

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

UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA PIXE NA AVALIAÇÃO DO
MECANISMO DE BIOSSORÇÃO DOS ÍONS Cu^{2+} , Zn^{2+} E Cd^{2+} PELA
MACRÓFITA *Egeria densa*

GUSTAVO HENRIQUE FIDELIS DOS SANTOS

TOLEDO – PR – BRASIL
FEVEREIRO DE 2012

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

UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA PIXE NA AVALIAÇÃO DO
MECANISMO DE BIOSSORÇÃO DOS ÍONS Cu^{2+} , Zn^{2+} E Cd^{2+} PELA
MACRÓFITA *Egeria densa*

Autor: Gustavo Henrique Fidelis dos Santos
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química em
cumprimento parcial aos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Engenharia Química, área
de concentração em Desenvolvimento de
Processos

Orientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba

FEVEREIRO - 2012
TOLEDO – PR

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.

Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

Santos, Gustavo Henrique Fidelis dos
S237u Utilização da espectroscopia PIXE na avaliação do
mecanismo de bioissorção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} pela
macrófita *Egeria densa* / Gustavo Henrique Fidelis dos
Santos. -- Toledo, PR : [s. n.], 2012.
xiv ; 133 f. : il. (algumas color.), tabs., figs.

Orientador: Dr. Aparecido Nivaldo Módenes
Coorientador: Dr. Carlos Eduardo Borba
Dissertação (Mestre em Engenharia Química) –
Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de
Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas.

1. Bioissorção 2. Íons metálicos 3. Metal pesado – Remoção
4. Espectroscopia de Raio X 4. Macrófitas aquáticas flutuantes
(*Egeria densa*) – Tratamento de efluentes 5. Mecanismos de
bioissorção 6. Metais pesados I. Módenes, Aparecido Nivaldo,
Orient. II. Borba, Carlos Eduardo, Orient. III. T.

CDD 20. ed. 660.28423

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha Família. À minha mãe Denise, ao meu irmão Gabriel, à minha “tata” Preta e à minha namorada Raquel, que estiveram sempre ao meu lado, me incentivando e ajudando nos bons e maus momentos.

AGRADECIMENTOS

Reconheço que este estudo é fruto de um trabalho coletivo.

Agradeço primeiramente à Deus, pelo Seu amor incondicional, pela Sua benevolência e pela Sua proteção. Pai, agradeço a Ti por me oferecer a dádiva da vida, por me proporcionar a oportunidade de viver entre pessoas que me ajudam a crescer e a me tornar um ser melhor todos os dias.

À minha mãe, à Preta e ao Gabi, pelo amor, carinho, conselhos e apoio durante todos os momentos da minha vida. A estas pessoas maravilhosas, que batalharam junto comigo com suas orações, nunca permitindo que eu desistisse perante as dificuldades.

À Raquel, companheira fiel, pelo amor e carinho recebido. Por estar sempre me incentivando nos momentos críticos, me aconselhando e me proporcionando uma vida repleta de felicidade. À compreensão e paciência em meus momentos de ausência, e por estar sempre ao meu lado.

À minha avó, meus tios e primos pelo apoio recebido, e por me ajudarem a me tornar a pessoa que hoje sou.

Ao Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes, orientador desta dissertação, pela oportunidade, dedicação e confiança em mim depositadas, e pelos enriquecedores ensinamentos e conselhos dados ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba, pela co-orientação, pelos ensinamentos, pela confiança, pela dedicação com o trabalho, pela compreensão quando não consegui desenvolver alguma atividade e principalmente pela amizade e conselhos recebidos ao longo dos anos de graduação e pós-graduação.

Ao Prof. Dr. Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones, pela co-orientação, pelos ensinamentos e conselhos, pela oportunidade dada para realização das análises no IFUSP e apoio para conclusão deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Márcia de Almeida Rizzutto, pela oportunidade de realizar as análises PIXE no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) do Instituto de Física da USP (IFUSP).

À colega e amiga Simoni Spohr, pela colaboração nos testes experimentais.

Aos amigos Fabiano e Caroline, pela sincera amizade e companheirismo, pelos estudos e bons momentos compartilhados, e pelo acolhimento em sua casa.

Aos amigos Lucas, Jamal, Fábio, Diego, Fernando, Priscila e Silvia, pelas longas conversas, idéias e troca de experiências, companheirismo.

Aos colegas do programa de Pós-Graduação que estiveram sempre junto comigo nessa caminhada, compartilhando momentos felizes e tristes.

Aos funcionários e técnicos do Departamento de Engenharia Química, Cleusa, Dirce, Paulo, Juliana e Deoclécio que me ajudaram a realizar este trabalho.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade de realizar o curso e a todos os professores que passaram pela minha vida.

Ao Laboratório Controle e Monitoramento de Poluição e ao Núcleo de Biotecnologia e Desenvolvimento de Processos Químicos (NBQ) por me oferecerem condições para realização dos experimentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo, que foi fundamental para realização deste trabalho.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que contribuíram de uma forma direta ou indiretamente para realização e conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	ii
AGRADECIMENTOS	iii
SUMÁRIO.....	v
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	xi
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT	xiv
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Poluição e contaminação da água	4
2.2. Metais pesados	5
2.3. Métodos de remoção de metais pesados.....	7
2.3.1. Adsorção	9
2.3.1.1. Cinética e mecanismo de adsorção	10
2.3.1.2. Tipos de adsorção	11
2.3.1.3. Adsorventes	14
2.3.2. Troca iônica.....	14
2.3.2.1. Cinética e mecanismo de troca iônica.....	16
2.3.2.2. Trocadores iônicos	17
2.3.3. Biossorção.....	21
2.3.3.1. Biossorventes.....	24
2.3.3.1.1. Macrófita aquática <i>Egeria densa</i>	27
2.3.3.2. Mecanismos envolvidos no processo de biossorção.....	29
2.3.3.3. Outros estudos do mecanismo de biossorção.....	34
2.4. Técnicas analíticas espectrométricas.....	37

2.4.1. Técnica PIXE.....	37
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1. Reagentes.....	40
3.2. Preparo das soluções padrões metálicas.....	40
3.3. Preparo da biomassa	40
3.4. Condicionamento da resina de troca iônica Amberlite IR 120.....	41
3.5. Determinação do ponto de carga nula, pH_{PCZ} , para biomassa e para resina	42
3.6. Especificação dos metais em solução	42
3.7. Ensaio de remoção e dessorção dos metais utilizando a biomassa <i>Egeria densa</i>	43
3.8. Ensaio de remoção e dessorção dos metais utilizando a resina Amberlite IR 120	44
3.9. Irradiação das amostras pelo método PIXE	44
3.10. Preparação dos alvos finos	47
3.11. Cálculo de concentração elementar	47
3.12. Preparação das amostras sólidas (alvos espessos)	50
3.12.1. Cálculo do fator de correção para alvos espessos.....	52
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
4.1. Carga elétrica superficial – determinação do pH_{PCZ} (ponto de carga zero) ...	54
4.2. Estudo de especificação química.....	57
4.3. Experimentos de remoção e dessorção da macrófita <i>Egeria densa</i> e da resina Amberlite IR 120.....	63
4.4. Cálculo da concentração elementar pela técnica PIXE	64
4.4.1. Cálculo das concentrações elementares em soluções líquidas	64
4.4.2. Cálculo das concentrações elementares para amostra sólida	67
4.4.2.1. Elementos químicos da biomassa <i>Egeria densa in natura</i>	69
4.5. Avaliação do contato da biomassa <i>in natura</i> com água destilada/deionizada	70

4.6. Experimento monocomponente com íons Cu^{2+}	71
4.6.1. Remoção dos íons Cu^{2+} utilizando a resina Amberlite IR 120.....	72
4.6.2. Remoção dos íons Cu^{2+} por meio da biomassa Egeria densa	74
4.6.3. Regeneração da resina Amberlite IR 120 tratada com íons Cu^{2+}	76
4.6.4. Regeneração da biomassa Egeria densa tratada com íons Cu^{2+}	77
4.7. Experimento monocomponente com íons Zn^{2+}	80
4.7.1. Remoção dos íons Zn^{2+} por meio da resina Amberlite IR 120	80
4.7.2. Remoção dos íons Zn^{2+} por meio da biomassa Egeria densa	82
4.7.3. Regeneração da resina Amberlite IR 120 tratada com íons Zn^{2+}	84
4.7.4. Regeneração da biomassa Egeria densa tratada com íons Zn^{2+}	85
4.8. Experimento monocomponente com íons Cd^{2+}	88
4.8.1. Remoção dos íons Cd^{2+} por meio da resina Amberlite IR 120	88
4.8.2. Remoção dos íons Cd^{2+} por meio da biomassa Egeria densa	90
4.8.3. Regeneração da resina Amberlite IR 120 tratada com íons Cd^{2+}	92
4.8.4. Regeneração da biomassa Egeria densa tratada com íons Cd^{2+}	94
4.9. Considerações finais	97
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	99
5.1. Conclusões.....	99
5.2. Sugestões	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
ANEXO I.....	117
A.I.1. Fundamentação física da técnica PIXE	117
A.I.2. Arranjo experimental.....	119
APÊNDICE A.....	124
APÊNDICE B.....	126
APÊNDICE C	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Principais metais presentes em efluentes industriais.	6
Tabela 2.2. Propriedades físico-químicas referentes aos íons Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . .	6
Tabela 2.3. Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química. ...	13
Tabela 2.4. Processo de troca iônica utilizando diferentes resinas catiônicas para remoção de metais pesados.	21
Tabela 2.5. Biossorção de Cd, Cu e Zn por diversas biomassas microbianas.	27
Tabela 2.6. Mecanismos e características dos processos de biossorção.	30
Tabela 2.7. Grupos químicos de ligação envolvidos na biossorção.	33
Tabela 3.1. Propriedades da resina Amberlite IR 120.	41
Tabela 4.1. Condições de operação para obtenção das melhores taxas de remoção.	64
Tabela 4.2. Limite de Detecção Condições de operação para obtenção das melhores taxas de remoção.	64
Tabela 4.3. Caracterização da macrófita aquática <i>Egeria densa in natura</i>	69
Tabela 4.4. Concentração dos elementos onde foi verificada variação de massa entre a fase líquida e sólida no contato da biomassa <i>Egeria densa</i> com água destilada/deionizada pelo método PIXE.	71
Tabela 4.5. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de remoção do íon Cu^{2+} utilizando a resina Amberlite IR 120 pelo método PIXE.	72
Tabela 4.6. Concentração em equivalente dos íons Cu^{2+} e Na^+ na fase líquida e sólida antes e depois do processo de remoção do cobre utilizando a resina Amberlite IR 120.	73
Tabela 4.7. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de biossorção do íon Cu^{2+} utilizando a macrófita <i>Egeria densa</i> pelo método PIXE.	74
Tabela 4.8. Concentração em equivalente dos íons Cu^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e Na^+ na fase líquida e sólida antes e depois do processo de biossorção do cobre utilizando a biomassa <i>Egeria densa</i>	75
Tabela 4.9. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da resina Amberlite IR 120 tratada com íons Cu^{2+} pelo método PIXE.	76

Tabela 4.10. Concentração em equivalência dos íons Cu^{2+} , Na^+ e Ca^{2+} na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da resina Amberlite IR 120 tratada com íons Cu^{2+}	77
Tabela 4.11. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da biomassa <i>Egeria densa</i> tratada com íons Cu^{2+} pelo método PIXE.	78
Tabela 4.12. Concentração em equivalente dos íons Cu^{2+} , K^+ , Na^+ e Ca^{2+} na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da biomassa <i>Egeria densa</i> tratada com íons Cu^{2+}	78
Tabela 4.13. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de remoção do íon Zn^{2+} utilizando a resina Amberlite IR 120 pelo método PIXE.....	80
Tabela 4.14. Concentração em equivalente dos íons Zn^{2+} e Na^+ na fase líquida e sólida antes e depois do processo de remoção do zinco utilizando a resina Amberlite IR 120.	81
Tabela 4.15. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de biossorção do íon Zn^{2+} utilizando a macrófita <i>Egeria densa</i> pelo método PIXE.....	82
Tabela 4.16. Concentração em equivalente do Zn^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e Na^+ na fase líquida e sólida antes e depois do processo de biossorção do zinco utilizando a biomassa <i>Egeria densa</i>	83
Tabela 4.17. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da resina Amberlite IR 120 tratada com íons Zn^{2+} pelo método PIXE.....	84
Tabela 4.18. Concentração em equivalente dos íons Zn^{2+} , Na^+ e Ca^{2+} na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da resina Amberlite IR 120 tratada com íons Zn^{2+}	85
Tabela 4.19. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da biomassa <i>Egeria densa</i> tratada com íons Zn^{2+} pelo método PIXE.....	86
Tabela 4.20. Concentração em equivalente dos íons Zn^{2+} , K^+ , Na^+ e Ca^{2+} na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da biomassa <i>Egeria densa</i> tratada com íons Zn^{2+}	86

