicas originalmente presentes na fase fluida, portanto, as espécies químicas liberadas pelo bioissorvente não influenciam a concentração dos compostos adsorvidos.

O processo de adsorção é considerado em equilíbrio quando não ocorre variação na concentração das espécies em solução com relação ao tempo de contato.

A avaliação do desempenho da captação de um bioissorvente normalmente é feita por meio da análise de isotermas, obtidas pelo estudo do equilíbrio da sorção dos íons em ensaios em batelada. As isotermas de Langmuir e Freundlich são as mais utilizadas para representar a sorção individual de íons metálicos.

Assim como na adsorção, no caso da bioissorção, a biomassa, o pH e a temperatura são parâmetros que influenciam significativamente na forma da isoterma.

2.6.4 Principais isotermas utilizadas na bioissorção

O modelo em monocamada de Langmuir e o modelo de Freundlich, particularmente para a bioissorção, são os mais utilizados e que representam apropriadamente os dados de equilíbrio.

2.6.4.1 Isoterma de Langmuir

Apresenta forma convexa e é considerada fortemente favorável (PERRY & CHILTON, 1980).

Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção. A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza às aquelas que envolvem combinação química. Considera-se implicitamente que:

- (1) o sistema é ideal;
- (2) as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;
- (3) cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, espécie adsorvida;
- (4) a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras espécies adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

A expressão do modelo de Langmuir para sistema monocomponente pode ser representada pela equação 04:

$$q_j^* = \frac{q_m b_j C_j^*}{1 + b_j C_j^*} \quad 04$$

em que:

q_j^* é a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de biomassa em equilíbrio, (mequiv g^{-1});

C_j^* é a concentração de metal em solução não adsorvido em equilíbrio (mequiv L^{-1});

q_m é a capacidade máxima de sorção do metal por unidade de massa de biomassa para formar uma monocamada completa na superfície ($q = q_m$), (mequiv g^{-1});

b_j é a razão entre a constante cinética de adsorção e a constante cinética de dessorção, (Lmequiv $^{-1}$).

Os dois parâmetros b_j e q_m são constantes da isoterma de Langmuir e apresentam significado físico. O parâmetro b_j representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção, em altos valores (b_j) indicam forte afinidade do íon pelos sítios do material bioissorvente, e o parâmetro q_m representa o número total de sítios disponíveis no material bioissorvente, ou seja, indica a completa saturação da superfície do sorvente (cobertura da monocamada). Desta forma, ambos os parâmetros refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da bioissorção.

Observa-se que este modelo é bastante teórico. A isoterma falha em muitos aspectos, e essa falha deve-se à heterogeneidade da superfície. Na adsorção química, em muitos casos, tipos diferentes de sítios ativos têm diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto. Em outros casos, a adsorção ocorre apenas em sítios puramente específicos, sendo o restante do material diferente.

Quando o modelo de Langmuir não se ajusta aos dados experimentais, considera-se geralmente que a adsorção ocorreu em multicamadas. Entretanto, esta não conformidade pode também indicar que a adsorção pode estar envolvendo mais de um tipo de ligação (iônica e covalente) (COSSICH, 2000).

2.6.4.2 Isoterma de Freundlich

Apresenta forma convexa e é considerada favorável. Como é empírica sempre aproxima dados para muitos sistemas de adsorção física. É particularmente empregada para líquidos (GEANKOPLIS, 2003).

Originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por Appel em 1973, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato (RUPP, 1996).

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas, e não prevê a saturação da superfície baseada no processo de adsorção. Assim, o modelo permite a existência de uma cobertura superficial infinita. Ela corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes. Além disso, o modelo de Freundlich não se torna linear em baixas concentrações, mas permanece côncavo ao eixo da concentração. Este modelo pode ser representado matematicamente por:

$$q_j^* = a(C_j^*)^n \quad 05$$

em que:

a = constante adimensional relacionada à capacidade de adsorção;

n = constante adimensional relacionada à intensidade de adsorção;

C_j^* = concentração de metal em solução não adsorvido em equilíbrio, (mequivL⁻¹);

q_j^* = quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de biomassa em equilíbrio (mequivg⁻¹).

No entanto, maiores valores de **a** indicam que o adsorvente utilizado apresenta maior potencial para a captação do adsorvato encontrado em solução.

Os resultados do modelo de Freundlich não podem ser extrapolados, por se tratar de um modelo empírico e ajustar os dados apenas em faixas limitadas. Nenhuma conclusão preditiva pode ser feita para sistemas que operem sob diferentes condições, uma vez que os modelos (Langmuir e Freundlich) não incorporam os efeitos de qualquer outro fator ambiental externo (VOLESKY & HOLAN, 1995).

2.7 Balanço de massa para adsorção em batelada

A adsorção em batelada é frequentemente usada para adsorver soluto de soluções aquosas quando as quantidades tratadas são pequenas, como nas indústrias farmacêuticas. Em muitos processos faz - se necessário uma relação de equilíbrio como a isoterma de Freundlich ou de Langmuir e um balanço de massa. O balanço de massa para o adsorvato está representado pela equação 06:

$$q_F M + c_F S = qM + cS \quad 06$$

em que:

c_F é a concentração inicial de soluto na alimentação (meqL^{-1});

c é a concentração final de equilíbrio (meqL^{-1});

q_F é a concentração inicial do soluto adsorvido no sólido (gL^{-1});

q é a concentração final de equilíbrio do soluto adsorvido no sólido (gL^{-1});

M é a quantidade de adsorvente (g);

S é o volume de solução alimentado (L).

Essa relação de equilíbrio entre balanço de massa e isoterma está demonstrada na Figura 3:

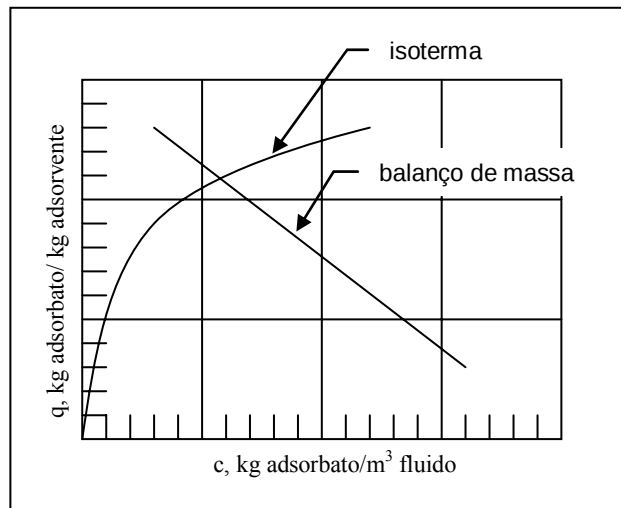


Figura 3 – Isoterma de equilíbrio e balanço de massa

Quando é plotado q em função de c , o resultado é uma reta. Se a isoterma de equilíbrio é plotada sobre o mesmo gráfico, a intersecção de ambas as linhas fornece os valores finais de equilíbrio q_{eq} e c_{eq} .

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Preparo da biomassa

Neste trabalho a biomassa utilizada foi a macrófita aquática *E. densa*, coletada em tanques de peixes, localizados no Centro de Pesquisas Avançadas em Aqüicultura (CPAA), na cidade de Toledo/PR.

Na preparação da biomassa seca, apresentada na Figura 4, após a coleta para remover as impurezas, a macrófita foi lavada em água corrente (oriunda de poço artesiano), e posteriormente enxaguada sucessivas vezes com água destilada. Em seguida, uma parte foi seca a temperatura ambiente (aproximadamente 30°C), e outra parte foi seca a 50°C (tratamento térmico – estufa). As macrófitas foram trituradas inteiras - não foi realizada nenhuma separação de raiz, caule e folha. Acondicionadas em sacos plásticos devidamente identificados.

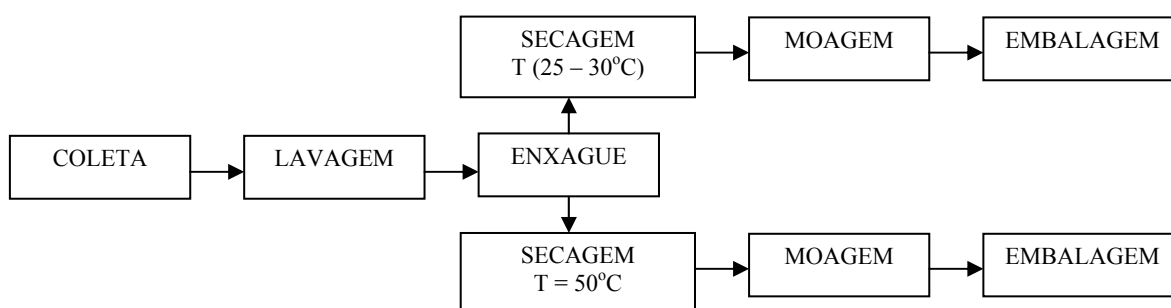


Figura 4 - Procedimento de preparação da biomassa

3.1.2 Soluções sintéticas dos íons metálicos

Para a realização dos experimentos em batelada foram preparadas soluções de cádmio, cobre e zinco (dissolução em água deionizada) a partir dos sais cloreto de cádmio ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), cloreto de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de zinco puro (ZnCl_2). As concentrações iniciais de cádmio, cobre e zinco em solução foram expressas em termos de mequiv L^{-1} .

3.2 Métodos

3.2.1 Teste de precipitação dos sais de cádmio, cobre e zinco

A finalidade da realização dos ensaios de precipitação foi determinar o pH em que os íons metálicos cádmio (II), cobre (II) e zinco (II) apresentam precipitação significativa, fenômeno este, que pode interferir na avaliação do processo de bioabsorção.

O teste foi realizado em duplicata para cada íon metálico separadamente, nas concentrações de 6,23; 3,34 e 4,35 mequiv L⁻¹ para o Cd (II), Cu (II) e Zn (II), respectivamente.

Os ensaios de precipitação para estes íons consistiram em oito béqueres, para cada metal, com 50 mL da respectiva solução metálica com ajuste do pH na faixa de 3,0 a 8,0 empregando-se hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl). As soluções foram mantidas em repouso, durante 48 horas, a temperatura ambiente (± 25 °C) para que ocorresse a decantação do metal precipitado. Posteriormente, estas amostras foram filtradas empregando-se membrana com tamanho de poros de 0,45 μ m, diluídas e analisadas em relação à concentração de cádmio, cobre e zinco por meio de medidas espectrofotométricas de absorção atômica. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de absorção atômica com chama de ar/acetileno oxidante, modelo AA 932–GBC. Para a leitura foram empregados padrões cobre Merck nas concentrações 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 4,0 mg L⁻¹, padrões cádmio e zinco Merck nas concentrações 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 mg L⁻¹ preparados em solução aquosa.

3.2.2 Teste para verificação do efeito da temperatura de secagem na preparação do biossorvente

Para verificar o efeito da temperatura de secagem na preparação da biomassa, foram colocados 0,25 g de biossorvente, *E. densa* seca em estufa à temperatura de 50°C (base seca), em contato com 50 mL de solução em frasco erlenmeyer de 125 mL, nas concentrações de 4,53; 4,16 e 4,15 mequiv L⁻¹ dos sais de cádmio, cobre e zinco, respectivamente, os quais foram mantidos em temperatura controlada de 30°C, sob agitação constante em shaker (agitador orbital), num período de doze horas, sem correção de pH. O teste foi realizado em duplicata. Após o término, as soluções foram filtradas em membrana com tamanho dos poros de 0,45 μ m, diluídas e analisadas em relação à

concentração dos íons originalmente presentes na solução inicial; al (cádmio, cobre ou zinco) em espectrofotômetro de absorção atômica (AA 932 – GBC).

O mesmo procedimento foi realizado com 0,25 g da biomassa *E. densa* *in natura* seca a temperatura ambiente (aproximadamente 30°C), a fim de verificar a influência da temperatura de secagem da biomassa nos resultados da bioabsorção dos íons metálicos.

3.2.3 Seleção da temperatura ótima para bioabsorção individual dos íons metálicos

Para selecionar a temperatura ótima de bioabsorção dos íons cádmio, cobre e zinco foram colocados 0,25 g de bioabsorvente, *E. densa* seca a temperatura de 30°C (base seca), em contato com 50 mL de solução em uma série de frascos erlenmeyer de 125 mL, nas concentrações de 6,625; 4,53; 6,88 e 7,19 mequiv L⁻¹ para o cádmio, de 3,39; 4,16; 4,66 e 3,76 mequiv L⁻¹ para o cobre e de 4,76; 4,15; 3,57 e 4,06 mequiv L⁻¹ para o zinco nas temperaturas de 25, 30, 35 e 45°C, respectivamente, sob agitação constante em shaker, num período de doze horas, sem correção de pH. Após o término, as soluções foram filtradas em membrana com tamanho dos poros de 0,45 µm, diluídas e analisadas em relação à concentração dos íons originalmente presentes na solução inicial, em espectrofotômetro de absorção atômica (AA 932 – GBC).

3.2.4 Verificação da influência do tamanho das partículas do bioabsorvente na remoção de íons metálicos

Para verificar o efeito do tamanho das partículas do bioabsorvente na remoção dos íons metálicos Cd (II), Cu (II) e Zn (II) foram peneiradas partículas com 0,589; 0,295; 0,147 mm e então separadas para serem utilizadas no experimento. Foram colocados 0,25 g de bioabsorvente, *E. densa* seca à temperatura ambiente, nos três diferentes tamanhos peneirados, além da mistura destes três tamanhos, separadamente, em contato com 50 mL de solução em frasco erlenmeyer de 125 mL, nas concentrações de 4,25; 3,35 e 3,77 mequiv L⁻¹ dos íons cádmio, cobre e zinco, os quais foram mantidos em temperatura controlada de 30°C, sob agitação constante em shaker, num período de quarenta e oito horas, sem correção de pH. O teste foi realizado em triplicata. Após o término, as soluções foram filtradas em membrana com tamanho dos poros de 0,45 µm, diluídas e analisadas em relação à concentração dos íons originalmente presentes na solução inicial (cádmio, cobre ou zinco) em espectrofotômetro de absorção atômica (AA 932 – GBC).