Tabela 4.21. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de remoção do íon Cd^{2+} utilizando a resina Amberlite IR 120 pelo método PIXE.....	89
Tabela 4.22. Concentração em equivalente dos íons Cd^{2+} , CdCl^+ e Na^+ na fase líquida e sólida antes e depois do processo de remoção do cádmio utilizando a resina Amberlite IR 120.....	89
Tabela 4.23. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de biossorção do íon Cd^{2+} utilizando a macrófita <i>Egeria densa</i> pelo método PIXE.....	90
Tabela 4.24. Concentração em equivalente do Cd^{2+} , CdCl^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mn^{2+} e Na^+ na fase líquida e sólida antes e depois do processo de biossorção do íon Zn^{2+} utilizando a biomassa <i>Egeria densa</i>	91
Tabela 4.25. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da resina Amberlite IR 120 tratada com íons Cd^{2+} pelo método PIXE.	93
Tabela 4.26. Concentração em equivalente dos íons Cd^{2+} , CdCl^+ , Ca^{2+} e Na^+ na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da resina Amberlite IR 120 tratada com íons Cd^{2+}	94
Tabela 4.27. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da biomassa <i>Egeria densa</i> tratada com íons Cd^{2+} pelo método PIXE.	95
Tabela 4.28. Concentração em equivalente dos íons Cd^{2+} , CdCl^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mn^{2+} e Na^+ na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da biomassa <i>Egeria densa</i> tratada com íons Cd^{2+}	96
Tabela A.A.1. Valores dos fatores de correção elementares, calculados pelo software CLARA.....	126
Tabela A.B.1. Fator de resposta baixa PIXE Julho 2010 (linhas $\text{K}\alpha$).....	126
Tabela A.B.2. Fator de resposta baixa PIXE Julho 2010 (linhas $\text{L}\alpha$).....	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. As quatro etapas da cinética de adsorção.	11
Figura 2.2. Representação dos mecanismos de transferência de massa envolvidos nos processos de troca iônica.	17
Figura 2.3. Estrutura esquemática de uma resina trocadora de íons.	18
Figura 2.4. Reação de formação de uma resina de troca iônica a partir da copolimerização do estireno com DVB.	19
Figura 2.5. Estrutura de resinas microporosas e macroporosas.	20
Figura 2.6. Esquema de um processo de biossorção.	24
Figura 2.7. Macrófita aquática <i>Egeria densa</i>	28
Figura 2.8. Formação de um complexo entre um ácido carboxílico e um íon metálico.	31
Figura 2.9. Formação de um quelato entre uma hidroxila, um grupo carboxílico e um íon metálico.	31
Figura 2.10. Mecanismos de biossorção: Classificação de acordo com a dependência do metabolismo celular.	34
Figura 2.11. Mecanismos de biossorção: Classificação de acordo com o sítio onde o metal removido é encontrado.	34
Figura 2.12. Arranjo experimental básico da técnica PIXE.	38
Figura 2.13. Esquema de funcionamento de um acelerador eletrostático utilizado na técnica de PIXE.	39
Figura 3.1. Câmara de vácuo do acelerador do LAMFI: porta-amostras (PA), detectores (D1 e D2), copo de Faraday (CF), alvo (A) e feixe iônico (FI).	45
Figura 3.2. Arranjo experimental para análise PIXE do Lamfi. A – porta-amostra, C – colimador, D1 e D2 – detectores de Si(Li), F – copo de Faraday.	45
Figura 3.3. Anéis com filme kimfol para gotejar as amostras.	47
Figura 3.4. Rendimento efetivo para as linhas $K\alpha$ e $L\alpha$ em função do número atômico, cujas energias foram obtidas pelo detector de Si(Li) de baixa energia.	49
Figura 3.5. Pastilhador de aço inox – corpo e pistões inferior e superior.	50
Figura 3.6. Pastilhador em processo de prensagem entre pistões.	51
Figura 3.7. Pastilha composta por biomassa.	51

Figura 3.8. Pastilhas de biomassa aderidas aos discos.....	52
Figura 4.1. Distribuição das cargas superficiais da biomassa <i>Egeria densa</i>	55
Figura 4.2. Distribuição das cargas superficiais para resina Amberlite IR 120.....	55
Figura 4.3. Especificação da solução de cloreto de cobre 4 mEq L ⁻¹ em função do pH.	58
Figura 4.4. Especificação da solução de cloreto de zinco 4 mEq L ⁻¹ em função do pH.	60
Figura 4.5. Especificação da solução de cloreto de cádmio 4 mEq L ⁻¹ em função do pH.	61
Figura 4.6. Especificação da solução de cloreto de cálcio 4 mEq L ⁻¹ em função do pH.	62
Figura 4.7. Espectro PIXE de baixa energia para uma amostra de água destilada/deionizada analisado pelo programa AXIL.	65
Figura 4.8. Espectro PIXE de baixa energia para uma amostra da biomassa <i>Egeria densa</i> analisado pelo programa AXIL.....	68
Figura 4.9. Espectro PIXE de baixa energia para uma amostra do padrão referenciado de folha de tomate analisado pelo programa AXIL.....	68
Figura A.1. Esquema da interação do feixe iônico com o átomo, emitindo o raio-X característico.....	117
Figura A.2. Esquema de níveis de energia com as principais transições de níveis dos elétrons que substituem as vacâncias deixadas pela ionização do átomo pelo feixe de prótons.....	118
Figura A.3. Geometria do arranjo PIXE.....	120
Figura A.A1. Tela inicial do <i>software</i> CLARA com as possíveis configurações (ABURAYA, 2005).....	125
Figura A.A.2. Definição das matrizes principal e secundária.	125

SANTOS, Gustavo Henrique Fidelis. **Utilização da espectroscopia PIXE na avaliação do mecanismo de bioissorção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} pela macrófita *Egeria densa***. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2012. 133 p.

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar os mecanismos de bioissorção envolvidos na remoção dos íons cobre, zinco e cádmio pela macrófita aquática *Egeria densa* inativa. Experimentos de sorção monocomponente foram realizados em sistema batelada, misturando 0,3 g do bioissorvente com 50 mL de solução metálica, com pH inicial 5,0, sob agitação constante e temperatura controlada em 30°C, em uma incubadora refrigerada com agitação. A determinação da concentração das espécies iônicas nas fases líquida e sólida foi realizada pela técnica espectroscópica PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*). As medidas foram realizadas no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos do Instituto de Física da USP. Foram realizados experimentos para determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) da biomassa e elaborados diagramas de especiação dos metais. O pH_{PCZ} da macrófita *Egeria densa* foi encontrado na faixa entre 5,0 a 6,5. Por meio de diagramas de especiação, observou-se que as formas iônicas Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Ca^{2+} são predominantes nas faixas de pH entre 0 - 5,0; 0 - 5,0; 0 - 8,0 e 0 - 10,0, respectivamente. O pH final medido em todos experimentos de bioissorção e de regeneração da biomassa, foi em média de $5,0 \pm 0,2$. Desta forma, nos experimentos de sorção, os íons cobre, zinco, cádmio e cálcio encontravam-se na forma divalente. Nas condições operacionais utilizadas, a bioissorção dos íons metálicos cobre, cádmio e zinco, pela macrófita *Egeria densa*, em pH inicial 5,0, ocorreu principalmente pelo mecanismo de troca iônica, com os cátions cálcio, sódio e potássio. Na regeneração da macrófita utilizando solução de CaCl_2 , também foi verificado que o mecanismo envolvido neste processo foi de troca iônica. O processo de dessorção dos íons metálicos ocorreu, devido ao comportamento da biomassa ser equivalente a de um trocador iônico.

PALAVRAS-CHAVE: Mecanismos de bioissorção, espectroscopia PIXE; *Egeria densa*; Metais.

SANTOS, Gustavo Henrique Fidelis. **Study of biosorption mechanism of Cu²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺ by *Egeria densa* macrophyte using pixe spectroscopy.** Master Dissertation in Chemical Engineering. West Paraná State University. 2012. 133 p.

ABSTRACT

The main objective of this study was to evaluate the types of biosorption mechanisms involved in the removal of copper, zinc and cadmium divalent ions by dead *Egeria densa* macrophyte biomass. Batch adsorption experiments, consisting of mixtures of 0.3 g biomass and 50 mL metal solution were performed at initial pH 5, and under constant temperature (50 °C) and shaking conditions. The PIXE analytical technique was applied to determine the metal concentration in aqueous and solid phases. All PIXE measurements were performed at the Ion Beam-based Material Analysis Laboratory of the Physics Institute of the São Paulo University. Preliminary to adsorption experiments, the point of zero charge assigned to *E. densa* biosorbent was determined to be at a 5.0-6.5 pH value range. From metal speciation diagrams, the Cu, Zn, Cd and Ca divalent ions are expected to be majorities below the pH values of 5, 6, 8, and 10, respectively, whereas above these pH regions other metal compounds are mainly expected. As confirmed by measured pH values of 5.0 ± 0.2 at all experiments of adsorption and desorption, *E. densa* biosorbent submerged in each metal solution has exhibited zero net electrical charge on its surface, indicating that the removals of Cu²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺ and the desorption of these metal ions should be mainly performed by the ion exchange mechanism. According to the mass balance analysis performed for each metal adsorption experiment, the ion exchange process was confirmed to be the main mechanism for the metal removal and desorption by the *E. densa* biosorbent. At pH value of 5 the *E. densa* biosorbent surface shows a behavior of ion exchanger.

KEY-WORDS: Biosorption mechanism; PIXE spectroscopy; *Egeria densa*; Metals.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A poluição dos corpos d'água devido ao lançamento de efluentes industriais é um problema bastante debatido e estudado. Este problema é consequência do crescimento populacional e do desenvolvimento do setor industrial. A poluição da água pode ser definida como qualquer alteração física, química ou biológica que altere sua qualidade, tornando-a imprópria para o consumo dos organismos vivos.

A preocupação com a poluição do meio ambiente vem se intensificando de modo significativo e tomando novas dimensões há apenas poucas décadas. A importância da preservação dos recursos hídricos tem levado à necessidade de monitoramento e controle da poluição destes ambientes. Os metais pesados estão entre os contaminantes mais tóxicos e persistentes do ambiente aquático (HATANO & SHOJI, 2010). O controle da contaminação causada pelo despejo de efluentes contendo metais pesados tem levado as indústrias a buscarem novos processos de tratamento para seus efluentes. Atualmente, as pesquisas buscam métodos alternativos, que reúnam eficiência no tratamento do efluente, simplicidade na execução, além do baixo custo material e operacional (FU & WANG, 2011).

A biossorção é uma técnica alternativa aos métodos tradicionais de tratamento, pois oferece vantagens quanto ao baixo custo operacional, à alta eficiência na remoção e recuperação de metais pesados em soluções aquosas e a possibilidade de regeneração da biomassa (DEMIRBAS, 2008; PIETROBELLI *et al.*, 2009; FAGUNDES-KLEN *et al.*, 2010; MÓDENES *et al.*, 2011).

A biossorção é um processo que envolve a remoção de substâncias tóxicas em solução aquosa a partir de matéria orgânica (biomassa). As biomassas utilizadas neste processo podem ser microbianas (bactérias, fungos e microalgas), biomassa vegetal morta (restos de plantas, macrófitas) e partes ou tecidos específicos de vegetais (cascas, bagaços, sementes) encontrados em resíduos da agricultura e nas indústrias farmacêuticas e de alimentos (SUD *et al.*, 2008 e FAROOQ *et al.*, 2010).

Há vários grupos químicos na superfície do bioissorvente que poderiam servir como sítios ativos para sorver metais, como grupos acetamido, amina, fosfato, amida, sulfidril, carboxila, hidroxila, sulfatos, entre outros. Em algas, os principais grupos encontrados são carboxila e sulfatos. Entretanto, a presença de alguns grupos funcionais não garante sua acessibilidade para a sorção (VOLESKY & HOLAN, 1995).

A interação entre o metal e os grupos químicos presentes na superfície do bioissorvente pode ser atribuída a diferentes mecanismos, como quelação, complexação, microprecipitação, adsorção e troca iônica, sendo este último reconhecido como o principal (DAVIS *et al.*, 2003). Segundo KRATOCHVIL & VOLESKY (1998), a captura dos metais pelos bioissorventes ocorre pela combinação destes mecanismos.

O melhor entendimento dos mecanismos envolvidos no processo de bioissorção é fundamental para aplicação da técnica sob condições industriais. Este conhecimento possibilita condições para otimização do processo a nível molecular, desenvolvimento de um processo economicamente mais viável e rentável, utilização de materiais bioissorventes mais baratos e eficientes, e simplificação na análise do processo (VOLESKY, 2001).

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo principal avaliar o grau de participação dos mecanismos de bioissorção na remoção dos íons metálicos cobre, cádmio e zinco em solução aquosa pela biomassa da macrófita *Egeria densa* inativa. Esta avaliação foi realizada a partir dos princípios de conservação de massa e dos princípios de eletroneutralidade dos metais nas fases líquida e sólida.

Neste trabalho, foram realizados experimentos para determinação do ponto de carga zero do bioissorvente (pH_{PCZ}) e foram obtidos diagramas de especiação de cada espécie metálica em solução aquosa, utilizando o *software* HYDRA®. Para identificar e quantificar os elementos, presentes na fase líquida e na fase sólida, foi utilizado como ferramenta analítica a técnica de espectroscopia PIXE – *Particle Induced X-Ray Emission*. Segundo TABACNIKS (1983), esta ferramenta analítica possui como vantagens ser uma técnica multielementar não destrutiva de elevado grau de precisão e sensibilidade.

A apresentação deste trabalho está dividida em cinco capítulos.

Neste capítulo é apresentada, de forma resumida, uma justificativa da necessidade de estudar o processo de biossorção como uma técnica de tratamento de efluentes industriais contaminados com metais pesados, os objetivos deste trabalho e a forma como foi organizado. No capítulo 2 é apresentada uma breve revisão bibliográfica na qual são abordados temas como a contaminação e poluição das águas, toxicidade dos metais pesados, métodos de remoção dos metais em solução, descrição dos processos de adsorção, troca iônica e biossorção, aplicabilidade dos biossorventes, mecanismos de biossorção e descrição das técnicas analíticas espectrométricas, como PIXE. No capítulo 3, são apresentados os reagentes utilizados, a metodologia utilizada para estudo do pH_{PCZ} , o *software* por qual foram elaborados os diagramas de especiação química, as condições operacionais utilizadas nos ensaios de remoção dos metais e de regeneração da biomassa. No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos, juntamente com as discussões sobre a influência do pH e sobre os mecanismos identificados no processo de biossorção. E finalmente, no capítulo 5 são apresentadas, as principais conclusões deste trabalho e sugestões para futuros estudos.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Poluição e contaminação da água

A água é um recurso natural vital para homens, animais e vegetais. BARBOSA & BARRETO (2008) destacam a essencialidade da água para a vida terrestre, sua característica como solvente universal e sua participação na organização dos ecossistemas vegetais e animais, e das populações humanas.

Grande parte das espécies terrestres são diretamente afetadas pela existência de água doce, composta principalmente por lençóis freáticos, rios, lagos, glaciares, etc.

Apesar da importância para a humanidade, observa-se que a qualidade da água está se deteriorando cada vez mais rápido, principalmente devido a crescente concentração populacional, falta de saneamento básico e poluição industrial.

A degradação da qualidade das águas pelas atividades humanas decorre da poluição e da contaminação. Apesar destes termos, comumente usados como sinônimos, por se referirem à mudança nas características da água, definem condições diferentes. A contaminação relaciona-se à constituição ou à presença de substâncias ou elementos nocivos à vida não perceptíveis pelos sentidos humanos. A poluição corresponde a toda alteração física, química ou biológica que prejudique a natureza e a qualidade do corpo d'água. Estes processos podem ou não ocorrer associados.

A poluição dos recursos hídricos pelo lançamento de resíduos industriais começou a ser investigada entre as décadas de 60 e 70, quando percebeu-se que muitos poluentes não se alteravam em substâncias inertes por processos naturais físicos, químicos ou biológicos durante um longo período de tempo (BAIRD, 2002). Dentre os poluentes persistentes, podem-se citar os metais pesados.

A partir da consciência gerada pela poluição humana, começou-se a difundir questões relacionadas à problemática ambiental.

2.2. Metais pesados

O termo “metal pesado” é aplicado a elementos inorgânicos, incluindo metais, semimetais e não metais, que possuem número atômico maior que 20 ou peso específico maior que 5 g cm^{-3} (MALAVOLTA, 1994). Estes elementos são contaminantes inorgânicos e poluentes, pois são nocivos à saúde do homem e podem alterar as características físicas, químicas ou biológicas de águas naturais, ar, solo, plantas e alimentos (KARNITZ JÚNIOR, 2007).

Os metais pesados podem ser divididos em dois grupos. Os oligoelementos ou micronutrientes essenciais, que são os elementos requeridos em pequenas quantidades por plantas e animais sendo necessários para o ciclo vital dos organismos, como boro, cobalto, cobre, molibdênio, manganês, níquel, selênio e zinco. O outro grupo são os micronutrientes não essenciais, ou seja, não possuem uma determinada função biológica e quando em concentrações elevadas causam doenças. Os principais elementos que se enquadram neste grupo são cádmio, cromo, chumbo, mercúrio, titânio, antimônio, bismuto e urânio (PINO, 2005).

Os metais pesados possuem como característica, serem elementos de alta mobilidade e não biodegradáveis, sendo dificultosa sua eliminação por parte dos organismos. Devido a estas características possuem a capacidade de se bioacumularem e biomagnificarem em toda cadeia alimentar ecológica. Estes elementos podem ocorrer naturalmente no meio ambiente através do intemperismo das rochas, denominada origem litogênica. Outra origem dos metais pesados no meio ambiente é a partir das atividades industriais, agropecuárias e domésticas, denominada origem antropogênica.

O problema da contaminação dos metais pesados no ambiente aquático advém principalmente das ações antrópicas. Na Tabela 2.1, apresentam-se alguns setores industriais, citando os metais pesados contidos em seus efluentes.

Os efeitos nocivos ocasionados por estes elementos à saúde humana são evidenciados pelas doenças que causam. Estes poluentes, como resultado de seu efeito acumulativo, contribuem para o aumento do risco de câncer e anormalidades reprodutivas. Dependendo da concentração ao que o organismo é exposto, pode-se resultar em morte.

Tabela 2.1. Principais metais presentes em efluentes industriais.

Setores industriais	Metais contaminantes
Indústria petroquímica	Cd, Cr, Fe, Hg, Pb, Sn, Zn
Refino do petróleo	Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Ni, Zn
Galvanoplastia	Cr, Cu, Ni, Zn
Mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se
Tinturarias e pigmentos	Ba, Co, Cr, Cu, Pb
Curtumes	Ba, Cr, Cu
Fertilizantes	Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn
Fabricação de reagentes	Cd, Cr, Fe, Hg, Pb, Sn, Zn
Fabricação de papel	Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Sn e Zn
Fundições que trabalham com aço	Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Ni, Sn, Zn
Explosivos	Cr, Pb, Hg

Fontes: DEAN, (1972) e BRAILE & CAVALCANTI, (1993).

A presença dos metais pesados, também altera o funcionamento correto do sistema endócrino, cardíaco, respiratório e nervoso, sendo responsáveis por intoxicações crônicas, alergias, problemas com cáries e dentes manchados, problemas nas membranas mucosas, no fígado, entre outros (FRANCISCHETTI, 2004).

Na Tabela 2.2 são apresentadas algumas propriedades dos metais investigados neste trabalho.

Tabela 2.2. Propriedades físico-químicas referentes aos íons Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} .

Propriedades	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Configuração eletrônica	$[\text{Kr}]4d^{10}5s$	$[\text{Ar}]3d^94s$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s$
Eletronegatividade	1,69	1,90	1,65
Raio iônico (Å)	0,97	0,73	0,74
Potencial ou energia de ionização (eV)	8,99	7,72	9,39
Número de coordenação	4, 6 e 8	2 e 4	4
Potencial de redução padrão (V)	-0,40	0,34	-0,76

Fonte: LEE, (2000).

Estes metais apresentam-se como componentes tóxicos para os organismos vivos do ecossistema. Em águas destinadas ao consumo humano, a concentração máxima de cádmio, cobre e zinco, aceita pela Organização Mundial

da Saúde (OMS), é de 0,005; 1,5 e 5,0 mg L⁻¹, respectivamente (PETRONI, 1999).

Segundo a legislação brasileira, a qual dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, e que também estabelece as condições e os padrões de lançamento de efluentes, o valor máximo admissível para o lançamento de efluentes contendo cádmio, cobre e zinco é 0,2; 1,0 e 5,0 mg L⁻¹, respectivamente (CONAMA, 2005).

Os metais pesados escolhidos como objeto de estudo neste trabalho foram o cádmio, o cobre e o zinco. Esta escolha foi fundamentada na importância da remoção e recuperação destes metais, na presença em larga escala em efluentes industriais e para dar continuidade a pesquisas de biossorção que utilizaram como biossorvente a macrófita *Egeria densa*, como a realizada por PIETROBELLI (2007).

2.3. Métodos de remoção de metais pesados

Existem vários métodos empregados para o tratamento de efluentes industriais contaminados com metais pesados. Por isso, análises de questões como praticidade na implementação e na utilização do método e o custo-benefício, são necessárias. Algumas das metodologias aplicadas na indústria são: precipitação química, coagulação-floculação, processos de filtração com membranas, processos eletroquímicos e processos de sorção como adsorção, troca iônica e biossorção.

Alguns trabalhos combinam estas metodologias buscando a otimização no processo de remoção dos íons metálicos em solução aquosa. Por exemplo, no trabalho de FENG *et al.* (2000), foi investigado a remoção de metais pesados como cobalto, cromo, cobre, cádmio, ferro, magnésio, manganês, níquel, zinco presentes em águas ácidas de mina utilizando o processo de precipitação seguido pelo processo de troca iônica. GROSH *et al.* (2011) realizaram a redução de íons Zn²⁺ presentes em efluente da indústria de seda combinando o tratamento eletro-Fenton com precipitação química. AL-ABRI *et al.* (2010) investigaram a remoção de cobre, cobalto, níquel, zinco e cádmio em solução aquosa através da combinação da coagulação com a ultrafiltração e nanofiltração.

Os sistemas de tratamentos de efluentes industriais, em sua maioria, são constituídos de processos físico-químicos seguidos de tratamentos biológicos. Essa integração de processos tem como objetivo aperfeiçoar o sistema de tratamento (QUEISSADA *et al.*, 2011).

A precipitação química é um processo convencional de tratamento aplicado à remoção de íons de metais pesados em efluentes industriais, pois trata-se de um método de baixo custo e de fácil execução (FU & WANG, 2011). A desvantagem desta técnica é a formação de grande quantidade de lodo contendo compostos tóxicos. De acordo com MAROUN (2006), este lodo gerado é classificado como resíduo perigoso.

A coagulação-floculação é um dos tratamentos mais utilizados pelas indústrias de galvanoplastia, pois apresentam custo inferior comparado a outras técnicas de tratamento (VAZ, 2009). Possui como vantagem ser uma técnica de simples operação, e como desvantagens, a exigência de reagentes químicos e a remoção incompleta dos metais pesados. Por isso esta técnica deve ser seguida de outros processos de tratamento (VERMA *et al.*, 2012).

Os processos de filtração com membranas (PSM) utilizam diferentes tipos de membranas sintéticas para a separação de substâncias das mais variadas espécies e tamanhos, apresentando alta eficiência na remoção de metais pesados e fácil operação. Os PSM são classificados em: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, diálise e eletrodialise (FU & WANG, 2011). As desvantagens desta técnica são o elevado custo de operação e a redução de rendimento do processo à medida que as impurezas se depositam na camada filtrante, causando bloqueio progressivo (FAROOQ *et al.*, 2010).

Processos eletroquímicos como eletrocoagulação, eletroflotação e eletrodeposição possuem vantagens como o grande potencial no tratamento de efluentes orgânicos e/ou inorgânicos, o reduzido tempo de tratamento, a não exigência de insumos químicos e a pequena área de instalação quando comparada a outros processos (EMAMJOMEH, & SIVAKUMAR, 2009; PALACIO *et al.*, 2009 e ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2011). Porém, estes processos possuem desvantagens como, a substituição regular dos eletrodos, o elevado consumo de energia elétrica e a alta condutividade do efluente (BORBA, 2010).