3.2.5 Verificação do mecanismo troca iônica

Para identificação da troca iônica como sendo mecanismo de remoção dos íons, monocomponentes, Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela macrófita aquática *E. densa*, foram colocados 0,25 g de bioissorvente, em contato com 50 mL de solução metálica em frasco erlenmeyer de 125 mL, os quais foram mantidos em temperatura controlada de 30°C, sob agitação constante em shaker (agitador orbital), num período de vinte e quatro horas, sem correção de pH. O teste foi realizado em duplicata. Após o término, as soluções foram filtradas em membrana com tamanho dos poros de 0,45 µm, diluídas e analisadas em relação à concentração dos íons originalmente presentes na solução inicial (sódio, potássio e cálcio) em fotômetro de chama, modelo DM-61, marca Digimed.

3.2.6 Bioissorção

Com o objetivo de avaliar a capacidade de remoção dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela *E. densa* e avaliar a cinética e os dados de equilíbrio do metal - bioissorvente foram realizados os experimentos descritos a seguir:

3.2.6.1 Teste cinético para sistemas monocomponentes dos íons cádmio(II), cobre(II) e zinco(II)

A avaliação da cinética de bioissorção dos íons cádmio, cobre e zinco, pela biomassa da macrófita *E. densa* foi realizada em erlenmeyer de 125 mL, contendo 50 mL da solução sintética em estudo e 0,25 g de biomassa (base seca). O teste cinético foi realizado na concentração de 6,38, 4,27 e 3,78 mequiv L⁻¹, respectivamente os íons metálicos cádmio, cobre e zinco. O teste foi realizado em temperatura controlada de 30°C, sob agitação constante em “shaker” e sem ajuste de pH.

O mesmo procedimento foi realizado na concentração de 3,55, 4,35 e 4,176 mequiv L⁻¹ para os íons metálicos cádmio, cobre e zinco, respectivamente, ajustando o pH em 5. Foram utilizadas soluções de NaOH e HCl para o ajuste de pH das soluções, que foi realizado após os 15 minutos iniciais, após 1 hora e a cada seis horas até completar as 48 horas e a cada 12 horas até o quinto dia.

Em intervalos de tempo pré-determinados foram retiradas amostras, as quais foram filtradas com membrana (0,45 µm), diluídas e analisadas em relação à concentração dos

íons originalmente presentes na solução inicial em espectrofotômetro de absorção atômica. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

As análises da cinética da bio sorção informam as expressões da taxa de variação de captação do íon metálico pela biomassa no tempo. Os dados cinéticos auxiliam na identificação do mecanismo da bio sorção e são indispensáveis para o projeto de reatores de uma planta de tratamento. Os modelos cinéticos mais usados são o de pseudo-primeira ordem e o de pseudosegunda ordem (HO & MCKAY, 1998). A forma linear do modelo do pseudo-primeira ordem foi descrito por Lagergren como mostra a Equação 7:

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) t \quad 07$$

Sendo:

K_1 a constante de velocidade (min^{-1})

q_{eq} a quantidade de metal sorvido no equilíbrio (mequiv g^{-1})

q_t a quantidade de metal sorvido no tempo t (mequiv g^{-1})

Pode-se aplicar também o modelo linear de pseudo-segunda ordem, conforme a Equação 8:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad 08$$

Em que:

K_2 é a constante de velocidade ($\text{g mequiv}^{-1} \text{min}^{-1}$)

3.2.6.2 Estudo de equilíbrio na sorção monocomponente dos íons cádmio (II), cobre (II) e zinco (II)

Para realizar o estudo de equilíbrio da sorção monocomponente dos íons cádmio (II), cobre (II) e zinco (II), pela biomassa de macrófita *E. densa* foram realizadas as seguintes etapas. Em uma série de frascos erlenmeyer de 125 mL foram colocados em contato 0,02 a 0,55 g de biomassa (base seca) e 50 mL de solução metálica. Os frascos foram mantidos sob agitação constante em “shaker”, temperatura controlada de 30°C e sem ajuste de pH da solução. O tempo de duração dos ensaios de equilíbrio foi de 48 horas.

Ao final de cada ensaio, a fase líquida foi separada do bio sorvente por meio de filtração em membrana (0,45 μm). As concentrações iniciais e de equilíbrio de cada íon metálico foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica (AA 932 –

GBC). Todos os ensaios foram realizados em duplicata. A concentração de equilíbrio (q_{eq}) de cada íon metálico no bioissorvente foi calculada utilizando a Equação 09:

$$q_{eq} = \frac{V(C_0 - C)}{m_s} \quad 09$$

Sendo, C_0 a concentração inicial do íon metálico na solução, C a concentração de equilíbrio do íon na solução, V o volume da solução no erlenmeyer e m_s a massa do bioissorvente (base seca).

3.2.6.3 Avaliação do efeito do pH na bioissorção monocomponente dos íons cádmio (II), cobre (II) e zinco (II) pela *Egeria densa*

Para realizar o estudo de equilíbrio da sorção monocomponente dos íons cádmio (II), cobre (II) e zinco (II), pela biomassa de macrófita *E. densa* foram realizados experimentos com diferentes massas do bioissorvente na faixa de 0,02 a 0,55 g e em diferentes condições de pH (4, 5 e 6).

Em uma série de frascos erlenmeyer de 125 mL foram colocados em contato 0,02 a 0,55 g de biomassa (base seca) e 50 mL de solução de cada íon metálico. Os frascos foram mantidos sob agitação constante em “shaker”, temperatura controlada de 30°C por 48 horas. Foram utilizadas soluções de NaOH e HCl para o ajuste de pH das soluções, que foi realizado após os 15 minutos iniciais, após 1 hora e a cada seis horas até completar as 48 horas. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Ao final de cada ensaio, a fase líquida foi separada do bioissorvente por meio de filtração em membrana (0,45 μ m). As concentrações iniciais e de equilíbrio de cada íon metálico foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica. A concentração de equilíbrio (q_{eq}) de cada íon metálico no bioissorvente foi calculada utilizando a Equação 09. No estudo dos dados de equilíbrio foram utilizados os modelos de Langmuir (Equação 04) e Freundlich (Equação 05) vistos na literatura.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Teste de precipitação para íons metálicos

O teste de precipitação foi realizado para determinar o valor do pH em que se inicia o processo de precipitação dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II), fenômeno que dificulta a quantificação da bioabsorção dos íons.

Os resultados obtidos no teste de precipitação dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) em solução aquosa nos valores de pH entre 3,0 a 8,0 são apresentados na Figura 5.

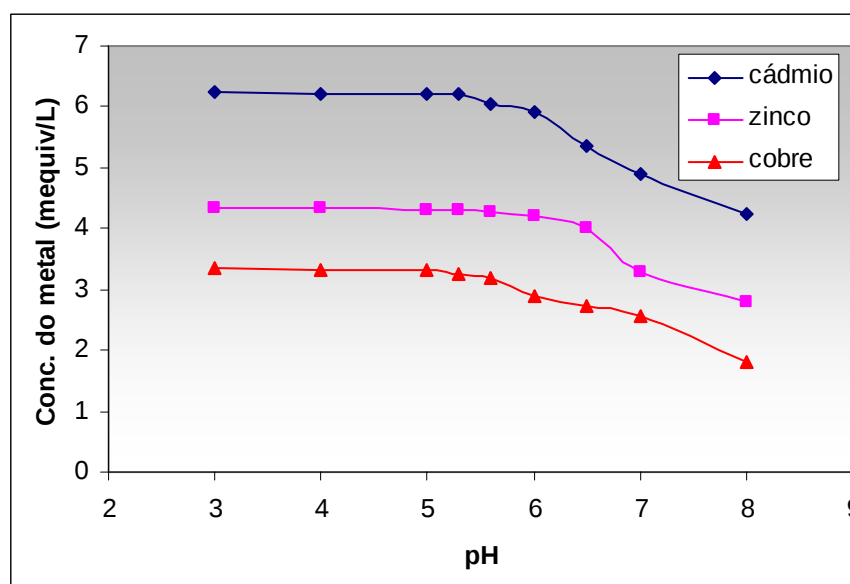


Figura 5 – Concentração dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) em função do pH

Pela Figura 5 verifica-se a precipitação do cobre e do cádmio a partir do pH 5,0. Entretanto, para o íon zinco a precipitação iniciou-se próximo de pH 6,0, tornando-se acentuada em pH 6,5 onde os valores das concentrações decaíram significativamente em relação às concentrações iniciais.

Assim, segundo os resultados obtidos, para a realização de ensaios de bioabsorção sugere-se utilizar valores de pH não superiores a 5,0 para o cobre, cádmio e zinco evitando erros de quantificação quanto à remoção de metal pela biomassa utilizada.

Confirmando o trabalho de Volesky & Holan (1995), o qual afirma que alguns metais microprecipitam em pH a 5 e 6, sendo os ensaios conduzidos em condições de pH inferiores, principalmente quando se estuda a bioabsorção para metais como zinco, cobre e prata.

Segundo Schiwer e Volesky (1995), soluções que apresentam valores muito altos de pH podem levar a: danificação da estrutura do material bioissorvente, e; mudança da especiação do íon metálico em solução, resultando em uma diminuição da solubilidade dos complexos metálicos, causando então a precipitação destes complexos formados.

A bioissorção é fortemente afetada pela concentração do íon hidrogênio, o aumento do pH geralmente causa um aumento na remoção do metal específico devido a competição iônica por sítios ativos (SCHIEWER & VOLESKY, 1995).

O pH da solução é um dos parâmetros mais importantes na bioissorção de íons metálicos. Se o pH da solução metálica for menor que 3, fortemente ácido, a remoção do íon metálico pode ser inibida como resultado da competição com o hidrogênio nos sítios, com uma preponderância de íons de hidrogênio (CRUZ *et al.*, 2004).

O pH afeta a especiação do íon metálico na solução, ocorrendo um decréscimo de solubilidade dos complexos metálicos com o aumento de pH. Valores de pH que promovem a precipitação dos complexos metálicos devem ser evitados durante experimentos de sorção, uma vez que a distinção entre sorção e precipitação na remoção metálica seria difícil (SCHIEWER & VOLESKY, 1995).

Segundo Young (1993) em geral, temos:

- para pH ácido: adsorção
- para valores de pH perto da neutralidade: a retenção dos metais pesados dependerá dos tipos de metais pesados presentes
- para condições básicas: co-precipitação e os metais precipitam-se como carbonatos ou outros sais, dependendo dos ligantes presentes.

4.2 Teste para verificação do efeito da temperatura de secagem na preparação do bioissorvente

Para verificar o efeito da temperatura de secagem da biomassa *E. densa*, na bioissorção, obteve-se os resultados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Efeito da temperatura de secagem na remoção de íons metálicos

Temperatura (°C)	Cd		Cu		Zn	
	$C_{\text{inicial}} = 4,53 \text{ mequivL}^{-1}$		$C_{\text{inicial}} = 4,16 \text{ mequivL}^{-1}$		$C_{\text{inicial}} = 4,15 \text{ mequivL}^{-1}$	
	C_{final} (mequiv/L)	% remoção	C_{final} (mequiv/L)	% remoção	C_{final} (mequiv/L)	% remoção
30	1,43	68,43	1,555	62,62	0,925	77,71
50	1,43	68,43	2,69	35,34	1,695	59,16

Verifica-se que para os metais cobre e zinco a remoção foi significativamente maior na temperatura de secagem da biomassa *E. densa* 30°C, enquanto para o cádmio constata-se que a temperatura de secagem não interfere na remoção do metal.

Provavelmente à temperatura de secagem de 50°C pode ter ocasionado modificação nas estruturas do bioissorvente.

Assim, os demais testes deste trabalho foram realizados com o bioissorvente seco a temperatura ambiente (25 – 30°C), gerando inclusive redução de custo, uma vez que não há a necessidade de utilização de energia na etapa de secagem.

4.3 Seleção da temperatura ótima para bioissorção individual dos íons metálicos

Os resultados obtidos na seleção da temperatura para bioissorção estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Seleção da temperatura ótima para bioissorção

Metal	T bioissorção - banho (°C)	% remoção
Cádmio	25	58,1
	30	70,9
	35	59,5
	45	58,8
Cobre	25	57,7
	30	61
	35	68,2
	45	58,8
Zinco	25	82,6
	30	85,5
	35	75,3
	45	74,1

Analisando os dados obtidos neste teste, verifica-se que a temperatura de bioissorção utilizada para os demais testes foi 30°C, pois a remoção do cádmio e do zinco foram maiores nesta temperatura.

4.4 Verificação da influência do tamanho das partículas do bioissorvente na remoção de íons metálicos

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos no teste de avaliação do tamanho das partículas do bioissorvente na remoção de íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II).

Tabela 5 - Influência do tamanho das partículas do bioissorvente na remoção de íons metálicos

Tamanho das partículas (mm)	Cd		Cu		Zn	
	$C_{\text{inicial}} = 4,25 \text{ mequiv L}^{-1}$		$C_{\text{inicial}} = 3,35 \text{ mequiv L}^{-1}$		$C_{\text{inicial}} = 3,77 \text{ mequiv L}^{-1}$	
	C_{final} (mequiv/L)	% remoção	C_{final} (mequiv/L)	% remoção	C_{final} (mequiv/L)	% remoção
0,589	0,55	87,06	1,0	70,15	0,38	89,92
0,295	0,67	84,24	0,792	76,36	0,45	88,06
0,147	0,92	78,35	0,72	78,5	0,518	86,26
Mistura	0,63	85,18	0,935	72,09	0,369	90,21

A partir dos resultados obtidos verifica-se que para os íons Cd (II) e Zn (II) houve uma pequena redução na porcentagem de remoção, enquanto para o Cu (II) houve um ligeiro aumento na remoção, em relação ao tamanho das partículas.

No entanto, houve uma pequena diferença nas porcentagens de remoção destas em relação à mistura. Diferença esta que pode ser desprezada.

Constata-se, então, que não há resistência a transferência de massa no experimento.

Portanto, pela facilidade, eficiência e viabilidade numa futura aplicação industrial, os experimentos foram realizados utilizando a biomassa sem ser peneirada (mistura).