Apesar da variabilidade de metodologias, algumas destas técnicas mostram-se restritas pela inviabilidade econômica, como os processos de filtração por membranas e os processos eletroquímicos. Outras metodologias possuem baixa eficiência na remoção de metais em concentrações relativamente baixas, formando grande quantidade de lodo tóxico, como a precipitação química e a coagulação-floculação.

2.3.1. Adsorção

A adsorção é uma operação unitária de separação de componentes que ocorre através da transferência de massa, envolvendo uma corrente líquida ou gasosa (fase fluida) e um sólido poroso, denominado adsorvente. Na fase fluida podem estar presentes uma ou mais substâncias, denominadas adsorvato. Quando as duas fases entram em contato, o adsorvato se difunde, transferindo-se do seio da solução líquida ou gasosa para a superfície do adsorvente (HEUMANN, 1997).

A adsorção é reconhecida como um método efetivo, eficiente e econômico na remoção de metais pesados no tratamento de águas residuárias (QU, 2008). A adsorção é um processo que oferece flexibilidade e simplicidade de projeto, facilidade de operação e se caracteriza por ser eficiente mesmo quando a concentração do poluente é baixa (FU & WANG, 2011). Em alguns casos a adsorção pode ser reversível, podendo o material adsorvente ser regenerado pelo processo de dessorção. Este método possui como desvantagem ser um processo onde ocorre somente a transferência de massa dos metais de uma fase para outra. Dependendo do material adsorvente, a adsorção pode apresentar outras desvantagens como, elevado custo e difícil separação entre o adsorvente e a fase fluida (FAROOQ *et al.*, 2010).

O estudo e a utilização do processo de adsorção a nível industrial não é recente. Os materiais adsorventes foram descobertos na segunda metade do século XVIII, quando foi observada a adsorção de gases por carbono ativado, sendo utilizado na confecção de máscaras para proteção durante a Primeira Guerra Mundial (ALVES, 2007).

A tendência do aumento de concentração e o acúmulo do adsorvato sobre a superfície do adsorvente é o que caracteriza o processo de adsorção, logo quanto maior for a área superficial do adsorvente, maior será a eficiência do processo de adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos porosos.

O processo de adsorção é dependente de um conjunto de fatores, como:

- Estrutura molecular ou natureza do adsorvente (polaridade, área superficial, distribuição do tamanho dos poros, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material);
- Natureza e a concentração do adsorvato (polaridade, tamanho e diâmetro da molécula, ponto de ebulição, solubilidade e acidez ou basicidade);
- Condições de adsorção (temperatura, pressão, viscosidades, concentração do soluto, pH da solução, velocidade de agitação, tempo de contato e relação sólido-fluído) (FOUST, 1982).

2.3.1.1. Cinética e mecanismo de adsorção

O mecanismo da adsorção sobre sólidos porosos segue diferentes etapas, como a difusão do adsorvato da fase fluida para a superfície externa do adsorvente (difusão no filme externo), a difusão do adsorvato no interior do adsorvente (difusão intrapartícula) e a adsorção do adsorvato na superfície externa ou nos poros do adsorvente. De acordo com a Figura 2.1, a cinética de adsorção pode ocorrer de diferentes maneiras.

A cinética de adsorção inicia-se pela etapa de difusão no filme externo (1) seguida pela adsorção na superfície externa do adsorvente (2). Após estas etapas, ocorre a difusão intrapartícula, etapa que envolve dois diferentes fenômenos. Um dos fenômenos é a difusão do adsorvato no interior dos macroporos, seguida pela adsorção da molécula na superfície do adsorvente (3a e 4). Outro fenômeno é quando o adsorvato é primeiramente adsorvido na superfície do adsorvente, e difunde-se de um sitio para outro no interior dos microporos (4 e 3b).

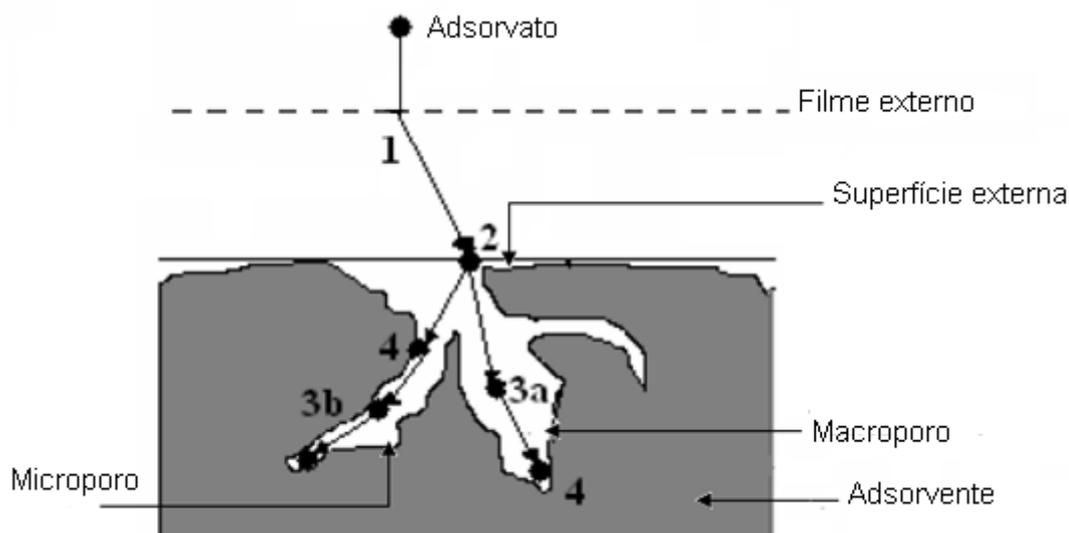


Figura 2.1. As quatro etapas da cinética de adsorção (GOLIN, 2007).

A cinética de adsorção pode ser controlada por uma ou mais das etapas descritas (CIOLA, 1981). A primeira etapa de adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do adsorvato pode acelerar a difusão das moléculas da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do adsorvato. A terceira etapa é geralmente considerada a mais determinante, e depende se o adsorvente é macroporoso ou microporoso. (FRANCISCHETTI, 2004).

2.3.1.2. Tipos de adsorção

O fenômeno da adsorção é termodinamicamente explicado pela existência de forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida, que, dessa forma, passa a apresentar insaturação. Em estudos de adsorção, o conhecimento da variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) é um fator importante para determinação da espontaneidade e do tipo da reação (BONIOLO, 2008).

O seu valor pode ser estimado pela Equação (01) quando o processo encontra-se em equilíbrio.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_{eq}) \quad (01)$$

Sendo: R = constante universal dos gases perfeitos; T = temperatura absoluta e K_{eq} = constante de equilíbrio da reação.

A partir do valor da energia livre de Gibbs pode-se identificar se o processo de adsorção é químico ou físico. Valores de ΔG° maiores que 20 kJ indicam adsorção química e valores inferiores indicam que o processo de adsorção corresponde a uma adsorção física (BONIOLO, 2008). As reações são espontâneas em sistemas onde houve liberação de energia e, portanto, o valor de ΔG° é negativo. Quando o $\Delta G^\circ > 0$, houve absorção de energia para a formação de produtos, de forma que as reações não são espontâneas (MONTEIRO, 2009).

Portanto, dependendo das forças de interação entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material sólido adsorvedor, dois tipos principais de adsorção podem ser observados: a adsorção física ou fisiossorção e a adsorção química ou quimiossorção (FOUST, 1982).

Na fisiossorção, as forças geradas no processo de adsorção são fracas, caracterizadas por interações moleculares que envolvem dipolos permanentes e dipolos induzidos, causando uma atração superficial, denominada de forças de van der Waals (CLARK, 2010). Neste processo pode haver formação de camadas moleculares sobrepostas, ou seja, a superfície do adsorvente é coberta por uma camada de moléculas do adsorvato e sobre esta camada outras moléculas podem ser depositadas (LINHARES, 2009).

A força de van der Waals é resultado de uma fraca atração eletrostática entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. Esta força de atração é fraca, pois a carga eletrônica do adsorvente não se distribui de maneira uniforme e algumas partes da superfície do adsorvente possuem menos cargas que outras.

A reversibilidade, denominada como dessorção, ocorre na adsorção física devido às fracas interações moleculares e aos baixos valores de calor de adsorção. A formação de camadas moleculares sobrepostas, também facilita a recuperação do adsorvato, favorecendo a dessorção (ALVES, 2007).

Na quimiossorção, as forças geradas são altamente estáveis, principalmente quando reações químicas de alta energia estão envolvidas. As moléculas de gases ou líquidos ficam aderidas sobre a superfície do adsorvente por meio da formação de ligações químicas entre as moléculas do adsorvato e do adsorvente (CLARK, 2010). Por necessitar da ocorrência de ligação química entre as espécies envolvidas, a quimiossorção torna-se específica, ou seja, é a forma

menos comum. Geralmente, neste tipo de adsorção forma-se uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (LINHARES, 2009).

A adsorção química caracteriza-se por um forte grau de interação entre as moléculas de adsorvato e a superfície do adsorvente, ocorrendo liberação de calor (GOLIN, 2007). Devido a estas fortes interações, o processo de quimiossorção dificilmente é reversível, já que a energia necessária para quebrar as ligações é muito alta (FOUST, 1982). Por isto, este processo ocorre normalmente a elevadas temperaturas, quando a energia de ativação está disponível para a quebra das ligações químicas.

Na Tabela 2.3 são apresentadas as principais diferenças entre a adsorção física e a adsorção química.

Tabela 2.3. Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção química
Causada por forças de van der Waals	Causadas por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferências de elétrons	Há transferências de elétrons
Calor de adsorção = 2-6 kcal.mol ⁻¹	Calor de adsorção = 10-200 kcal.mol ⁻¹
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica	Somente há formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Rápida
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: TEIXEIRA *et al.* (2001).

2.3.1.3. Adsorventes

Na adsorção, a escolha do adsorvente é um ponto determinante para se obter alta eficiência no processo. Os adsorventes são materiais seletivos quanto à capacidade de adsorverem solutos específicos (FOUST, 1982). Na escolha do adsorvente mais adequado, deve-se levar em consideração fatores como concentração e tipo de soluto a ser removido da fase fluída, ponto de carga zero da superfície, presença de grupos funcionais superficiais, porosidade, área específica e quantidade de macro, meso e microporos.

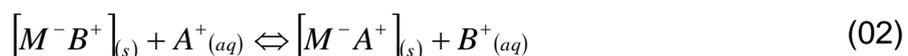
Os adsorventes mais utilizados são: carvão ativado, sílica-gel, alumina ativada e algumas argilas (MCCABE *et al.*, 2005). Dentre estes materiais, o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado na remoção de metais pesados presentes em fluídos, resultado da alta área superficial, estrutura micro, meso e macroporosa e sua superfície química possuir características variadas (DIAS *et al.*, 2007). Devido a desvantagem em termos de custo, pesquisadores buscam produzir adsorventes alternativos ao carvão ativado, chamados de adsorventes de baixo custo. Dentre estes materiais, podem-se destacar: quitosana, argila, turfa, cinzas e resíduos industriais (BABEL & KURNIAWAN, 2003).

2.3.2. Troca iônica

A troca iônica é um processo baseado na competição entre íons presentes em uma fase livre (líquida) com os íons presentes em uma fase sólida, também conhecida como trocador iônico, fase sólida ou matriz. Os íons difusíveis ou contra-íons da fase sólida são trocados por íons de cargas iguais (positivas ou negativas) presentes inicialmente na fase líquida. Esta troca é reversível e estequiométrica. A fase sólida é granulada e possui a propriedade de reter seletivamente uma, ou mais espécies iônicas presentes na fase líquida (HELFFERICH, 1962).

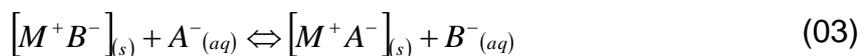
Este processo possui como vantagens possuir alta capacidade de remoção de metais pesados de águas residuárias, mesmo em baixas concentrações, rápida cinética na remoção de metais, alta capacidade de regeneração dos trocadores iônicos e ser uma técnica altamente seletiva (FU & WANG, 2011).

Esta tecnologia possui diversas aplicações analíticas e preparativas, tanto na pesquisa quanto na indústria. É aplicada ao tratamento de efluentes, e consiste na substituição de íons indesejáveis (tóxicos) por uma quantidade equivalente de espécies iônicas que apresentam um menor risco de toxicidade ao ambiente. O processo de troca iônica pode ser representado pela Equação (02) descrita abaixo (TENÓRIO & ESPINOSA, 2001):



A Equação (02) representa uma reação de troca catiônica, onde M^- é o grupo funcional da matriz. Os cátions A^+ podem representar os íons de Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} presentes no efluente, enquanto que os cátions B^+ representam os íons Ca^{2+} e Na^+ e H^+ (elementos atóxicos).

Similarmente, há a reação de troca aniônica, onde M^+ é o grupo funcional da fase sólida e A^- e B^- são os ânions a serem removidos (tóxicos) e os ânions não poluentes (atóxicos), respectivamente. Esta reação pode ser representada pela Equação (03):



A reação de troca catiônica e aniônica ocorre até que o sistema entre em equilíbrio. A condição primordial destas reações é que o princípio da eletroneutralidade deve ser preservado no trocador e na solução. (SILVA, 1988).

No processo de troca iônica, as interações moleculares entre as espécies iônicas e os sítios ativos dos trocadores iônicos ocorrem devido à força de Van der Waals e à forças eletrostáticas (BORBA, 2009). Como estas forças de atração são fracas, o processo é reversível. Logo, o trocador iônico é um material que pode ser dessorvido, ou seja, um trocador catiônico saturado com metais pode ser regenerado, por exemplo, com uma solução de NaCl, HCl e $CaCl_2$.

O comportamento da troca iônica depende basicamente da natureza das espécies catiônicas, como tamanho, carga e grau de hidratação do cátion, temperatura do sistema, concentração das espécies em solução, do solvente empregado (geralmente água) e da característica estrutural do trocador iônico (FU & WANG, 2011).

A atração do cátion pelo trocador iônico é inversamente proporcional ao grau de hidratação. A hidratação também é inversamente proporcional a valência dos cátions. Logo, a força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica (AGUIAR *et al.*, 2002). Entre cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação (SILVA & AMARAL, 2006). Além do raio iônico, o grau de hidratação do íon depende da viscosidade da solução, da temperatura, da presença de interferentes e de outros fatores, podendo ter um valor variável dependendo da aplicação.

A natureza das espécies iônicas em solução é influenciada por parâmetros como concentração, pH da solução, força iônica e a presença de outras espécies químicas. Desta forma, um dos aspectos mais importantes a ser levado em conta nos sistemas de troca iônica é a especiação metálica (VIEIRA, 2008).

2.3.2.1. Cinética e mecanismo de troca iônica

A cinética de troca-iônica vem sendo muito investigada nos últimos anos. A troca-iônica é considerada como uma redistribuição estatística de íons entre a fase sólida e fluída, com a velocidade de troca usualmente controlada pela resistência de transferência de massa no sólido, no filme externo ou em ambos simultaneamente (RIANI, 2008).

O entendimento da cinética de troca iônica é de fundamental importância, pois ajuda a elucidar a natureza dos vários fenômenos de transferência de massa que controlam ou contribuem para a taxa global de troca, auxiliando também no projeto de sistemas de troca iônica (BORBA, 2009).

Os mecanismos envolvidos no processo de troca iônica em um material poroso são os seguintes:

1. Transferência do(s) íon(s) do seio da fase fluída para a superfície do trocador iônico (Difusão no filme externo);
2. Difusão deste(s) íon(s) nos poros do trocador iônico até os sítios de troca iônica (Difusão intrapartícula);
3. Reação de troca iônica;

4. Difusão do(s) íon(s) liberado(s) pelo trocador iônico através de seus poros (Difusão intrapartícula);
5. Transferência deste(s) íon(s) desde a superfície externa do trocador iônico até o seio da fase fluida (Difusão no filme externo) (BORBA, 2009).

Estas etapas estão ilustradas na Figura 2.2.

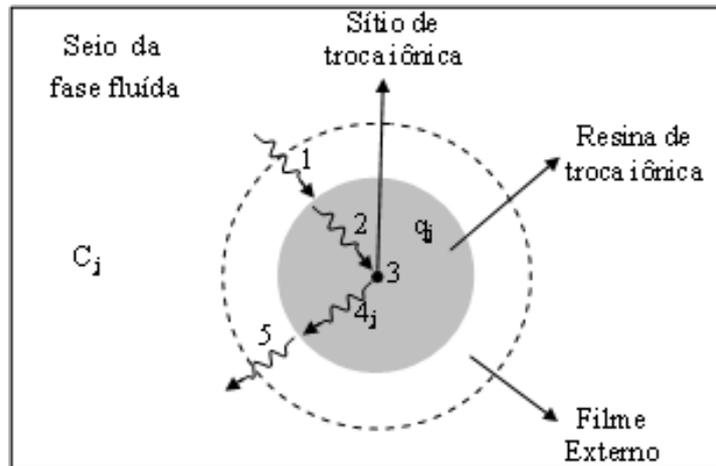


Figura 2.2. Representação dos mecanismos de transferência de massa envolvidos nos processos de troca iônica (COSTA-NOVELLA *et al.*, 1981).

A difusão no filme externo é afetada pelo aumento da concentração da solução externa. Aumentando-se a agitação no processo em batelada ou a taxa de alimentação na operação em coluna, a velocidade de reação aumenta. A difusão através da partícula do sólido, normalmente é a etapa que controla o processo de transferência de massa, e é afetada pela carga iônica. Os íons volumosos possuem um grau de dificuldade maior em se difundir através da estrutura de rede do sólido se comparado com os íons menores (RIANI, 2008).

2.3.2.2. Trocadores iônicos

As principais características desejáveis de um trocador iônico são a sua capacidade de troca e a sua seletividade. A capacidade de troca é a quantidade máxima de contra-íons ligados aos grupos funcionais da matriz do trocador. A seletividade é a preferência que o trocador possui por um determinado íon em relação aos demais (SILVA, 1988).

Muitos produtos naturais e sintéticos demonstram propriedades de troca iônica, dentre os quais, os mais importantes são as resinas sintéticas de troca iônica. Outros trocadores iônicos como, zeólitas naturais e silicatos minerais, também são utilizados na remoção de metais pesados em soluções aquosas, devido ao baixo custo e à existência em grandes quantidades (FU & WANG, 2011). Alguns trabalhos demonstraram que as zeólitas possuem uma elevada capacidade máxima de troca iônica sob diferentes condições experimentais (MOTSI *et al.*, 2009; OSTROSKI *et al.*, 2009; TAFFAREL & RUBIO, 2009).

A maioria das resinas de troca iônica encontradas comercialmente são resinas orgânicas sintéticas. Diferentes tipos de resinas podem ser produzidos de acordo com a constituição da matriz, grupos de troca, bem como, características físico-químicas (RIANI, 2008).

A estrutura base das resinas conhecida como matriz consiste em uma rede polimérica tridimensional e irregular de cadeias hidrocarbônicas, como representado na Figura 2.3. Tal matriz pode ser constituída, dentre outros polímeros, por poliestireno, poliacrilato de metila ou serem à base de formaldeído (SANTOS, 2006).

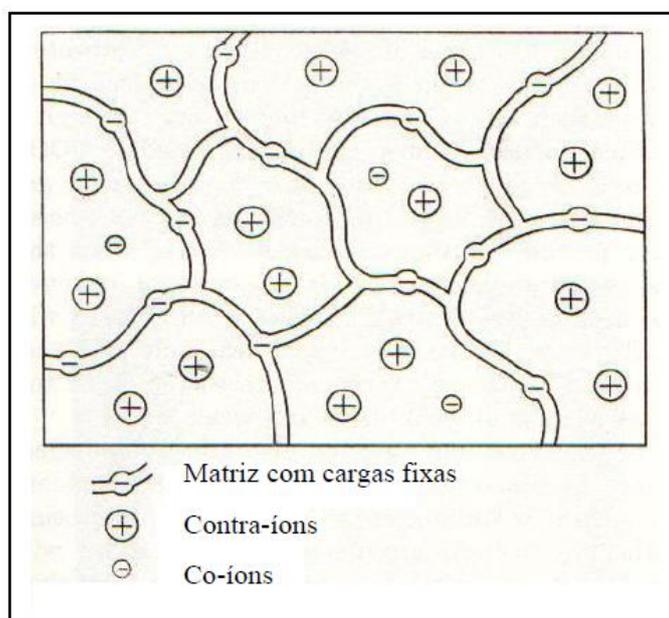


Figura 2.3. Estrutura esquemática de uma resina trocadora de íons (HELFFERICH, 1995).

Resinas baseadas em poliestireno, uma das matrizes mais utilizadas, são produzidas pela polimerização do estireno. Este polímero tem uma estrutura linear e na presença de divinil-benzeno (DVB), uma estrutura com ligações cruzadas é

formada. O teor deste componente confere o grau de copolimerização da estrutura da resina (HUNG, 1994).

A Figura 2.4 ilustra a reação de formação de ligações cruzadas na copolimerização do estireno com DVB.

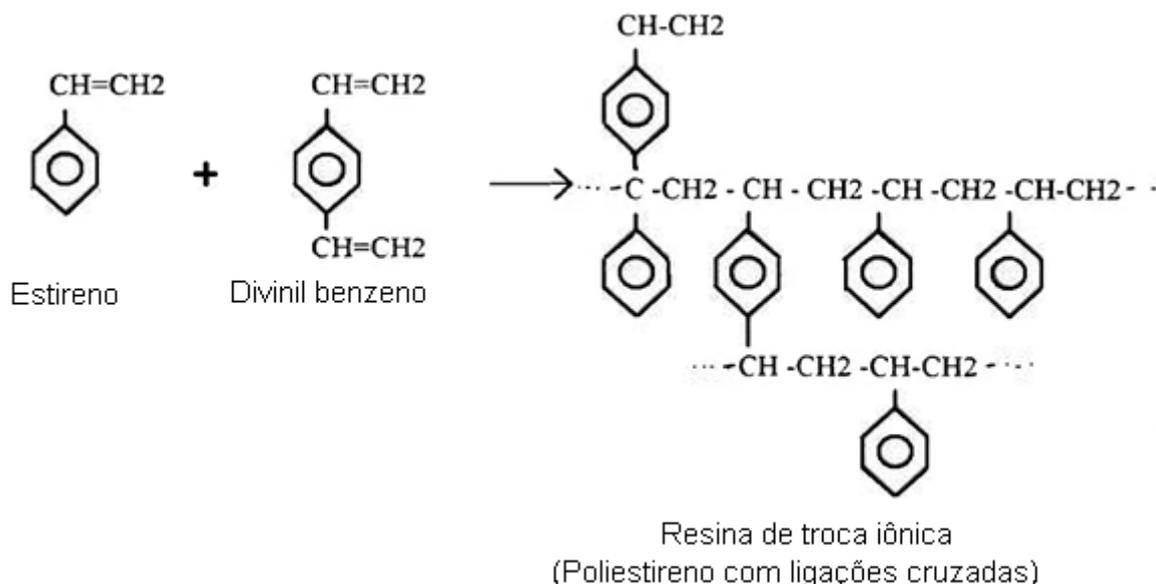


Figura 2.4. Reação de formação de uma resina de troca iônica a partir da copolimerização do estireno com DVB.

O arranjo das cadeias carbônicas interconectadas é o que assegura a difícil solubilidade das resinas trocadoras de íons na maioria dos solventes, que não conseguem destruí-las, pois é necessário romper ligações carbono-carbono extremamente fortes. O esqueleto polimérico se mantém rígido graças a ligações cruzadas entre uma cadeia do polímero e suas vizinhanças e os grupos de troca iônica são suportados por este esqueleto (SANTOS, 2006). As estabilidades térmica, mecânica e química das resinas de troca iônica dependem diretamente da estrutura, do grau de entrelaçamento da matriz e da natureza e do número de grupamentos iônicos fixados (HUNG, 1994 e SILVA FILHO, 2009).

Segundo RIANI (2008), as resinas podem ser classificadas em macroporosas e em microporosas ou também chamada de tipo gel. As resinas produzidas na presença de compostos polimerizados com o DVB são microporosas. As resinas produzidas sem a presença destes compostos são denominadas macroporosas, devido a formação de canais dentro do leito da resina. A Figura 2.5 apresenta um esquema de resinas macroporosas e microporosas.

A matriz carrega grupos iônicos que variam de acordo com a classificação das resinas. Após a copolimerização, grupamentos ácidos ou básicos poderão ser inseridos nos núcleos de benzeno dos monômeros utilizados, dando uma funcionalidade às resinas.