4.5 Verificação do mecanismo de troca iônica

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos no teste de identificação do mecanismo de troca iônica na remoção de íons metálicos cádmio, cobre e zinco.

Tabela 6 – Identificação do mecanismo de troca iônica

Íons metálicos	Sódio (Na)		Potássio (K)		Cálcio (Ca)	
	C_i	C_f	C_i	C_f	C_i	C_f
	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)
Cd	1,05	27,6	ND	89,8	ND	95
Cu	1,3	29,1	2,3	94,8	0,1	6,1
Zn	2,3	29,5	1,0	94,8	ND	7,2

ND – não detectado pelo equipamento

Troca iônica foi denotada como um dos mecanismos de bioissorção devido a presença de cátions que apareceram na solução após a bioissorção e foram transferidas da biomassa.

4.6 Teste cinético para sistemas monocomponentes dos íons cádmio (II), cobre (II) e zinco (II)

Foram realizados dois experimentos, em duplicata, para avaliação das curvas da cinética de remoção dos íons cádmio, cobre e zinco pela *E. densa*.

Para o experimento realizado sem controle de pH, nas concentrações iniciais 6,38; 4,27 e 3,78 mequiv L⁻¹ de Cd (II), Cu (II) e Zn (II), respectivamente, as Tabelas 7 , 8 e 9, demonstram os valores obtidos nos experimentos.

Tabela 7 – Cinética da biossorção do cádmio

Tempo(h)	Conc. cádmio (mequiv L ⁻¹)	% remoção
0	6,38	0
0,083	5,67	11,13
0,25	2,57	59,72
0,5	2,54	60,19
0,75	2,48	61,13
1,0	2,46	61,44
2,0	2,46	61,44

Os resultados dos testes cinéticos de biossorção dos íons cádmio, cobre e zinco pela *E. densa*, são apresentados nas Figuras 6, 7 e 8.

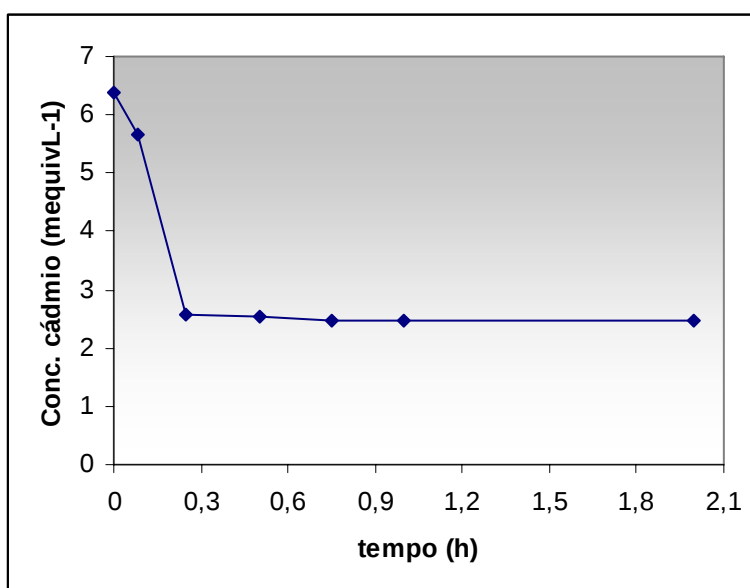
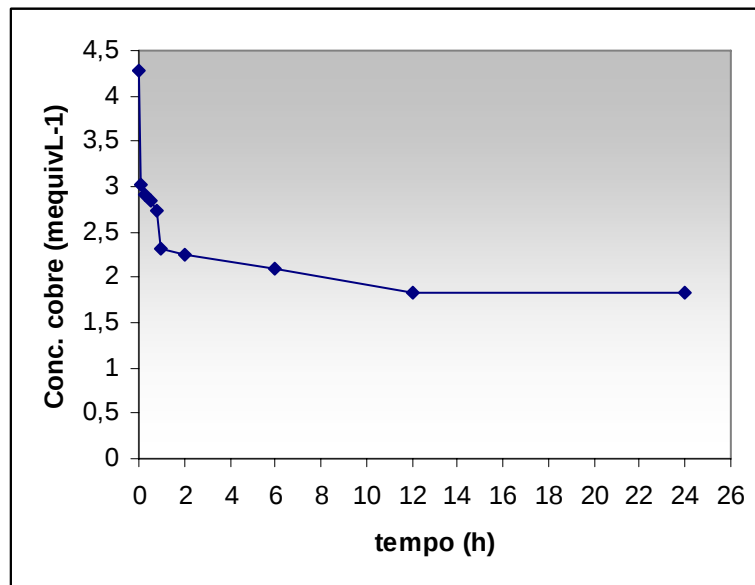


Figura 6 – Cinética da biossorção do Cd (II) pela *E. densa* (T= 30⁰C; sem ajuste de pH)

Analisando a Figura 6 verifica-se que as curvas indicam uma taxa de biossorção superior a 50% nos primeiros 15 minutos do processo, diminuindo a concentração até que o equilíbrio seja alcançado em 1 hora, com taxa de remoção de aproximadamente 60 %.

Tabela 8 - Cinética da bioissorção do cobre

Tempo(h)	Conc. cobre (mequiv L ⁻¹)	% remoção
0	4,27	0
0,083	3,02	29,27
0,25	2,91	31,85
0,5	2,85	33,26
0,75	2,74	35,83
1,0	2,31	45,90
2,0	2,26	47,07
6,0	2,09	48,95
12,0	1,83	57,14
24,0	1,83	57,14

Figura 7 – Cinética da bioissorção do Cu (II) pela *E. densa* (T=30°C; sem ajuste de pH)

Verifica-se que a Figura 7 indica uma taxa de bioissorção superior a 30% nos primeiros 5 minutos do processo, aumentando até que o equilíbrio seja alcançado em torno de 12 horas de experimento, com taxa de remoção de aproximadamente 60 %.

Tabela 9 - Cinética da bioissorção do zinco

Tempo(h)	Conc. zinco (mequiv L ⁻¹)	% remoção
0	3,78	0
0,083	1,66	56,08
0,25	1,57	58,47
0,5	1,55	59,00
0,75	1,52	59,79
1,0	1,47	61,11
2,0	1,47	61,11

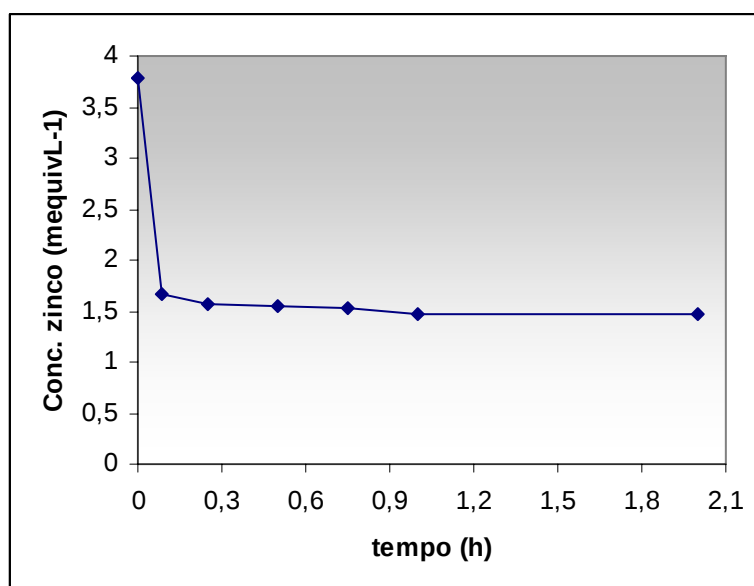


Figura 8 – Cinética da bioabsorção do Zn (II) pela *E. densa* (T=30°C; sem ajuste de pH)

Analisando a Figura 8 é possível perceber que as curvas indicam uma taxa de bioabsorção superior a 50% nos primeiros 5 minutos do processo, o equilíbrio é atingido em torno de 1 hora de experimento, com uma taxa de remoção em torno de 60 %.

As Figuras 9, 10 e 11 apresentam os resultados dos testes cinéticos da bioabsorção dos íons cádmio, cobre e zinco pela *E. densa*, ajustados em pH 5, os quais foram iniciados com concentrações 3,55, 4,52 e 4,176 mequiv L⁻¹, respectivamente.

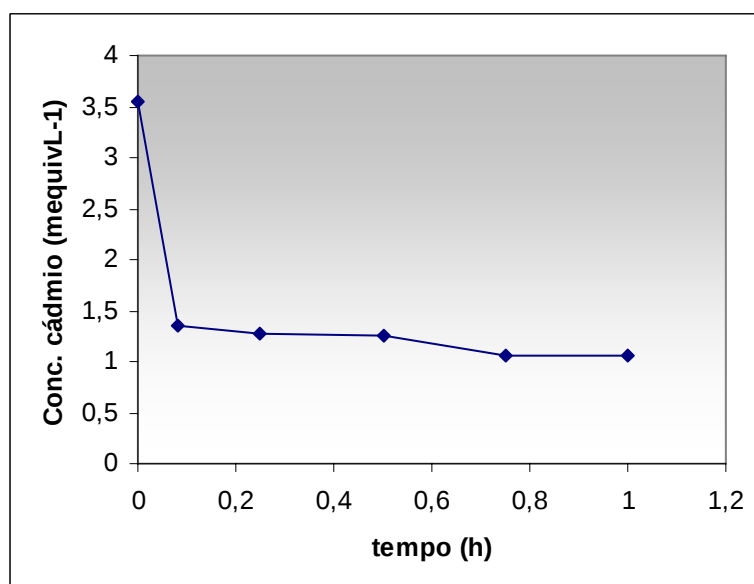


Figura 9 – Cinética da bioabsorção do cádmio (II) pela *E. densa* (T=30°C; em pH 5)

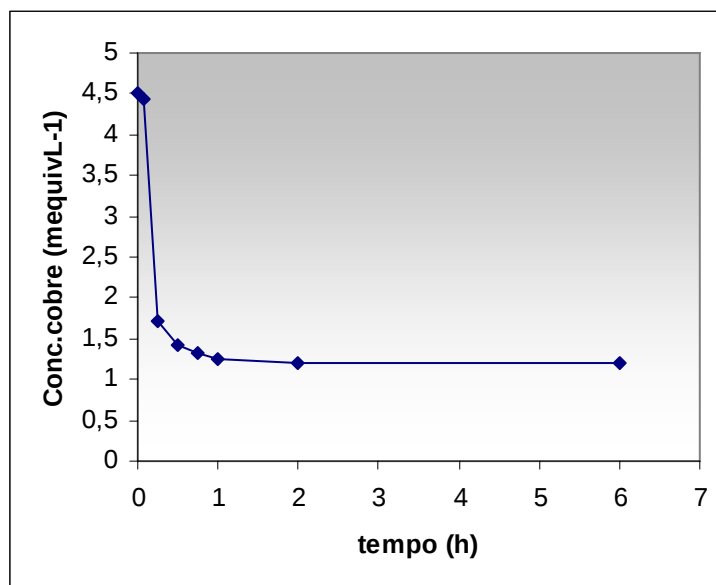


Figura 10 – Cinética da bioabsorção do cobre (II) pela *E. densa* (T=30°C; em pH 5)

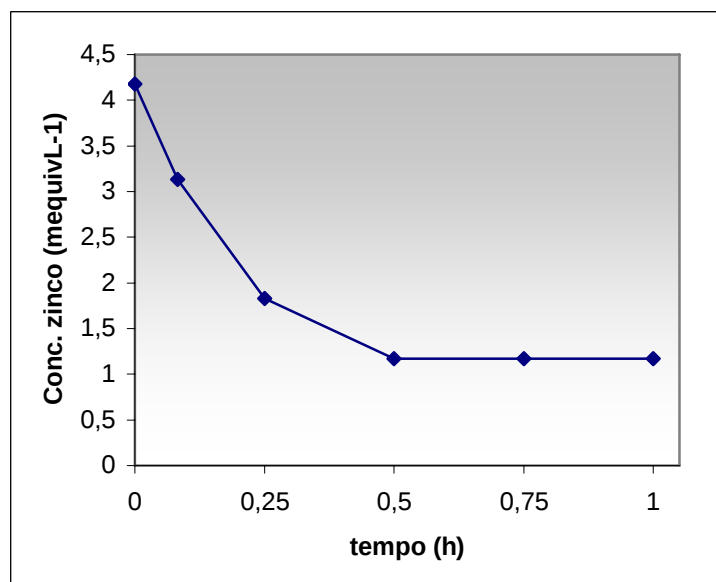


Figura 11 - Cinética da bioabsorção do zinco (II) pela *E. densa* (T=30°C; em pH 5)

Pelos dados obtidos nos testes cinéticos realizados em pH 5 verifica-se que os íons Zn (II) e Cd (II) atingiram o equilíbrio em 45 minutos e o Cu (II) em 2 horas, com taxa de remoção superior a 70 % para os três íons estudados. Constata-se uma redução no tempo de equilíbrio e aumento na taxa de remoção em relação aos mesmos testes realizados sem ajuste de pH.

Analisando os resultados obtidos verifica-se um comportamento cinético em que a sorção inicial é muito rápida, seguida por um período longo muito mais lento. Este comportamento é típico para a bioabsorção dos metais que não envolvem nenhuma reação

de energia, em que a remoção do metal da solução é devida à interação puramente físico-química entre a biomassa e a solução do metal (CRUZ *et al.*, 2004).

Ofier *et al.* (2003), consideram que a cinética rápida tem significativa importância prática, porque facilitaria o uso de reatores com volumes menores, assegurando assim maior eficiência e economia. A rápida cinética sugere que a bioadsorção do cátion do metal é na maior parte um processo de superfície, em que o cátion do metal é limitado aos grupos quimicamente ativos da superfície da parede da célula da alga.

Bunluesin *et al.* (2007) utilizando a macrófita aquática *Hydrilla verticillata* na remoção de cádmio e Keskinan *et al.* (2004) utilizando *Ceratophyllum demersum* na remoção de Cu, Zn e Pb atingiram o equilíbrio em torno de 20 minutos.