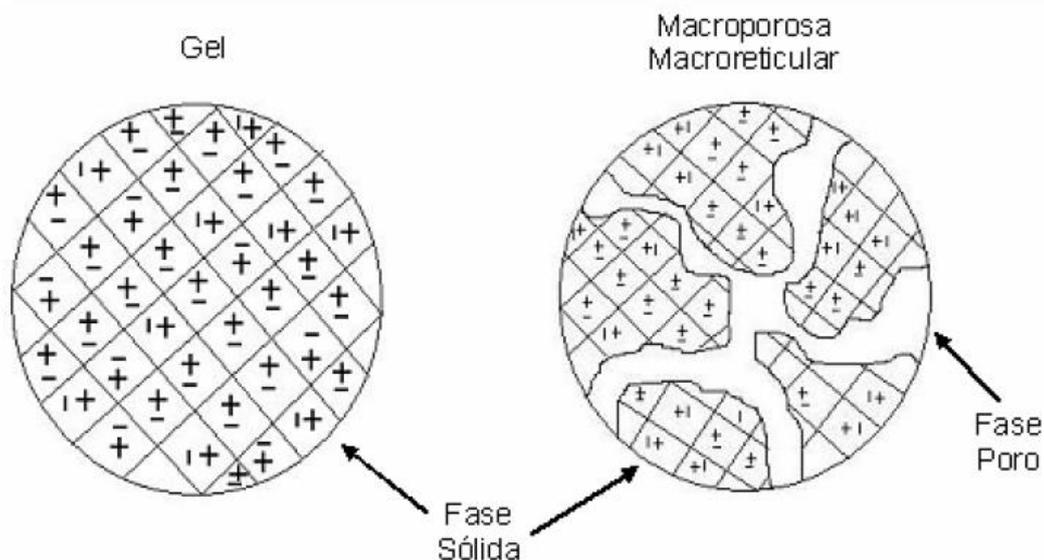
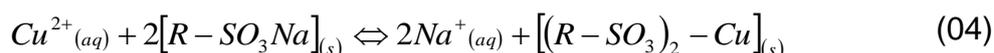


Figura 2.5. Estrutura de resinas microporosas e macroporosas (RIANI, 2008).

Entre os grupamentos fortemente ácidos, o mais comum é o ácido sulfônico ($R-SO_3^-$), produzindo a resina catiônica forte. Outros grupos funcionais que produzem uma resina catiônica forte são o metil sulfonato ($CH_2SO_3^-$), o mercaptan (S^-) e o ditiocarbamato ($DTC - R'R''-NC-SS^-$) (CUNHA *et al.*, 2007). Entre os grupos funcionais mais comuns que produzem a resina catiônica fracamente ácida, encontram-se o ácido carboxílico ($R-COO^-$), o fenol ($-OH$) e o ácido iminodiacético ($(CH_2COOH)_2N^-$) (GONÇALVES, 2006). Nas resinas catiônicas, ocorre somente a dissociação de uma espécie, normalmente Na^+ ou H^+ . As demais espécies ficam ligadas às cadeias de estireno e divinilbenzeno (SILVA FILHO, 2009).

As resinas catiônicas fortemente ácidas apresentam comportamento químico semelhante ao de um ácido forte. As resinas apresentam-se altamente ionizadas na forma ácida ($R-SO_3H$) ou na forma de sal ($R-SO_3Na$) (SANTOS, 2006). Estas resinas são utilizadas para remoção de metais ligados a ânions fortes como sulfatos, cloretos e nitratos (SILVA FILHO, 2009). Na Equação (04) é representado a reação de troca iônica entre o íon metálico Cu^{2+} e cátion Na^+ utilizando uma resina catiônica forte.



Quando as resinas são saturadas, existem processos que as regeneram permitindo novamente o seu uso. A capacidade de regeneração, geralmente, é inferior a 100%. Após a sua vida útil, quando a capacidade de regeneração é reduzida significativamente, o poder de troca iônica diminui drasticamente. Neste caso as resinas são substituídas (HUNG, 1994).

Na literatura encontram-se vários trabalhos investigando a remoção de metais pesados empregando resinas de troca iônica. Na Tabela 2.4 são apresentados alguns trabalhos que avaliaram a remoção de metais pesados empregando resinas catiônicas

Tabela 2.4. Processo de troca iônica utilizando diferentes resinas catiônicas para remoção de metais pesados.

Resina	Metais	Referências
	Zinco	SANTOS <i>et al.</i> , 2009
	Cobre e zinco	BORBA <i>et al.</i> , 2011
Amberlite IR 120	Cobre	JHA <i>et al.</i> , 2009
	Cobre, zinco, níquel, chumbo e cádmio	DEMIRBAS <i>et al.</i> , 2005
Duolite ES 467	Cádmio	RAO <i>et al.</i> , 2010
Amberlite IRC-50	Cromo	MUSTAFA <i>et al.</i> , 2008
Amberlite IRC 748 e Chlex 100	Cobre e zinco	LIN & JUANG, 2005
Amberlite IRC 718	Cádmio, chumbo e zinco	MALLA <i>et al.</i> , 2002
Amberlite XAD-2	Cobre, cobalto, cádmio, níquel, zinco e chumbo	KUMAR <i>et al.</i> , 2000

2.3.3. Biossorção

Segundo TSEZOS & VOLESKY (1981), o processo de biossorção pode ser definido como um fenômeno de retenção de elementos tóxicos presentes em solução aquosa a partir das células de uma espécie biológica, denominada biomassa. Este processo ocorre através de uma interação físico-química indireta

entre o elemento tóxico e o conteúdo celular da biomassa (STRANDBERG *et al.*, 1981).

Este fenômeno de sorção envolve uma fase sólida (materiais sólidos de origem natural como microorganismos, subprodutos industriais ou resíduos agrícolas) e uma fase fluída, (solução ou corrente gasosa onde estão presentes os elementos tóxicos a serem sorvidos), sendo útil na descontaminação de efluentes industriais (KRATOCHVIL & VOLESKY, 1998). A biossorção não é afetada pelo metabolismo celular e continua até que o equilíbrio entre os íons capturados e os íons dissolvidos seja estabelecido. É um processo relativamente rápido, podendo ser reversível, e por isso mostra-se adequado para a remoção de íons metálicos. (PINO, 2005).

Os primeiros estudos sobre biossorção foram realizados no início da década de 80, sendo investigado a biossorção do urânio e tório. Foram utilizados como biossorbentes, biomassa das espécies *Rhizopus arrhizus*, *Saccharomyces cerevisiae* e *Pseudomonas aeruginosa* (TSEZOS & VOLESKY, 1981 e STRANDBERG *et al.*, 1981).

Recentemente, a tecnologia da biossorção tem sido atrativa na remoção de metais pesados e degradação de compostos químicos presentes em rejeitos líquidos (AKSU, 2005 e FAROOQ *et al.*, 2010).

As vantagens apresentadas pela utilização de biossorbentes no processo de tratamento de efluentes contaminados por metais pesados são:

- Possuem baixo custo por serem sobras de processos produtivos ou por estarem disponíveis em quantidades apreciáveis;
- Normalmente têm origem regionalizada, resultando na minimização dos custos com transporte;
- São oriundos de fontes renováveis, o que garante o reabastecimento;
- Reutilização de biomassas oriundas de resíduos agroindustriais, produtos farmacêuticos e alimentícios;
- Podem ser reutilizados após os processos de regeneração (dependendo da sua estrutura, resistência química e ainda do tipo de interação como adsorvato);

- Apresentam elevada eficiência para remediação de efluentes contendo baixas concentrações de íons metálicos e compostos orgânicos (AHLUWALIA & GOYAL, 2007).

O processo de regeneração, também chamado de dessorção, tem a finalidade de concentrar os metais em um pequeno volume e regenerar a biomassa, permitindo assim que seja utilizada em subseqüentes ciclos de bioissorção e regeneração (VOLESKY, 2001).

A bioissorção é um processo efetivo na remoção de metais em concentrações entre 1 a 100 mg L⁻¹, atuando como um “sistema de polimento” a processos que não são completamente eficientes a baixas concentrações de metais (NAJA *et al.*, 2010).

Para remoção de metais pesados a partir do tratamento de bioissorção, as seguintes etapas são seguidas:

1. O contato entre a fase líquida (adsoato) e a fase sólida (bioissorvente);
2. Separação sólido-líquido;
3. Possível regeneração da biomassa carregada com o metal (PINO 2005 e BONIOLO, 2008).

Estas etapas podem ser observadas no diagrama apresentado na Figura 2.6. O metal pode ser dessorvido prontamente e então recuperado, caso o valor e a quantidade de metal recuperado seja significativo e/ou encontra-se na biomassa em abundância. Se a dessorção não for compensativa, a biomassa carregada de metal pode ser incinerada, eliminando um possível tratamento adicional (BONIOLO, 2008).

A pesquisa sobre bioissorção tem como foco três principais campos: os bioissorventes (procura e seleção de materiais promissores que combinem uma elevada disponibilidade e fácil obtenção com baixo custo), os mecanismos de bioissorção (identificação do mecanismo envolvido na bioissorção e compreensão das interações biomassa-metal) e a sua aplicação em larga escala (FREITAS, 2007).

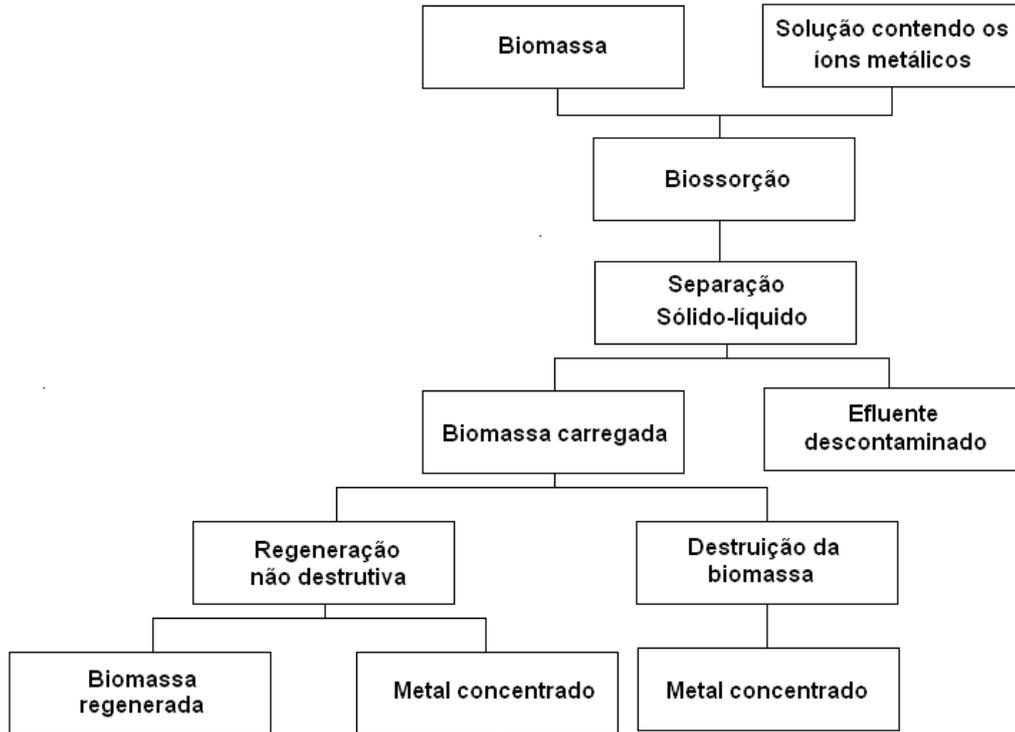


Figura 2.6. Esquema de um processo de bio-sorção (BONIOLO, 2008).

2.3.3.1. Bio-sorventes

Os bio-sorventes são materiais biológicos, extremamente efetivos em remover e concentrar até pequenas quantidades de metais pesados de efluentes industriais, a um baixo custo (VIEIRA & VOLESKY, 2000). Em geral todos os tipos de biomateriais, como bactérias, fungos, algas, resíduos industriais e da agricultura e outros polissacarídeos têm mostrado boa capacidade de bio-sorção para todos os tipos de íons metálicos (KAPOOR & VIRARAGHAVAN, 1995; DAVIS *et al.*, 2003; VIJAYARAGHAVAN & YUN, 2008; FAROOQ *et al.*, 2010; FAGUNDES-KLEN *et al.*, 2010; MÓDENES *et al.*, 2011).

Atualmente algumas biomassas vêm sendo empregadas na recuperação de ouro e prata diluídos em soluções (DAS, 2010).