Comparando os resultados obtidos com a literatura, verifica-se uma taxa de remoção similar aos resultados de Klen (2006) que obteve remoção superior a 70% dos íons cádmio, cobre e zinco com a biomassa *Sargassum filipendula* após 10 minutos, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 1 a 2 horas.

Lodeiro *et al.* (2005) obtiveram 50% da remoção do íon cádmio pelas algas marinhas *Bifurcaria bifurcata*, *Saccorhiza polyschides*, *Pelvetia canaliculata*, *Ascoplyllum nodosum*, *Laminaria ochroleuca* em 10 minutos de contato, sendo que para todas as algas avaliadas, em 3 horas o equilíbrio foi alcançado.

Comparáveis tempos de equilíbrio foram obtidos para outras algas. Aksu (2001) alcançou o equilíbrio em 4 h com a microalga *Chlorella vulgaris*, similar tempo foi obtido com alga *Fucus spiralis* (CORDERO *et al.* 2004) e a alga *Sargassum muticum* (LODEIRO *et al.* 2005).

Pesquisadores como Sheng *et al.* (2004), Feng e Aldrich (2004), Lodeiro *et al.* (2005) e Chojnacka *et al.* (2005) estudaram a bioadsorção de diferentes metais por diferentes biomassas, e confirmaram que a cinética de sorção é um processo rápido, principalmente nos primeiros minutos, seguido de uma etapa lenta com adsorção pouco significativa, até que o equilíbrio seja alcançado.

4.6.1 Cinética de adsorção

Os dados cinéticos obtidos experimentalmente, na temperatura da solução de 30°C, no shaker, sem controle de pH e massa de *E. densa* de 0,25g/50mL de solução, foram analisados de acordo com as equações de Lagergren e Ho. Os valores dos coeficientes do

modelo pseudo-segunda ordem para a temperatura 30°C estão mostrados na Tabela 10. Não são apresentados os valores dos coeficientes do modelo pseudo-primeira-ordem, devido o coeficiente de correlação apresentar valores inferiores a 0,8.

Tabela 10 - Constantes cinéticas do modelo pseudo-segunda ordem a 30°C.

Íon metálico	K_2 (gmequiv ⁻¹ h ⁻¹)	q_{eq} (mequivg ⁻¹)	R^2
Cd (II)	234,59	0,786	1,0000
Cu (II)	5,83	0,485	0,9993
Zn (II)	214,04	0,463	1,0000

O modelo pseudo-segunda ordem de Ho, ajustou-se bem aos dados cinéticos, apresentando um coeficiente de ajuste muito próximo de uma unidade, para todos os íons metálicos testados.

As Figuras 12, 13 e 14 apresentam o modelo de Ho ajustado para os íons metálicos Cd (II), Cu (II) e Zn (II).

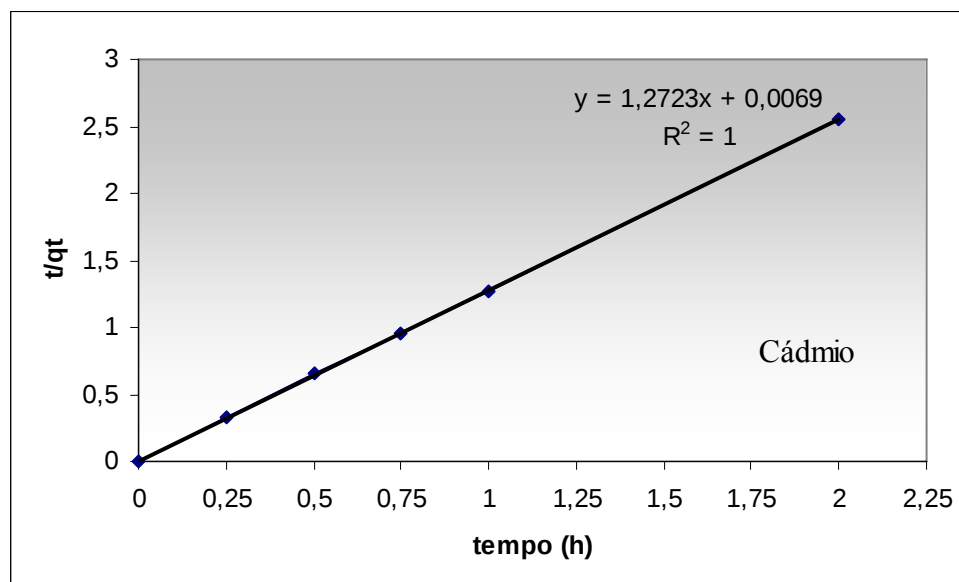


Figura 12 - Modelo de pseudo-segunda ordem do processo de biossorção do Cd (II) pela *E. densa*

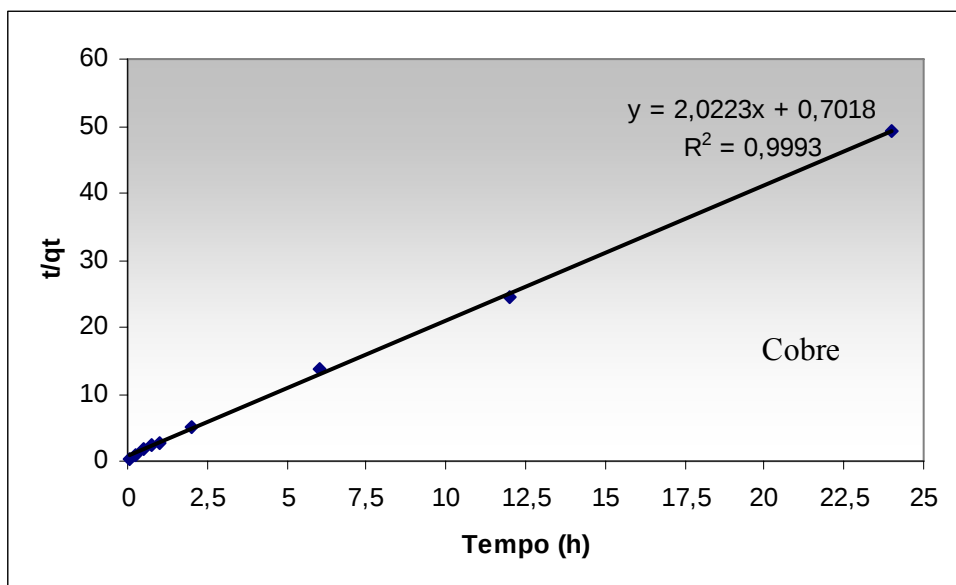


Figura 13 - Modelo de pseudo-segunda ordem do processo de bio-sorção do Cu (II) pela *E. densa*

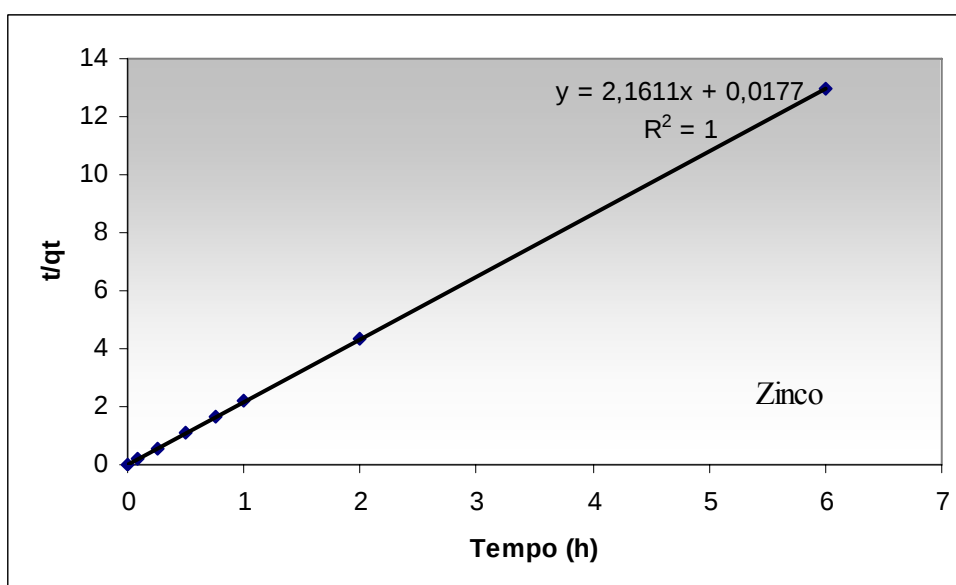


Figura 14 - Modelo de pseudo-segunda ordem do processo de bio-sorção do Zn (II) pela *E. densa*

4.7 Isotermas de sorção

Para avaliar o efeito do pH na remoção dos íons metálicos foram obtidos dados de equilíbrio da bio-sorção monocomponente dos íons cádmio (II), cobre (II) e zinco (II) pela *Egeria densa*, a 30°C, em diferentes pHs (4, 5 e 6) e também sem o ajuste de pH.

Os dados de equilíbrio de sorção individuais dos íons cádmio, cobre e zinco foram representados pelas isotermas de Langmuir e Freundlich. As constantes dos modelos tiveram seus valores ajustados empregando o método de otimização SIMPLEX,

desenvolvido originalmente por NELDER e MEAD(1965). Como critério estatístico de parada foi utilizado o método da soma das diferenças quadráticas, apresentado pela Equação 10:

$$SSRE = \sum \left(\frac{q_{eq}^{obs} - q_{eq}^{pred}}{q_{eq}^{obs}} \right)^2 \quad 10$$

4.7.1 Tratamento dos dados de equilíbrio para o cádmio

Neste tópico são apresentados os dados de equilíbrio da bio sorção individual do íon cádmio (II) juntamente com as isotermas de bio sorção.

Os testes de bio sorção do cádmio (II) pela biomassa macrófita *E. densa* ocorreram na temperatura de 30°C, agitação constante, sem ajuste de pH e com o pH ajustado nos valores de 4, 5 e 6. Cujos resultados são apresentados nas Figuras 15, 16, 17 e 18, respectivamente.

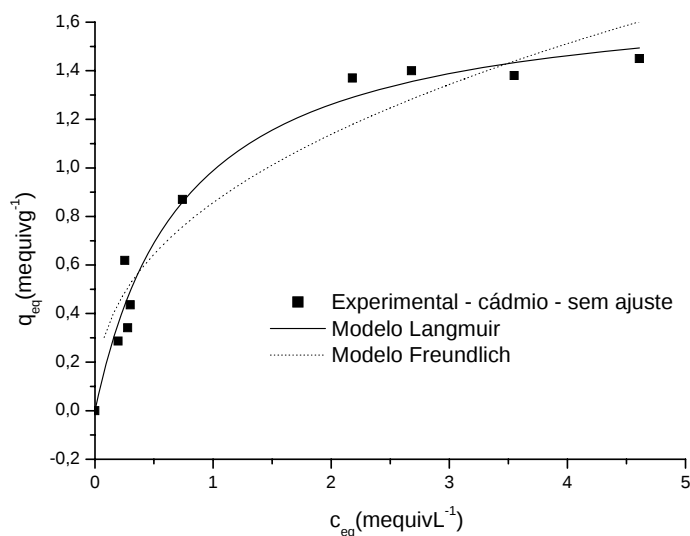


Figura 15 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, sem ajuste de pH, para Cd (II) pela macrófita *E. densa*

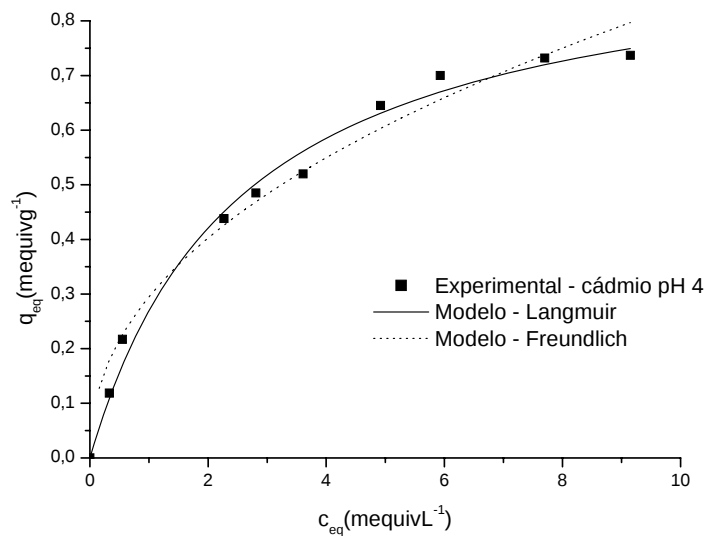


Figura 16 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, pH 4, para Cd (II) pela macrófita *E. densa*

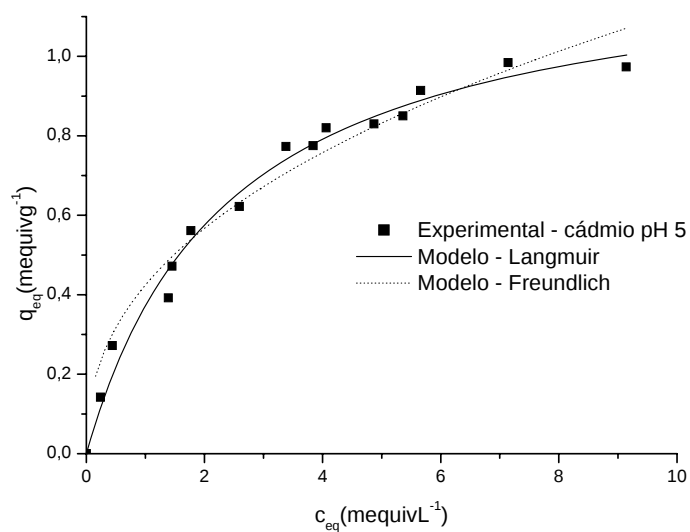


Figura 17 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, pH 5, para Cd (II) pela macrófita *E. densa*

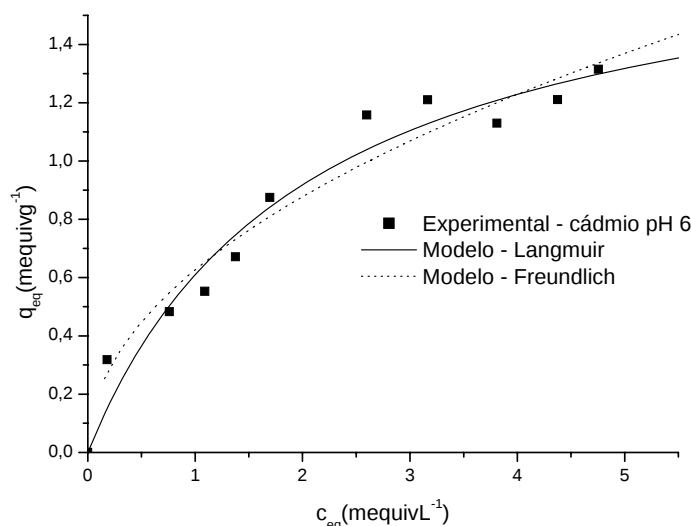


Figura 18 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, pH 6, para Cd (II) pela macrófita *E. densa*

Os valores das constantes dos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos a partir dos dados de equilíbrio apresentados nas Figuras 15, 16, 17 e 18 estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Análise estatística do ajuste dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o cádmio

MODELOS	PARÂMETROS	sem ajuste	pH 4	pH 5	pH 6
LANGMUIR $q_{eq} = q_{max} \frac{b \cdot c_{eq}}{1 + b \cdot c_{eq}}$	$q_{máx.} (mequiv\ g^{-1})$	$1,74 \pm 0,10$	$0,96 \pm 0,05$	$1,28 \pm 0,07$	$1,85 \pm 0,20$
	$b (L\ mequiv^{-1})$	$1,32 \pm 0,23$	$0,39 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,06$	$0,49 \pm 0,13$
	r^2	0,9700	0,9907	0,9640	0,9608
	Variância	0,0087	0,0007	0,0020	0,0083
	SSRE	0,3025	0,0646	0,27045	0,213167
FREUNDLICH $q_{eq} = k(c_{eq})^n$	$k (mequiv\ g^{-1})$	$0,85 \pm 0,06$	$0,29 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,03$	$0,63 \pm 0,05$
	n	$0,41 \pm 0,05$	$0,45 \pm 0,04$	$0,42 \pm 0,04$	$0,49 \pm 0,06$
	r^2	0,9200	0,9713	0,944	0,9333
	Variância	0,0235	0,0016	0,0030	0,0098
	SSRE	0,6529	0,2674	0,37768	0,57311

Como pode ser verificado na Tabela 11, o Modelo de Langmuir representou melhor os dados obtidos experimentalmente, na bioabsorção do íon cádmio (II), em comparação ao modelo de Freundlich, pois apresentou um melhor valor do coeficiente de correlação e menores valores de variância e SSRE. Observou-se que quanto maior o pH, maior a taxa de remoção, no entanto, verificou-se que acima de pH 5 inicia-se a precipitação. Durante a realização do teste “sem ajuste” foi realizado o monitoramento do pH, onde verificou-se

que estes apresentaram valores dentro da faixa de precipitação. Assim, pode-se afirmar que o pH ótimo de trabalho para o cádmio é 5, com capacidade máxima de bioissorção do íon cádmio pela *E. densa* de $1,28 \text{ mequiv g}^{-1}$.

Resultados muito similares foram obtidos por Klen (2006) utilizando a biomassa da alga marinha *Sargassum filipendula*, cuja capacidade máxima de bioissorção do íon cádmio foi de $1,26 \text{ mequiv g}^{-1}$, para o pH 5, nas mesmas condições experimentais.

A ligação com o metal provavelmente acontece com grupos carboxilas fracamente ácidos e os componentes da parede celular da planta.

Através do balanço de massa e da isoterma de equilíbrio para o cádmio - Figura 15, obtém-se $c_{eq} = 2,53 \text{ mequiv L}^{-1}$ e $q_{eq} = 0,769 \text{ mequiv g}^{-1}$, apresentados na Figura 19.

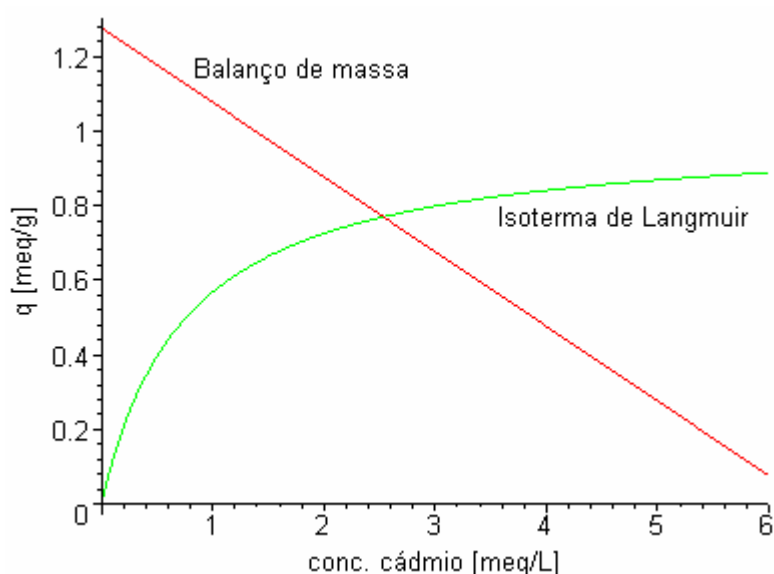


Figura 19 – Isoterma de equilíbrio e balanço de massa do cádmio pela *E. densa*

4.7.2 Tratamento dos dados de equilíbrio para o cobre

Neste tópico são apresentados os dados de equilíbrio da bioissorção individual do cobre (II) juntamente com as isotermas de bioissorção.

Os testes de bioissorção do cobre (II) pela biomassa da macrófita *Egeria densa* ocorreram na temperatura de 30°C , agitação constante, sem ajuste de pH e com o pH ajustados nos valores de 4, 5 e 6. Os resultados são apresentados nas Figuras 20, 21, 22 e 23, respectivamente.

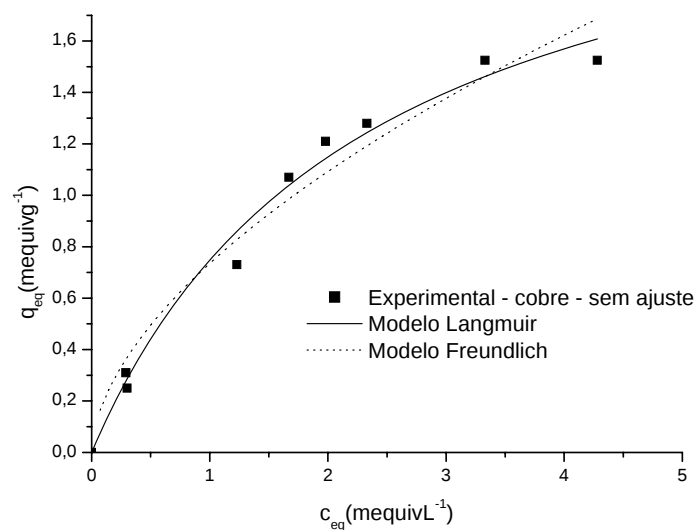


Figura 20 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, sem ajuste de pH, para Cu (II) pela macrófita *E. densa*

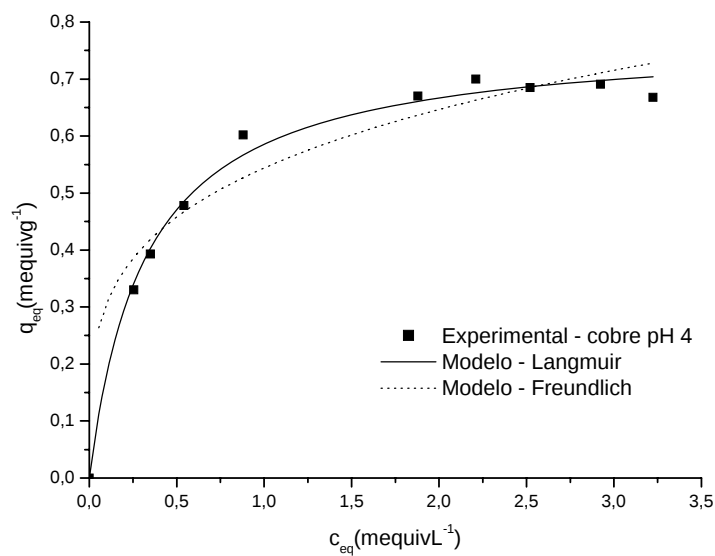


Figura 21 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, pH 4, para Cu (II) pela macrófita *E. densa*

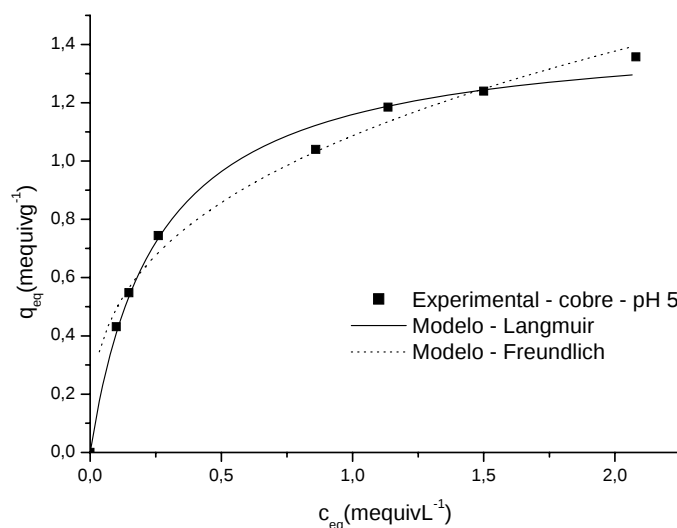


Figura22 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, pH 5, para Cu (II) pela macrófita *E. densa*

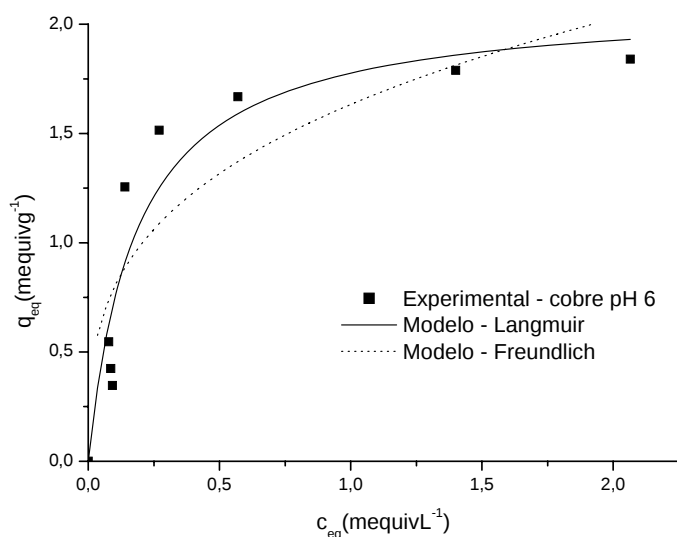


Figura 23 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, pH 6, para Cu (II) pela macrófita *E. densa*

As Figuras 20 a 23 representam os dados experimentais de equilíbrio e a isoterma da bio sorção do cobre pela biomassa *E. densa*, respectivamente.

Os valores numéricos das constantes dos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos a partir dos dados de equilíbrio, para os diferentes valores de pH, estão representados na Tabela 12.

Tabela 12 – Análise estatística e ajuste dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o cobre

MODELOS	PARÂMETROS	sem ajuste	pH 4	pH 5	pH 6
LANGMUIR $q_{eq} = q_{max} \frac{b \cdot c_{eq}}{1 + b \cdot c_{eq}}$	$q_{m\acute{a}x.}$ (mequiv g ⁻¹)	2,48 ± 0,25	0,77 ± 0,02	1,47 ± 0,04	2,10 ± 0,22
	b (L mequiv ⁻¹)	0,43 ± 0,09	3,10 ± 0,28	3,73 ± 0,36	5,44 ± 1,78
	r ²	0,9860	0,9920	0,9924	0,9010
	Variância	0,0053	0,0004	0,0019	0,0573
	SSRE	0,7564	0,00990	0,02898	1,512686
FREUNDLICH $q_{eq} = k(c_{eq})^n$	k (mequiv g ⁻¹)	0,74 ± 0,06	0,54 ± 0,02	1,08 ± 0,03	1,63 ± 0,17
	n	0,57 ± 0,07	0,25 ± 0,03	0,37 ± 0,03	0,31 ± 0,09
	r ²	0,9500	0,9000	0,9755	0,7218
	Variância	0,0145	0,0023	0,0044	0,1311
	SSRE	1,56292	0,06381	0,113447	2,51801

Como pode ser verificado na Tabela 12 o Modelo de Langmuir ajustou-se melhor aos dados experimentais de equilíbrio de bio sorção do cobre (II), pois apresentou um melhor valor do coeficiente de correlação e menores valores de variância e SSRE foram obtidos. Além disso, verifica-se que houve aumento na capacidade máxima de bio sorção do íon cobre pela *E. densa* com o aumento do pH, no entanto, pelo teste de precipitação verifica-se que em pH a partir de 5, inicia-se o processo de precipitação. Durante a realização do teste “sem ajuste” foi realizado o monitoramento do pH, onde verificou-se que estes apresentaram valores dentro da faixa de precipitação. Desta forma, pode-se afirmar que, para o Cu (II), o pH ótimo de trabalho é pH 5.

Segundo Schneider e Rubio (1999), o efeito do pH na sorção do cobre por *P. lucens*, *S. hergozi* e *E. crassipes* teve resultados similares. Tendo remoção máxima na faixa de 5,5 a 6,6, quando o cobre está principalmente na forma de Cu (II). Não ocorrendo sorção em pHs muito baixos, quando o Cu (II) estava hidrolizado a espécies neutras ou negativas.

A remoção dos cátions metálicos aumenta com o aumento do pH, pois os íons metálicos tornam-se menos estáveis em solução. Aumentando o pH, a solubilidade do metal diminui resultando na precipitação como hidróxidos.

Através do balanço de massa e da isoterma de equilíbrio para o cobre - Figura 20 obteve – se $c_{eq} = 1,973$ mequiv L⁻¹ e $q_{eq} = 0,4594$ mequiv g⁻¹, apresentados na Figura 24.