A seletividade e a eficiência de algumas biomassas em concentrar e imobilizar alguns metais, mesmo na presença de altas concentrações de outros íons, dependerá do tipo e do preparo da biomassa, da natureza do efluente e do ambiente físico-químico do processo (VOLESKY, 2001).

Os bioSORVENTES são selecionados considerando a abundância, a facilidade de obtenção, o baixo custo, o desempenho competitivo, a versatilidade, a seletividade do metal pesado, a eficiência, a não geração de lodo, a tolerância a substâncias orgânicas e a possibilidade de regeneração (SILVAS, 2010).

Algumas características físicas e químicas dos bioSORVENTES são importantes e podem auxiliar em definir o processo de bioSORÇÃO em relação à capacidade de remoção e os tipos de elementos que podem ser removidos. Por exemplo, o conhecimento das interações entre os íons metálicos e o bioSORVENTE (VOLESKY, 2001).

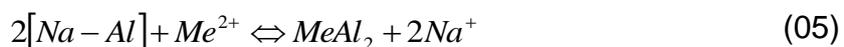
A porosidade e a área superficial também possuem grande relevância na seleção de um bioSORVENTE. Todos os bioSORVENTES por serem altamente porosos apresentam elevada área superficial. Essa extensa área superficial já está presente nas plantas vivas, porque estas precisam remover diretamente da água os seus nutrientes. Após a secagem, apesar de biologicamente inativas, as plantas mantêm muitas de suas propriedades químicas, físicas e estruturais (RUBIO *et al.*, 2004).

A parede celular da maioria dos bioSORVENTES consiste de lipídios, polissacarídeos e proteínas (AKSU & DÖNMEZ, 2006). Estes biopolímeros contêm diferentes grupos funcionais que poderiam atrair e reter metais na biomassa, como hidroxila, carboxila, carbonil, fosfato, fenol, etc., grupos que podem formar complexos com metais (VOLESKY, 2007).

Em plantas aquáticas, o constituinte da parede celular responsável em reter íons metálicos é o grupo ácido carboxílico (R-COO⁻). Segundo KRATOCHVIL & VOLESKY (1998), a dependência da bioSORÇÃO pela variação de pH (sendo mais efetiva na faixa de pH entre 3,5 a 5,5) demonstra que os sítios ativos que compõem a parede celular são radicais acidamente fracos, como o ácido carboxílico (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 e Fe⁺² (SCHNEIDER & RUBIO, 1999 e DAVIS *et al.*, 2003). Ao contato dos íons metálicos, como Cu⁺², Zn⁺², Ni⁺², Cd⁺², Pb⁺², Cr⁺³ com a parede celular contendo proteínas e carboidratos, ocorre uma interação, existindo uma tendência química

de ocorrer uma substituição entre os metais alcalinos e alcalinos terrosos com os metais de transição (RUBIO *et al.*, 2004). Um exemplo desta interação é exemplificada pela Equação (05):



Existem basicamente três tipos de biomassa consideradas de baixo custo:

- Biomassa microbiana/natural: organismos de rápido crescimento produzidos pela natureza, sem intervenção humana, como bactérias, fungos, leveduras, microalgas, etc.
- Biomassa residual/resíduos agro-industriais: subproduto de atividades antropogênicas como os processos agropecuários e os processos fermentativos. São gerados em grande quantidade e necessitam ser tratados;
- Biomassa produzida/vegetal morta: material produzido com o propósito de transformá-lo em um produto comercializável. Por exemplo, algas e plantas que são produzidas em grande quantidade e colhidas com facilidade (VIEIRA & VOLESKY, 2000 e AHLUWALIA & GOYAL, 2007).

Biomassa natural como algas, musgos, fungos ou bactérias são inativadas e usualmente tratadas por lavagens com ácidos e/ou bases antes da secagem final e granulação (KRATOCHVIL & VOLESKY, 1998).

Biossorventes provenientes de biomassa morta (inativa) tem a possibilidade de sua reutilização, através da regeneração após os sítios ativos estarem saturados com íons de metais pesados. A dessorção pode ser realizada utilizando ácidos, como o ácido clorídrico, ou utilizando soluções salinas, como sal de cloreto de sódio e cloreto de cálcio.

A seleção adequada da solução eluente (solução responsável por regenerar a biomassa) é importante para um processo de dessorção eficaz. Esta escolha depende fortemente do tipo do biossorvente e do mecanismo de biossorção. A solução eluente deve ser composta por elementos que não contaminem o meio ambiente, não danifiquem a estrutura da biomassa e sejam de baixo custo e eficaz. (VIJAYARAGHAVAN & YUN, 2008)

Na literatura, encontram-se diversos materiais biológicos sendo investigados em relação a sua capacidade de captar cádmio, cobre e zinco. Os dados encontram-se reunidos na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Biossorção de Cd, Cu e Zn por diversas biomassas microbianas.

Metal	Biossorventes	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	Referência
Cd	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	42,60	TÜZÜN <i>et al.</i> , 2005
	<i>Ulva lactuca</i>	29,20	SARI & TUZEN, 2008
	<i>Eichhornia crassipes</i>	37,48	MÓDENES <i>et al.</i> , 2011
	<i>Egeria densa</i>	71,94	PIETROBELLI <i>et al.</i> , 2009
Cu	<i>Ulva fasciata</i> sp.	26,88	KUMAR <i>et al.</i> 2006
	<i>Gelidium sesquipedale</i>	33,0	VILAR <i>et al.</i> 2008
	<i>Eichhornia crassipes</i>	19,53	MÓDENES <i>et al.</i> , 2011
	<i>Egeria densa</i>	46,67	PIETROBELLI <i>et al.</i> , 2009
Zn	<i>Ulva fasciata</i> sp.	13,50	KUMAR <i>et al.</i> 2007
	<i>Gelidium sesquipedale</i>	13,0	VILAR <i>et al.</i> 2007
	<i>Scenedesmus quadricauda</i>	55,20	BAYRAMOGLU & ARICA, 2008
	<i>Egeria densa</i>	30,15	PIETROBELLI <i>et al.</i> , 2009

2.3.3.1.1. Macrófita aquática *Egeria densa*

A *Egeria densa* é uma planta invasora, nativa da costa sudeste do Brasil através da Argentina (ALFASANE *et al.*, 2010). É uma planta amplamente disseminada em todos continentes, exceto a Antártica, principalmente os de clima tropical. Possui uma taxa de crescimento relativamente elevada em condições ideais e pode se propagar vegetativamente (YARROW *et al.*, 2009). Foi comercializada e cultivada como uma planta ornamental para aquários, o que viabilizou sua disseminação por várias partes do mundo (COOK & URMI-KÖNIG, 1984).

Também conhecida popularmente como "elodea brasileira", a *Egeria densa* é uma macrófita de água doce submersa e enraizada, de ambiente limnético e perene, (OLIVEIRA *et al.*, 2005). Têm como estrutura física hastes alongadas delgadas, 2-3 mm de espessura e até 2 m de comprimento, as quais podem ser

simples ou ramificadas (ALFASANE *et al.*, 2010). Possui folhas e caules geralmente verde brilhante como ilustrado na Figura 2.7. Sua taxonomia é: Reino: Plantae. Divisão: Magnoliophyta. Classe: Liliopsida. Ordem: Alismatales. Família: Hydrocharitaceae. Gênero: *Egeria*.



Figura 2.7. Macrófita aquática *Egeria densa*.

No Brasil, é considerada como nativa da região Sudeste, em Minas Gerais e no Espírito Santo, mas encontra-se em corpos d'água de todas as regiões. (OLIVEIRA *et al.*, 2005). Possui uma capacidade fotossintética alta, módulos vegetativos de tamanho pequeno, associados a baixo custo energético de construção, boa capacidade de dispersão de fragmentos vegetativos e alta sobrevivência (YARROW *et.al.*, 2009).

Grande parte dos reservatórios da Região Sudeste é colonizada por macrófitas aquáticas, apresentando problemas operacionais em decorrência do desenvolvimento excessivo da deste vegetação. Nas últimas décadas, algumas pesquisas vêm mostrando que devido a infestação dos rios por estas plantas, além da ocorrência do processo de eutrofização, problema que compromete a estética e a utilização da água, várias empresas geradoras de energia vêm apresentando grandes prejuízos (BINI & THOMAZ, 2005)

O controle mecânico utilizando embarcações apropriadas, visando a retirada da biomassa do corpo hídrico, é uma das alternativas a serem consideradas. Embora este método apresente algumas vantagens, como ação de

modo pontual nas áreas infestadas e não-contaminação do ambiente com compostos químicos e tóxicos, existe a preocupação em relação a disposição do material coletado (CORRÊA *et al.*, 2003).

Logo, a velocidade com que esta planta daninha provoca prejuízos torna importante a realização de estudos sobre sua biologia e formas de controlar do desenvolvimento de numerosas populações.

2.3.3.2. Mecanismos envolvidos no processo de biossorção

A ligação de um metal em um biossorvente não é baseada em um único mecanismo de transferência de massa (VOLESKY, 1999 e VOLESKY & HOLAN, 1995). O processo de biossorção baseia-se em diferentes mecanismos de retenção do íon metálico para a biomassa que, quantitativa e qualitativamente diferem de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e seu processamento (MIRANDA, 2003).

É necessário identificar no processo de biossorção quais os mecanismos de remoção dos metais pelos biossorventes estão envolvidos e compreender a interação metal-biossorvente, para o desenvolvimento de um processo mais efetivo e eficiente (VOLESKY, 2007). Apesar da importância deste estudo, pouca atenção tem sido dada a este tipo de análise, não havendo um consenso a respeito deste assunto.

A biossorção de metais pode acontecer por diferentes e complexos mecanismos, que são apresentados na Tabela 2.6.

Define-se microprecipitação como a deposição de um material eletricamente neutro na superfície da biomassa. Este processo não envolve necessariamente uma ligação entre a biomassa e a camada depositada (SILVAS, 2010).

A microprecipitação ocorre quando existe alguma variação nas condições ambientais próximas da superfície do biossorvente gerando variação do pH que leva à precipitação (PINO, 2005).

Tabela 2.6. Mecanismos e características dos processos de biossorção.

Tipo de adsorção	Mecanismo	Características
Química	Complexação	Formação de espécies devido à associação de duas ou mais espécies.
Química	Quelação	Complexos formados por um composto orgânico unido ao metal por dois ou mais sítios.
Química	Troca iônica	Intercâmbio de íons que se encontram formando espécies moleculares ou atômicas devido à perda ou ao ganho de elétrons.
Física	Adsorção	Moléculas aderem-se a uma superfície sólida devido a cargas eletrostáticas.
Física	Microprecipitação ou Precipitação inorgânica	Alteração no meio aquoso, como variação de pH, resulta na formação de precipitado dos íons metálicos.

Fonte: BONIOLO (2008).

Muitos metais precipitam em pH maior que 5,5, e por isso se acumulam dentro das células e em capilaridades da parede celular por mecanismo combinado de sorção e microprecipitação (KRATOCHVIL & VOLESKY, 1998).

A ocorrência da microprecipitação pode ser facilitada pela inicial ligação dos íons metálicos aos sítios ativos da biomassa, o qual serve como sítio de nucleação para adicional precipitação. Este processo não está limitado a uma monocamada e as células biológicas podem acumular várias vezes seu peso seco em metal (BUENO, 2007).

Outro mecanismo é a complexação, onde ocorre a formação de complexos por parte dos metais pesados. Um complexo ou composto de coordenação é uma molécula poliatômica, que consiste de um ou mais átomos centrais, usualmente cátions metálicos, rodeados por ligantes de carga contrária. Um ligante pode ser um simples ânion, como por exemplo, Cl^- , F^- ou moléculas neutras tal como H_2O , NH_3 (LAVORENTI, 2002). Nos complexos, os ligantes ligam-se ao átomo metálico central por apenas um único ponto, ou seja, uma única ligação para cada ligante-átomo central.

A complexação tem um papel importante na interação metal-ligante e também na interação sorbato-adsorvente (BUENO, 2007; NAJA *et al.*, 2010 e SILVAS, 2010).

O número de átomos ligantes ao átomo central é chamado de número de coordenação, podendo ser maior que a valência do átomo central. Os números de coordenação mais comuns são 4 e 6 (BUENO, 2007 e SILVAS, 2010). Também se formam, porém com menos frequência, complexos com número de coordenação 2 e 8 (DAVIS *et al.*, 2003). Na Figura 2.8 é apresentado a complexação de um íon metálico (M^+) mediante um ácido carboxílico.