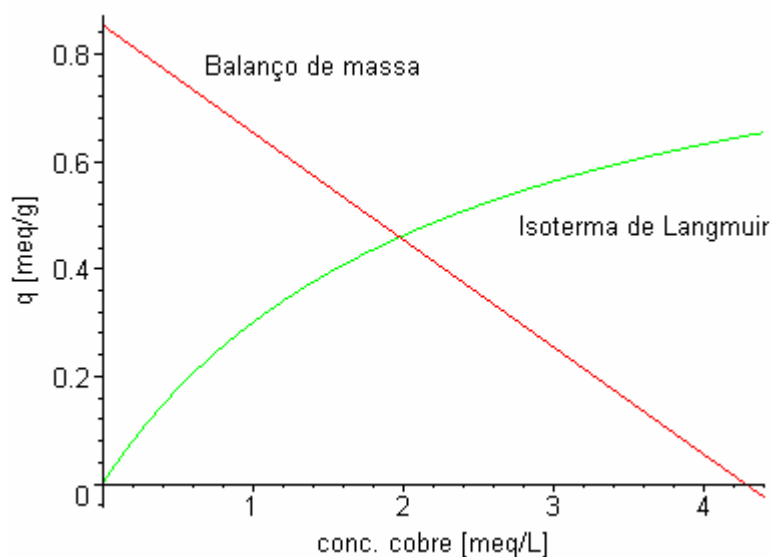


Figura 24 – Isoterma de equilíbrio e balanço de massa do cobre pela *E. densa*

4.7.3 Tratamento dos dados de equilíbrio para o zinco

Assim como para o cádmio e o cobre foram obtidos os dados de equilíbrio da bioabsorção individual do zinco (II) na temperatura de 30°C, agitação constante, com pH ajustado em 4, 5 e 6 e sem ajuste de pH.

As Figuras 25, 26, 27 e 28 representam os dados experimentais de equilíbrio e os modelos das isotermas de bioabsorção do zinco pela biomassa da macrófita *E. densa*, sem ajuste e em pH 4, 5 e 6, respectivamente.

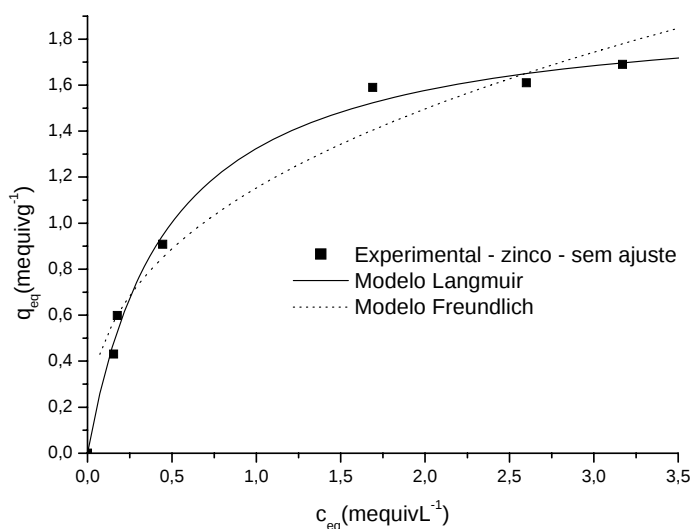


Figura 25 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, sem ajuste de pH, para Zn (II) pela macrófita *E. densa*

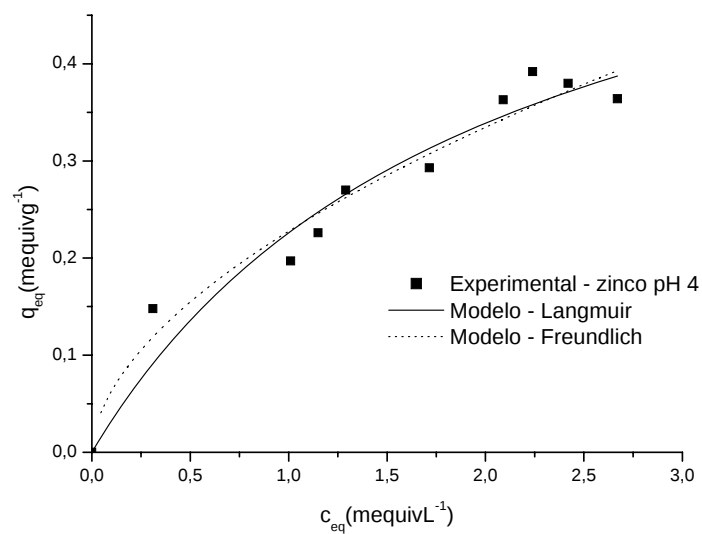


Figura 26 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, pH 4, para Zn (II) pela macrófita *E. densa*

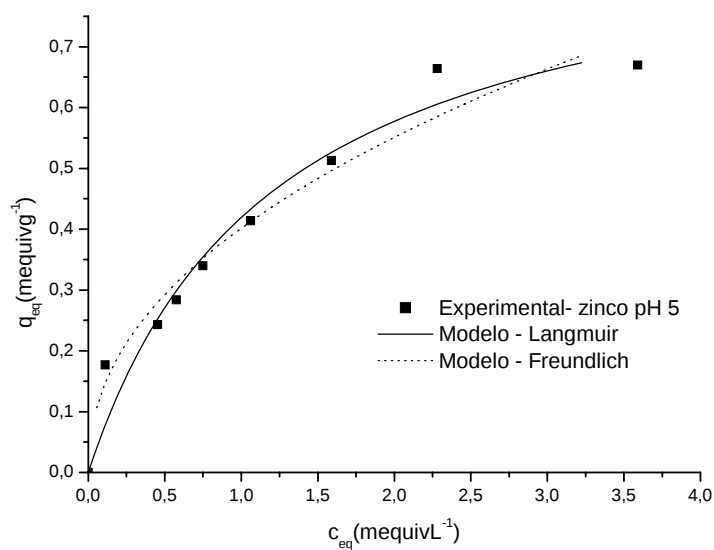


Figura 27 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, pH 5, para Zn (II) pela macrófita *E. densa*

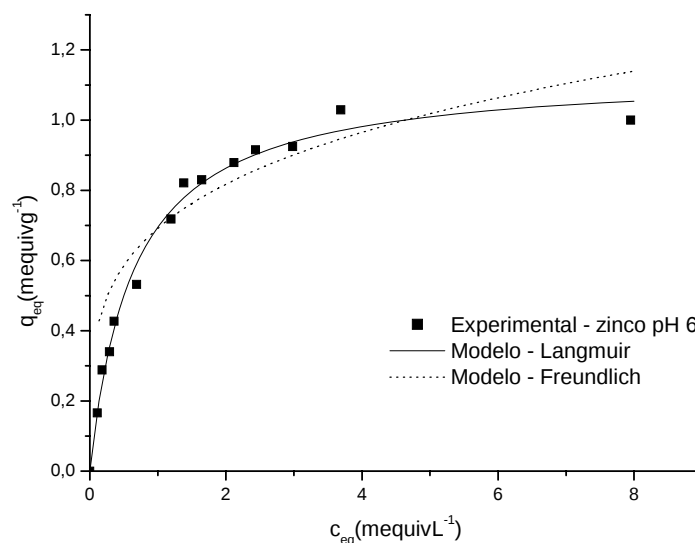


Figura 28 – Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, pH 6, para Cd (II) pela macrófita *E. densa*

Os valores numéricos das constantes dos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos a partir dos dados de equilíbrio, para os diferentes valores de pH, estão representados na Tabela 13.

Tabela 13 – Análise estatística e ajuste dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o zinco

MODELOS	PARÂMETROS	sem ajuste	pH 4	pH 5	pH 6
LANGMUIR $q_{eq} = q_{max} \frac{b \cdot c_{eq}}{1 + b \cdot c_{eq}}$	$q_{m\acute{a}x.} \text{ (mequiv g}^{-1}\text{)}$	$1,95 \pm 0,06$	$0,68 \pm 0,14$	$0,92 \pm 0,08$	$1,13 \pm 0,02$
	$b \text{ (L mequiv}^{-1}\text{)}$	$2,13 \pm 0,23$	$0,50 \pm 0,20$	$0,83 \pm 0,17$	$1,59 \pm 0,11$
	r^2	0,9900	0,9490	0,9733	0,9937
	Variância	0,0029	0,0009	0,0015	0,0008
	SSRE	2,48547	0,02911	0,02143	0,04198
FREUNDLICH $q_{eq} = k(c_{eq})^n$	$k \text{ (mequiv g}^{-1}\text{)}$	$1,15 \pm 0,06$	$0,23 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,02$	$0,63 \pm 0,03$
	n	$0,38 \pm 0,05$	$0,56 \pm 0,07$	$0,46 \pm 0,04$	$0,31 \pm 0,04$
	r^2	0,9500	0,9183	0,9565	0,8925
	Variância	0,0167	0,0007	0,0017	0,0101
	SSRE	3,92663	0,03781	0,22962	1,04122

Os resultados apresentados na Tabela 13 mostram que o Modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais de equilíbrio de bioissorção do zinco (II). Verifica-se que houve aumento na capacidade de bioissorção do íon zinco pela *E. densa* com o aumento do pH, no entanto, verifica-se pelo teste de precipitação, que em pH superior a 5

pode-se iniciar a precipitação. Desta forma, pode-se afirmar que o pH ótimo de trabalho é pH = 5.

Comparando os resultados com os obtidos por Klen (2006), que utilizou como biomassa a alga marinha *Sargassum filipendula* verifica-se valores próximos, capacidade máxima de bioissorção, do íon zinco, 1,28 mequiv/L em pH 5.

Através do balanço de massa e da isoterma de equilíbrio para o zinco - Figura 25, obteve – se $c_{eq} = 0,733 \text{ mequiv L}^{-1}$ e $q_{eq} = 0,6094 \text{ mequiv g}^{-1}$, apresentados na Figura 29.

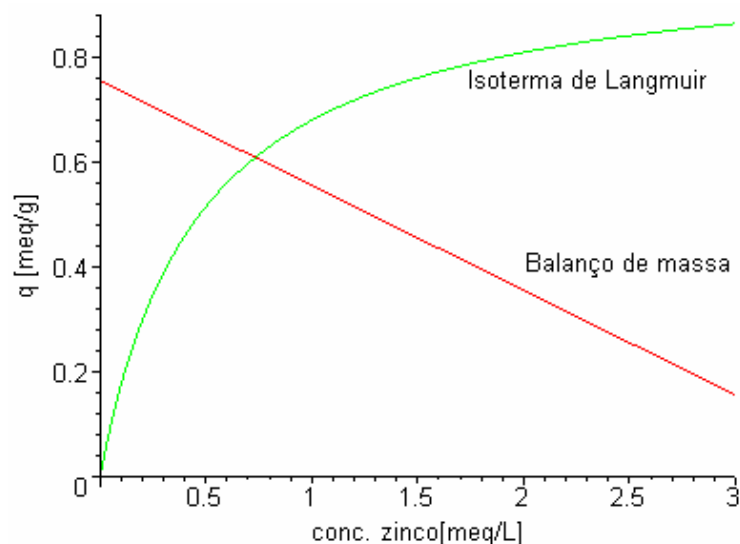


Figura 29 - Isoterma de equilíbrio e balanço de massa do zinco pela *E. densa*

A Tabela 14 apresenta, resumidamente, as condições utilizadas e os melhores resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho.

Figura 30 – Resultados obtidos durante o desenvolvimento do trabalho

	Cd (II)	Cu (II)	Zn (II)
pH precipitação	> 5	> 5	≥ 6
Temperatura de secagem biomassa	25 – 30 °C	25 – 30 °C	25 – 30 °C
Temperatura do experimento	30 °C	30 °C	30 °C
Tempo de equilíbrio – sem ajuste de pH	1 h	12 h	1 h
Tempo de equilíbrio – pH 5	45 min	2 h	45 min
q_{eq} e b em pH5	1,28 mequiv g^{-1} e 0,40 L mequiv $^{-1}$	1,47 mequiv g^{-1} e 3,73 L mequiv $^{-1}$	0,922 mequiv g^{-1} e 0,829 L mequiv $^{-1}$

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

Neste trabalho foi avaliada a capacidade de remoção de íons metálicos monocomponentes, Cd (II), Cu (II) e Zn (II), em processo batelada, pela biomassa da macrófita aquática *Egeria densa*.

O bioissorvente seco a temperatura ambiente (25 a 30°C) levou a uma taxa de remoção maior. Desta forma, pode-se obter um bioissorvente com custo menor, uma vez que não há a necessidade de utilização de energia nesta etapa do processo – secagem da macrófita.

Não ocorre variação significativa na taxa de remoção dos íons metálicos estudados com o tamanho das partículas do bioissorvente. Portanto, pela eficiência e viabilidade, os experimentos foram realizados utilizando a biomassa sem ser peneirada.

Troca iônica foi denotada como o mecanismo de bioissorção devido a presença de cátions que apareceram na solução após a bioissorção e foram transferidas da biomassa.

Com pH ajustado em 5 ocorreu uma redução no tempo de equilíbrio. Para o íon Cu (II) ocorreu uma redução no tempo de equilíbrio de 12 horas para 2 horas, com aumento na taxa de remoção de 60 para 70%.

A cinética de adsorção mostrou que para os íons estudados, o modelo pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados, com coeficiente de correlação maior que 0,999.

O modelo da Isoterma de Langmuir representou melhor os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente para os íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela *E. densa*. O pH ótimo para as condições estudadas é pH 5.

Pode-se afirmar, através dos resultados obtidos neste estudo, que a biomassa da macrófita aquática *Egeria densa* possui grande potencial para o tratamento de efluentes contendo íons metálicos monocomponentes.

5.2 Sugestões

Um ponto que poderia ser abordado em trabalhos futuros é a bio sorção de íons metálicos multicomponentes, sendo que informações referentes a estes sistemas são pouco disponíveis na literatura. Além disso, o pré-tratamento da biomassa de *Egeria densa* e aplicação da mesma em sistema contínuo, são temas interessantes que podem ser explorados futuramente.

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMIS, P. D. B., PANEK, A. D., LEITE, S. G. F., ELEUTHERIO, E. C. A., 2003, “Factors involved with cadmium absorption by a wild-type strain of *Saccharomyces cerevisiae*”, *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 34, n.1.
- AHLUWALIA, S. S., GOYAL, D., 2007, “Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater”, *Bioresource Technology*, 98, pp.2243-2257.
- ALLEONI, L. R. F., CAMARGO, O. A., CASAGRANDE, J. C., 1998, “Isotermas de Langmuir e de Freundlich na Descrição da Adsorção de Boro em Solos Altamente Intemperizados”, *Sci. Agric.*, v. 55, n. 3, pp. 1-12.
- AKSU, Z., 2001, “Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature”, *Science Direct*, v. 21, pp. 285-294.
- AKSU, Z., GONEN, F., 2003, “Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves”, *Process Biochem.*, pp. 1-16.
- AL-ASHEH, S., DUVNJAK, Z., 1995, “Adsorption of Copper and Chromium by *Aspergillus carbonarius*”, *Biotechnology Prog.*, v. 11, pp. 638-642.
- ATKINS, P.W., SHRIVER, D.F., 2003, “Química Inorgânica”. Trad. Maria Aparecida B. Gomes, 3ª Ed., Porto Alegre, Editora Bookman.
- BARKO, J. W.; ADAMS, M. S.; CLLESCERI, N. L., 1986, “Environmental factors and their consideration in the management of submersed aquatic vegetation: a review”. *J. Aquatic Plant Manag.*, v. 24, pp. 1-10.
- BARROS, M. A. S. D., 2003, *Avaliação do Mecanismo de Troca Iônica de Cromo em Sistemas Zeolíticos*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – PR, Brasil, 167p..

BARROS, A. J. M., 2006, *Estudo da formação de complexos pelo processo de biossorção*”, Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, Brasil.

BARROW, G.M., 1985, “Physical Chemistry MacGraw-Hill Book Company”, Inc. Londres.

BENGUELLA, B., BENAÏSSA, H., 2002, “Effect of competing cations on cadmium biosorption by chitin”. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 201, pp.143-150.

BERNARDES, A. M., NÍQUEL, C. L. V., SCHIANETZ, K., 2000, *Manual de Orientações Básicas para a Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica*, SENAI, Porto Alegre-RS, Brasil, 63p.

BINI, L. M., THOMAZ, S. M., 2005, “Prediction of *Egeria najas* and *Egeria densa* occurrence in a large subtropical reservoir (Itaipu Reservoir, Brazil – Paraguay)”, *Aquatic botany*, 83, pp.227–238.

BORGES NETO, C. R.; PITELLI, R. A., 2004, “Adjuvantes e herbicidas e a infectividade de *Fusarium graminearum*, agente potencial de biocontrole de *Egeria densa* e *Egeria najas*”. *Planta Daninha*, v. 22, pp. 77-83.

BOYD, C. E., 1971, “The limnological role of aquatic macrophytes and their relationship to reservoir management”. *Am. Fish. Soc. Spec. Publ.*, v. 8, pp. 153-166.

BRADY, J. M., TOBIN, J. M., 1994, “Adsorption of Metal Ions by *Rhizopus arrhizus* biomass: Characterization Studies”, *Enzyme Microb. Technol.*, v. 16 (Aug), pp. 671-675.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Trata das condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 17 Mar. 2005. s.p.

BUNLUESIN, S., KRUATRACHUE, M., POKETHITIYOOK, P., UPATHAM, S., LANZA, G. R., 2007, “Batch and continuous packed column studies of cadmium biosorption by *Hydrilla verticillata* biomass”, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol.103, nº6, 509-513.

CALLAHAN, M. A., *et al.*, 1979, "Water related environmental face of 129 priority pollutants". *National Technical Information Service*, Springfield, Virginia, vol.I.

CARRARA, S. M. C. M., 1997, *Estudos de Viabilidade do Reuso de Efluentes Líquidos Gerados em Processos de Galvanoplastia por Tratamento Físico-Químico*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil, 119p.

ÇETINKAYA, G., DONMEZ, Z., AKSU, Z., OZTURK, A., KUTSAL, T., 1999, "A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae", *Process Biochem.*, v. 34, pp. 885-892.

CHANG, K.L.B., TASSI, G., LEE, J., FU, W-R., 1997. "Heterogeneous N- deacylation of chitin in alkaline solution." *Carbohydr. Res.*, v.303, pp.327-332.

CHOJNACKA, K., CHOJNACKI, A., GORÉKCKA, H., 2005, "Biosorption of Cr^{+3} , Cd^{+2} and Cu^{+2} ions blue-green algae *Spirulina* sp.: Kinetics, equilibrium and the mechanism of the process", *Chemosphere*, v.59, pp.75-84.

CHONG, K. H., VOLESKY, B., 1995, "Description of two metal biosorption equilibria by langmuir type models", *Biotechnol. Bioeng*, 7, pp.451-460.

CHURCHIL, S. A., WALTERS, J. V., CHURCHILL, P. F., 1995, "Sorption of heavy metals by prepared bacterial cell surfaces", *J. Envir. Eng.*, Vol. 121, pp. 706-711.

CLARISSE, M. D.; AMORIM, M. C. V.; LUCAS, E. F., 1999, "Despoluição ambiental: uso de polímeros na remoção de metais pesados". *Revista de Química Industrial*. n. 715, p. 16-24.

CLEMENT, K. A., 1985, "Louisiana zinc-rich painting system and specification procedure", *J. Protect. Coat. Linings*. Vol. 2, n. 5, pp. 30-3.

COBBET, C. S., 2000, "Phytochelatin and their roles in heavy metal detoxification", *Plant Physiol.*, 123, 825—832.

COFFEY, B. T.; CLAYTON, J. S., 1987, "Submerged macrophytes of Lake Pupuke", Takapuna, New Zealand. *N. Z. J. Marine Freshwater Res.*, v. 21, n. 2, p. 193-8, In: CAB Abst. CD-ROM, 1987-1989. (Abstract 880711229).

CORDERO, B., LODEIRO, P., HERRERO, P., SASTRE DE VICENTE, M. E., 2004, "Biosorption of cadmium by *Fucus spiralis*", *Environ. Chem.* 1, pp. 180–187.

COSSICH, E. S., 2000, *Biossorção de Cromo(III) pela Biomassa da Alga Marinha Sargassum sp.*, Tese de D. Sc., UNICAMP, Campinas-SP, Brasil, 139p..

COSTA, C. A., 1998, *Sorção de Íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do Beneficiamento de Carvões e Outros Materiais Alternativos*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, Brasil, 64p..

CRIST, R. H.; MARTIN, J.R., GUPTILL, P. W., ESLINGER, J. M., CRIST, DeLanson R., 1990, "Interaction of metals and protons with algae - Ion exchange in adsorption and metal displacement by protons". *Environment and Science and Technology*. vol. 24, no. 3, pp. 337-342.

CRUZ, C. C. V., COSTA, A. C. A., HENRIQUES, C. A., LUNA, A. S., 2004, "Cadmium biosorption by *S. fluitans*: Treatment, resilience and uptake relative to other *Sargassum spp.* and brown alga.

DABROWSKI, A., 2001, "Adsorption from theory to practice". *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, pp. 135-224.

DAS, P., SAMANTARAY, S., ROUT, G. R., 1997, "Studies on cadmium toxicity in plants: a review", *Environ Pollut.*, 98(1), pp.29-36.

DEAN, S. A., TOBIN, J. M., 1999, "Uptake of chromium cations and anions by milled peat", *Resource Conserv. Recycl.*, v. 27, pp. 151-156.

DECHOW, F.J. 1989. "Separation and Purification Techniques in Biotchenology", *Noyes Publications*, New Jersey, pp.490.

ECCLES, H., 1999, "Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process?", *TIBTECH*, v. 17, pp. 462 -465.

ESTEVES, F. A., 1988, "Fundamentos de Limnologia", *Editora Interciência/FINEP*, Rio de Janeiro.

FENG, D., ALDRICH, C., 2004, “Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*”, *Hydrometallurgy*, v.73, pp 1-10.

FERRAZ, A. I., TEIXEIRA, J. A., 1999, “The use of flocculating brewer's yeast for Cr(III) and Pb(II) removal from residual wastewaters”, *bioprocess Eng.*, v. 21, pp. 431-437.

FILEP, G., 1999, “Soil chemistry”, *Processes and constituents*, Budapest: Akadémiai Kiadó, 330p.

FOUREST, E., VOLESKY, B., 1996, “Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by dry biomass of *Sargassum fluitans*” *Environ. Sci. Technol.*, v.30, n.1, p.277-282.

FOUST, S.A, WENZEL, L.A, CLUMP, C.W, MAUS.L, ANDERSEN,L.B., 1982, “Princípios das operações unitárias”. *Livros Técnicos e Científicos Editora S.A*, Rio de Janeiro, 2º edição.pp.357-359.

GADD, G.M.,1990, “Biosorption”, *Chemistry & Industry*, v.2, pp.421 – 426.

GARBISU, C., ITZIAR, A., 2001, “Phytoextraction: a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment ” *Bioresource Technology*, v. 77, pp. 229-236.

GASPAR, A. T. F. S., 2003, *Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, 125 p..

GEANKOPLIS, C.J., 2003, “Transport process and separation process principles”. *Prentice Hall Professional Technical reference*, New Jersey, 4º edição, p.760 – 776.

GHARAIBEH, S. H., ABU-EL-SHA’R, W. Y., AL-KOFAHI, M. M., 1998, “Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products”. *Water Res.*, pp. 498 – 502.

GHIORSE, W.C.,1986, “Applicability of ferromanganese-depositing microorganisms to industrial metal recovery process”, *Biotechnology and Bioengineering*, v.16, pp.141-148.

GUPTA, R., AHUJA, P., KHAN, S., SAXENA, R. K., MOHAPATRA, M., 2000, "Microbial biosorbentes: meetings challenges of heavy metals pollution in aqueous solution". *Current Science*. 78, pp.967-973.

HARLAND, C.E., 1994," Ion exchange: theory an pratrice". *2th Edition. Royal Society of Chemistry*, Cambridge, pp.285.

HARRIS, P.O., RAMELOW, G.J. 1990."Binding of metal ions by particulate biomass derived from *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda*". *Environment Science and Technology* 24, pp. 220– 228.

HARRISON, N., 1993, "Metals", IN: Watson, D.A. *Safety of Chemicals in Foods: Chemical Contaminants*. New York: Ellis Horwood, Cap.7, pp.109-139.

HARRISON, F., BISHOP, 1984. "A review of the impact of copper released units freshwater environments". *U.S. Nuclear Regulatory Commission*, Lawrence Livermore National Laboratory. 99 pp.

HASHIM, M. A. CHU, K. H., 2004, "Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds", *Chemical Engineering Journal*, 97, pp. 249–255.

HINES, A. L., MADDOX, R. N., 1985, "Mass Transfer: Fundamentals and Applications", *Prentice-Hall PTR*, New Jersey, pp. 542.

HO, Y. S., MCKAY, G., 1998, "Pseudo-second order model for sorption processes". *Process Biochemistry*. v. 34, n. 5, p. 451-465.

HOMEM, E. M., 2001, *Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, 112 p..

HUGHES, R. B., SIDNEY, A. K., STUBBINS, S. E., 1969, *Enzymologia* 36, 332–334.

JARUP,L., BELLANDER,T., HOGSTEDT, C., SPANG, G., 1998," Mortality and cancer incidence in swedish battery workers exposed to cadmium and nickel", *Occupational and Environmental Medicine*, v.55, pp.755-759.

JI, G.L., LI, H.Y. “Electrostatic adsorption of cations”. In: YU, T.R. (Ed.) *Chemistry of variable charge soils*. New York: Oxford University Press, 1997. p.64-111.

KANEKO.K, 1994, “Determination of pore size and pore distribution” – *Adsorbents and catalysis*, J.Membrane Sci, 96, 59-89.

KEITZ, E.L., 1980, “Atmospheric cycles of cadmium and lead: Emissions, transport, transformation and removal”. *McLean*, VA: The Mitre Corporation.

KESKINKAN, O., GOKSU, M. Z. L., BASIBUYUK, M., FOSTER, C. F., 2004, “Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant *ceratophyllum demersum*”, *Bioresour technol.*, 92, p.197-200.

KIEKENS, L. 1984, “Behaviour of metals in soils”. In: Berglund, S., Davis, R.D, and L’Hermite, P.L. (eds) Commission of the European Communities. *Utilization of sewage sludge on lands: rates of application and long-term effects on metals*. Proceedings of a seminar held at Uppsala June 7-9, 1983. D. Reidel Publishing Company.

KLEN, M.R.F., 2006, *Estudo do equilíbrio da bioissorção monocomponente e multicomponente dos íons cobre, zinco e cádmio pela biomassa pré-tratada de alga marinha Sargassum filipendula*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PEQ/DEQ/UEM.

KO, D. C. K., CHEUNG, C. W., CHOY, K. K. H., PORTER, J. F., McKAY, G., 2004, “Sorption equilibria of metal ions on bone char”, *Chemosphere*, 54, pp.273 – 281.

KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B., 1998, “Advances in the Biosorption of Heavy Metals”, *Tibtech*, v. 16, pp. 291-300.

LAWS, E.A., 1993, “Aquatic Pollution”, An Introductory Text. 2nd ed. New York, *Interscience*. 611 pp.

LEE, J. D., 1997, *Química Inorgânica Não Tão Concisa*. 4ed. São Paulo, Edgard Blucher, 452 p.

LEE, J. D., 2000, *Química Inorgânica Não Tão Concisa*. 5ed. São Paulo, Edgard Blucher, 527 p.

LEUNG, W. C., WONG, M. F., CHUA, H., LO, W., YU, P. H. F., LEUNG, C. K. , 2000, “Removal and recovery of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge treating industrial effluents and municipal wastewater”, *Water Sci Technol*, pp. 233-240.

LIU, H. L., CHEN, B., Y., LAN, Y. W., CHENG, Y.C., 2004, “ Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*”, *Chemical Engineering Journal*, 97, pp.195-201.

LODEIRO, P., CORDEIRO, B., BARRIADA, J.L., HERRERO, R., SASTRE de VICENTE, M.E., 2005, “Biosorption of cadmium by biomass of Brown marine macroalgae”, *Bioresource Technology*, v.96, pp.1796-1803.

MADRID, Y., BARRIO-GORDOBA, CAMARA, C., 1998, “Biosorption of antimony and chromium species by *Spirulina platensis* and *Phaseolus*. Applications to bioextract antimony and chromium from natural and industrial waters”, *Analyst*, v. 123, p. 1593-1598.

MARCONDES, D. A. S., 1997, “Problemas com plantas daninhas aquáticas submersas em reservatórios de usinas hidroelétricas do complexo CESP”. In: *Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas*, Viçosa: Sociedade Brasileira da Ciência da Plantas Daninhas, p. 334.

MARTINS, D., CARDOSO, L. R., MORI, E. S., TANAKA, R.H., 2003, “Caracterização genética de acessos de *Egeria spp.* Coletados no estado de São Paulo utilizando RAPD”. *Planta daninha*, Viçosa – MG, v.21, p.1-6.

MASON H. J., DAVISON, A. G., WRIGHT, A. L., GUTHRIE, C. J., FAYERS, P. M., VENABLES, K. M., SMITH, N. J., CHETTLE, D. R., FRANKLIN, D. M., SCOTT, M. C., 1988, “Relations between liver cadmium, cumulative exposure, and renal function in cadmium alloy worker”. *Br J Ind Med*, 45, 12, pp.793-802.

MATHEICKAL, J.T., YU, Q., WOODBURN, G.M., 1998, “Biosorption of cadmium(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea Potatorum*”, *Water Research*, v.33, n.32, pp.335-342.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E., 1994, *Comportamento de cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH*. Tese

[Livre Docência], Piracicaba, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo (USP), pp. 197.

MATTUSCHKA, B., STRAUBE, G., 1993, “Biosorption of metals by a waste biomass”. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.58, pp.57-63.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P., 2001, “*Unit Operations of Chemical Engineering*”, Capítulo: 25, 6^a edição, Editora McGraw-Hill, 1114 pp.

METCALF, EDDY, 1991, *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. 3ed. New York: McGraw-Hill.

MOHAPATRA, H., GUPTA, R., 2005, “Concurrent sorption of Zn(II), Cu(II) and Co(II) by *Oscillatoria angustissima* as a function of pH in binary and ternary metal solutions”, *Science Direct*, v.96, p. 1387-1398.

MOORE, J.W., RAMAMOORTHY, S., 1984, “Heavy metals in natural waters”, *Springer-Verlag*, New York, pp.28-57.

MURALLEDHARAN, T. R., IYENGAR, L., VENKOBACHAR, C., 1991, “Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery”. *Current Science*, n.61, n.6, p.379-385.

NASCIMENTO, P.R.F., 2002, *Produção de biomassa de Egeria densa planchon, nos reservatórios da Hidrelétrica de Paulo Afonso – Bahia*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 46 p..

NEGRISOLI, E., MARTINS, D., VELINI, D.E, FERRERA, W. L. B., 2003, “Degradação de Diquat em condições de caixa d’água com e sem plantas de Egeria”. *Planta daninha*, Viçosa – MG, v.21, p.93-98.

NELDER, J. A., MEAD, R., 1965, “A Simplex Method for Function Minimization”, *The Computer Journal*, 7, 308p.

OFTER, R., YERACHMIEL, A., SHMUEL, Y., 2003, “Marine macroalgae as biosorbents for cadmium and nickel in water”, *Water Environment Research*, v.75, pp.246-253.

OLIVEIRA, F.C., MARQUES, M.O., BELLINGIERI, P. A., 1993, “Efeito da aplicação do lodo de esgoto em Latossolo Vermelho Escuro Textura média em sorgo granífero”. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO (24.: 1993: Goiânia) Anais...* Brasília: SBCS.

PACHECO, C. E. M., 1999, “Projeto piloto de prevenção à poluição em indústrias de bijuterias no município de Limeira 1998 – 99”, CETESB, São Paulo, Brasil, 23 p.

PACHECO, C. E. M., 2002a, “Compilação de Técnicas de Prevenção à Poluição para a Indústria de Galvanoplastia: Projeto Piloto de Prevenção à Poluição em Indústrias de Bijuterias no Município de Limeira”, CETESB, 4.ed., São Paulo, Brasil, 37 p.

PACHECO, C. E. M., 2002b, “Projeto piloto de prevenção à poluição em indústrias de bijuterias no município de Limeira: casos de sucesso”, CETESB, São Paulo, Brasil, 32 p.

PAGNANELLI, F., ESPOSITO, A., TORO, L., VEGLIO, F., 2003, “Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir- type empirical modelo”. *Water Research*. 37, pp.627–633.

PAGNANELLI, F., PETRANGELI PAPINI M., TRIFONI, M., TORO, L., VEGLIO, F., 2000, “Biosorption of metal ions on *Arthrobacter* sp: biomass characterization and biosorption modeling”. *Environ Sci Technol*. pp.2773-2778.

PERRY, R.H, CHILTON, C.H.,1980, “Manual da Engenharia Química”. Traduzido por MACEDO, H e outros. *Guanabara dois*, Rio de Janeiro, 5º edição, cap.16.

PERWAK, J., BYSSHE, S., GOYER, M.,1980, “ An exposure and risk assessment for copper”. Washington, DC: EPA. EPA-440/4-81-015.

PINTO, M. A. T.; CAVALCANTI, C. G. B. “Recuperação de lagos tropicais: Biotecnologia no controle da eutrofização em lagos tropicais - A experiência do lago Paranoá”.

REILLY, C., 1991, “Metal contamination of food”, *London:Elsevier Applied Science*. Cap. 6, pp.131-151.

RUBIO, J., “Unconventional Flocculation and Flotation”, 2003, *Em: Flotation and Flocculation: From Fundamentals to Applications, Proceedings from Strategic Conference and Workshop*, Hawaii, 2002, Edited by J. Ralston, J. Miller and J.Rubio, pp.17-32.

RUBIO, J, SCHNEIDER, I. A. H., 2003, “Plantas Aquáticas: Adsorventes Naturais para a Melhoria da Qualidade das Águas”. *XIX Prêmio Jovem Cientista – Água: Fonte de Vida*.

RUPP, M.T.C., 1996, *Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos*, tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

RUTHVEN, D. M., 1984, “*Principles of Adsorption and Adsorption Processes*”, John Wiley & Sons, New York, pp. 432.

SAEED, A., MUHAMMED, I., AKHTAR, M. W., 2005, “Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni e Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk)”, *Journal Hazardous Materials*, B117, pp. 65-73.

SAG, Y., KUTSAL, T., 1995, “Biosorption of Heavy Metals by *Zoogloea ramigera*: Use of Adsorption Isotherms and a Comparison of Biosorption Characteristics”, *The Chemical Engineering Journal*, v.60, pp.181-188.

SANCHEZ, L. E., 1995, “Control de La Contaminación de Las Aguas”, *II Curso Internacional de Aspectos Geológicos de Protección Ambiental*, Capítulo 17, volumen I, UNESCO, pp.265-281.

SANCHEZ, A., BALLESTER, A., BLAZQUEZ, M. L., GONZALEZ, F., MUNOZ, J., HAMMAINI, A., 1999, “Biosorption of copper and zinc by *Cymodocea nodosa*”, *FEMS Microbiol. Rev.*23, pp.527-536.

SCHNEIDER, I. A. H., RUBIO, J., SMITH, R. W., 2001, “Biosorption of metal from plant biomass”. *Exchange Adsorption or Surface Precipitation* $\forall$ *International Journal of Mineral Processing*, v.62, pp.111-120.

SCHNEIDER, I. A. H., RUBIO, J., 1999, “Sorption of heavy metal ions by the non-living biomass of freshwater macrophytes”, *Environ. Sci. Technol.*, pp. 2213-2217.

SCHIEWER, S., VOLESKY, B., 1995, “Modeling of proton-metal ion Exchange in biosorption”, *Environmental Science & Technology*, v.29, n.12, pp. 3049 – 3058.

SEADER, J.D, HENLEY, E.J., 1998, “Separation process principles”. New York, *John Wiley & Sons*, p.781-784, 872.

SEKHAR, S.C., THAM, K.W., CHEONG, K.W. 2003. "Indoor air quality and energy performance of air-conditioned office buildings in Singapore". *Indoor Air*, 13 (4), 315-331.

SENTHILKUMAAR, S., BHARATHI, S., NITHYANANDHI D., SUBBURAM, V., 2000, "Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions", *Biorecourse Technol*, 163-165.

SHENG, P.X., TING, Y., CHEIN, I.P., HONG, L., 2004, "Sorption of lead, copper, cadmium, zinc and nickel by marine alga biomass: characterization of biosorption capacity and investigation of mechanisms", *Journal of colloid and Interface science*, v.275, pp.131-141.

SILVA, E. A., 2001, *Estudo da Remoção dos Íons Cromo(III) e Cobre(II) em Colunas de Leito Fixo pela Alga Marinha Sargassum sp.*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil, 165p.

SILVEIRA, M. L. A., ALLEONI, L. R. F., CASAGRANDE, J. C., CAMARGO, O. A., 1999, Energia livre da reação de adsorção de cobre em latossolos ácidos. *Scientia Agricola*, Piracicaba, v. 56, p. 742-749.

SINGH, M., 1971," Equilibrium adsorption of boron in soils and clays". *Geoderma*, v.5, p.209-217.

SMITH, R., 2005, "Chemical process design and integration". *John Wiley & Sons*, Ltd, England, p.189-192.

SOLISIO, C., LODI, C., CONVERTI, A., DEL BORGHI, M., 2000, "The effect of acid pre-treatment on the biosorption of chromium(III) by *Sphaerotilus natans* from industrial wastewater", *Water Research*, v. 34, p. 3171-3178.

SPARKS, D.L. 1995. "Kinetics of metal sorption reactions". In H.E. Allen, C.P. Huang, G.W. Bailey, and A.R. Bowers (eds.). *Metal speciation and contamination of soil*. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan. p. 35-58.

SPOSITO, G., 1982, "On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena: II. The "two-surface" Langmuir equation". *Soil Science Society of America Journal*, v.46, p.1144-1152.

SPRAGUE, J.B., 1986, "Toxicity and tissue concentrations of lead, zinc, and cadmium for marine bivalve molluscs and crustaceans." *Report prepared for the International Lead Zinc Research Organization, Inc.*, North Carolina, USA, 215 pp

TANAKA, R. H. 2000. "Levantamento da ocorrência de plantas aquáticas nos reservatórios da CESP". *CESP Report*, São Paulo 25pp.

TAVARES, C. R. G, COSSICH, E. S, SILVA, E. A, RAVAGNANI, T. M. K., 2001, "Problemas Ambientales con Soluciones Catalíticas – I. El cromo em el curtido de pieles", *Cyted – Ciencia Y Tecnologia para el Desarrollo*, Cooperacio Iberoamericana. Cap VII, p.145 – 171 .

TEXIER, A.C., ANDRÈS, Y., FAUR-BRASQUET, C., LE CLOIREC, P., 2002, "Fixed bed study for lanthanide (La, Eu, Yb) ions removal from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas aeruginosa*: experimental data and modelization", *Chemosphere*, v. 47, p. 333-342.

THOMAZ, S. M., 1998, "Explosões populacionais de plantas aquáticas: sintoma de um problema". In: *Workshop de Controle de Plantas Aquáticas*, Brasília. Anais... Brasília: 1998. p. 16-17.

TOBIN, J. M., ROUX, J. C., 1998, "Mucor biosorbent for chromium removal from tanning effluent", *Water Research*, v. 32, p. 1407-1416.

TOBIN, J. M., WHITE, C., GADD, G. M., 1994, "Metal accumulation by fungus: applications in environmental biotechnology", *Journal of Industrial Microbiology*, v. 13, p. 126-130.

VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M.; SILVA, A. M. M., 1997, "Contribuição da cidade de Botucatu-SP com nutrientes (fósforo e nitrogênio) na eutrofização da represa de Barra Bonita". *Eclét. Quím.*, v. 22, p. 31-48.

VEGLIO, F., BEOLCHINI, F., TORO, L., 1998, "Kinetic modeling of copper biosorption by immobilized biomass", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, p. 1107-1111.

VEIT, M. T., 2006, *Estimação de parâmetros de transferência de massa para bioadsorção de cromo (III) e níquel (II) num sistema contínuo em coluna de leito fixo pela biomassa de*

alga marinha Sargassum filipendula. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PEQ/DEQ/UEM.

VELINI, E. D., 2000, “Controle de plantas daninhas aquáticas”. In: *Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas*, 22., Foz do Iguaçu. Palestras... Foz do Iguaçu: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, p. 137-47.

VICTÓRIO, S. S., CAMARGO, A. F. M., HENRY-SILVA, G. G., 2005, “Efeitos de diferentes concentrações de petróleo sobre macrófita aquática submersa enraizada *Egeria densa*”.

VIÑALS, M.J. 2001. “Visión general de los conflictos existentes en los humedales mediterráneos”. *Aguas subterráneas y medio ambiente*, serie c, Nº 1. Fundación Marcelino Botín. 73-97 p.

VOLESKY, B., 1990, “Biosorption of Heavy Metals”. *Boston: CRC Press, Inc.*, 396 p.

VOLESKY, B., HOLAN, Z.R., 1995, “Biosorption of Heavy Metals”, *Biotechnol. Prog.*, v. 11, pp. 235-250.

VOLESKY, B., 2001, “Hydrometallurgy”, 59, p. 203-216.

WINTON, M. D.; CLAYTON, J. S., 1996, “The impact of invasive submerged weed species on seed banks in lake sediments”. *Aquatic Bot.*, v. 53, p. 31-45.

YOUNG, R.A., 1993, “Introduction to the Rietveld Method”, In: Young, R.A. (ed.), *The Rietveld Method*, Oxford, University Press, London.

YU, T.R., 1997, “Chemistry of variable charge soils”. New York, Oxford, 505 p.

ZAMBON, G. A., 2003, *Remoção de chumbo (Pb^{+2}) utilizando zeólita natural clinoptilolita*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, 97 p..