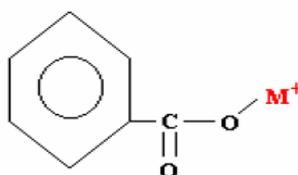


Figura 2.8 – Formação de um complexo entre um ácido carboxílico e um íon metálico (VASQUEZ, 2005).

Quando um cátion metálico se liga a uma substância que possui dois ou mais grupos doadores de pares de elétrons (grupamentos contendo pares isolados de elétrons), de maneira que se forma uma ou mais estruturas em anel, o composto resultante recebe o nome de quelato e a substância doadora de elétrons é denominada de agente quelante (DAVIS *et al.*, 2003).

A quelação é baseada na existência do agente quelante, ou seja, composto que possua facilidade de ter dois átomos diferentes coordenados com o íon metálico. Alguns exemplos de agentes quelantes são: citrato de sódio, politrifosfato de sódio e EDTA (VASQUEZ, 2005). Na Figura 2.9, é ilustrada a formação de um anel entre um grupo carboxílico, uma hidroxila e um íon metálico.

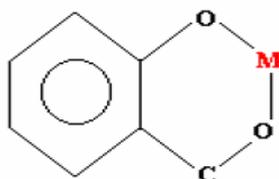
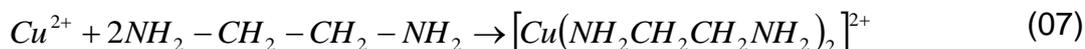
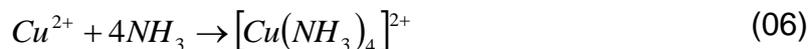


Figura 2.9 – Formação de um quelato entre uma hidroxila, um grupo carboxílico e um íon metálico (VASQUEZ, 2005).

A diferença entre a complexação e a quelação pode ser exemplificada através do complexo e do quelato formados com o íon metálico Cu^{2+} , de acordo com as Equações (06) e (07) abaixo:



As equações (06) e (07) representam a formação do complexo iônico tetraamino cobre II e do quelato iônico di-etilenodiamino cobre II, respectivamente (LAVORENTI, 2002).

No caso da formação do complexo de cobre, o agente complexante é monodentado, isto é, possui apenas um par de elétrons disponível para a ligação, e está localizado no átomo de nitrogênio da molécula de amônia.

No outro exemplo, da formação do quelato de cobre, o íon quelato apresenta-se formado pelo mesmo cátion metálico e por um agente quelante que se caracteriza por possuir dois grupos doadores, representados pelos pares isolados de elétrons dos dois átomos de nitrogênio da molécula de etilenodiamina.

Portanto, os complexos só podem ser formados com agentes complexantes monodentados, enquanto que os quelatos são formados por agentes quelantes bidentados, tridentados, polidentados, isto é, substâncias possuindo dois, três ou mais grupos doadores de pares de elétrons. No exemplo acima, a molécula etilenodiamina é bidentada e a molécula de amônia é monodentada.

Para compreender quais mecanismos citados na Tabela 2.6 estão envolvidos no processo de bioabsorção, é necessário entender como ocorre a ligação do metal à biomassa, logo é necessário avaliar a estrutura da parede celular da biomassa (DEMIRBAS, 2005). Os principais componentes da célula são: água, sais inorgânicos e elementos minerais, proteínas, ácidos nucleicos, polissacarídeos e lipídeos.

Os compostos orgânicos presentes nos microorganismos contém diferentes grupos funcionais tais como carboxila, carbonila, hidroxila, amino fosfato, e grupos sulfidril (VOLESKY, 1999). A Tabela 2.7 ilustra os diferentes grupos funcionais envolvidos na captação de metais pesados da solução.

Tabela 2.7. Grupos químicos de ligação envolvidos na bioadsorção.

Grupo de Ligação	Fórmula Estrutural	pK _a	Classificação HSAB*	Átomo ligante	Biomoléculas (ocorrência)
Hidroxil	—OH	9,5-13	Duro	O	PS, AU, PSS, AA
Carbonil	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	-	Duro	O	Lp
Carboxil	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \\ \diagdown \end{array}$	1,7-4,7	Duro	O	AU, AA
Sulfidril	—SH	8,3-10,8	Macio	S	AA
Sulfonato	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—S} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1,3	Duro	O	PSS
Tioéter	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \end{array}$	-	Macio	S	AA
Amina	—NH ₂	8-11	Intermediário	N	QTO, AA
Amina Secundária	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \end{array}$	13	Intermediário	N	QTO, PG, LP
Amida	$\begin{array}{c} \text{—C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	-	Intermediário	N	AA
Imina	=NH	11,6-12,6	Intermediário	N	AA
Imidazol	$\begin{array}{c} \text{C—N—H} \\ \quad \\ \text{H—C—N} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	6	Macio	N	AA
Fosfonato	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{—P}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	0,9-2,1 6,1-6,8	Duro	O	FL
Fosfodiéster	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1,5	Duro	O	AT, LPS

AA = aminoácidos; AT = ácido teicóico; AU = ácido urônico; FL = fosfolípido; LP = ligação peptídica; LPS = lipopolissacarídeo; PS = polissacarídeos; PSS = polissacarídeo sulfatado; PG = peptidoglicano; QTO = quitosano.

HSAB*: hard-soft acid-base – classificação utilizada para explicar a estabilidade dos compostos. Por exemplo, macio se aplica a espécies que são grandes, possuem carga baixa e são fortemente polarizada. Duro é o inverso.

Fontes: VOLESKY (2007) e SILVAS (2010).

VEGLIO & BEOLCHINI (1997) classificaram os mecanismos de bioadsorção de acordo com sua dependência ou não do metabolismo celular, apresentada na Figura 2.10 e conforme a localização do metal removido da solução, apresentada pela Figura 2.11. Em ambos os casos, os mecanismos podem ocorrer isoladamente ou simultaneamente com outros mecanismos de bioadsorção.

Quando o mecanismo de bioadsorção não dependente do metabolismo celular o processo ocorre através da interação físico-química entre o metal e os

grupos funcionais da superfície celular, por meio dos mecanismos citados na Tabela 2.6.

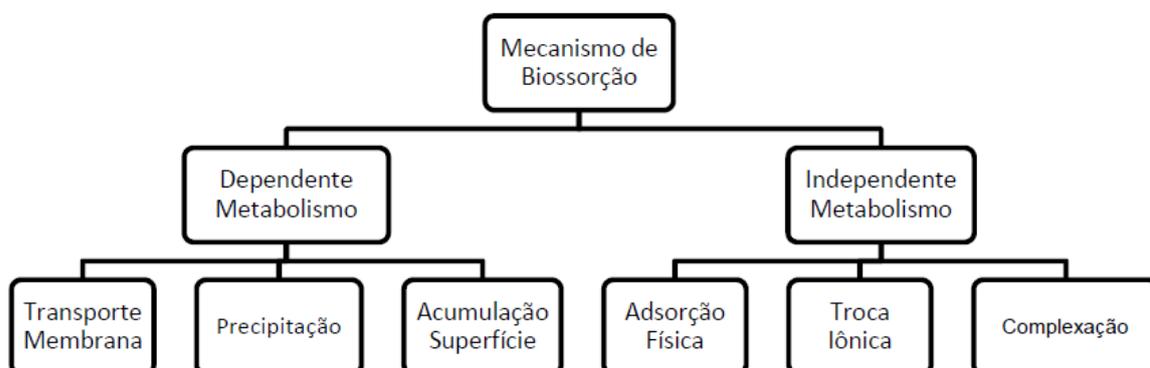


Figura 2.10. Mecanismos de bioadsorção: Classificação de acordo com a dependência do metabolismo celular (VEGLIO & BEOLCHINI, 1997).

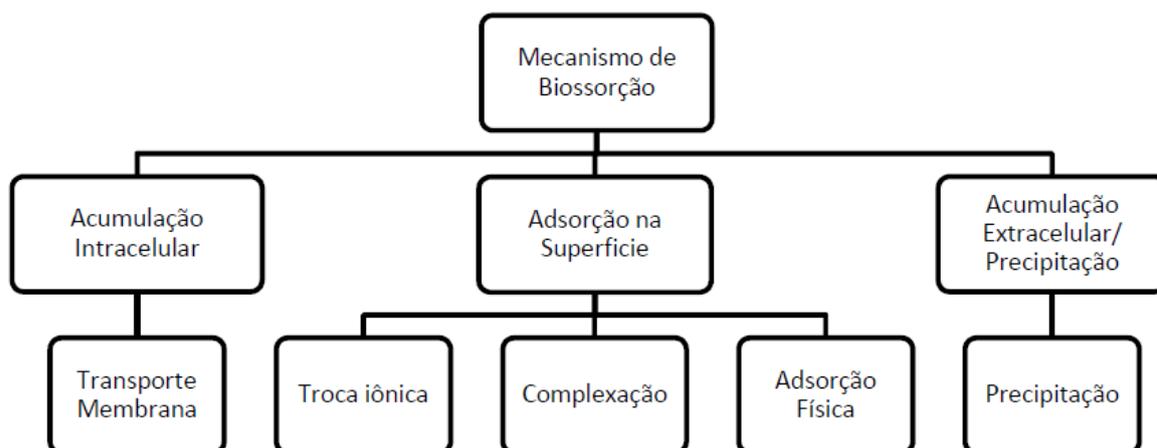


Figura 2.11. Mecanismos de bioadsorção: Classificação de acordo com o sítio onde o metal removido é encontrado (VEGLIO & BEOLCHINI, 1997).

2.3.3.3. Outros estudos do mecanismo de bioadsorção

Qualquer um dos mecanismos citados na subseção anterior, ou mesmo uma combinação entre eles podem estar ocorrendo na imobilização de uma ou mais espécies metálicas na biomassa. Os íons são atraídos pelos sítios ativos na superfície da biomassa, e os diferentes grupos funcionais existentes são responsáveis pela união metal-biomassa (VOLESKY & HOLAN, 1995 e PALLU, 2006).

No trabalho de WILLIAMS *et al.* (1997) foi estudado o mecanismo de bioadsorção do cádmio pela *Ecklonia máxima*, comparando com resultados obtidos

pela bioissorção destes metais utilizando fibras de alginato e palha de linhaça. Os resultados encontrados neste trabalho concluem que, a remoção dos metais ocorre pelo processo de troca iônica, uma vez que a quantidade de cálcio liberada estava diretamente relacionada com a quantidade de cádmio bioissorvido.

No trabalho de CHOJNACKA *et al.* (2005) foi estudado o mecanismo de bioissorção de cromo, cádmio e cobre pela biomassa *Spirulina* sp. Os resultados encontrados neste trabalho concluem que, a troca iônica foi denotada como o mecanismo predominante, devido a baixa área superficial desta biomassa e também devido a aparição de cátions na solução após o processos de bioissorção, que provavelmente foram transferidos da biomassa. Os pesquisadores também concluíram que a biomassa tem características similares a trocadores iônicos acidamente fracos, identificando a presença de três grupos funcionais na parede celular da biomassa: carboxil, fosfato e hidroxil.

No trabalho de SHENG *et al.* (2004) foi estudado o mecanismo de bioissorção chumbo, cobre, cádmio, zinco e níquel pela biomassa *Sargassum* sp. e *Padina* sp. Os resultados encontrados neste trabalho concluem que o mecanismo de complexação apresenta um papel importante na bioissorção das algas. Porém, aplicação das técnicas FTIR (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier) e XSP (espectroscopia fotoelétrica de raios X) em algas concluiu a existência do processo de quelação. A interação dos metais ocorreu com diferentes grupos funcionais como carboxil, amino e éter da parede celular.

No trabalho de FOUREST & VOLESKY (1996) foi estudado o mecanismo de bioissorção de cádmio pela biomassa *Sargassum fluitants*. Os resultados encontrados neste trabalho concluem que, a remoção de cádmio é atribuída à formação de quelato com grupos carboxilo.

No trabalho de RAIZE *et al.* (2004) foi estudado o mecanismo de bioissorção de cádmio pela biomassa *Sargassum vulgare*. Os resultados encontrados neste trabalho concluem que, o principal mecanismo de remoção do cádmio foi a quelação e de remoção de níquel foi a troca iônica. O cádmio forma ligações com grupos funcionais possuindo oxigênio e carbono (grupo carboxilo do ácido algínico), azoto (grupo amina/amida das peptidoglicanas e das proteínas) e enxofre (sulfonato, tiol nos polissacarídeos sulfatados e aminoácidos). Neste

estudo, a remoção do chumbo foi uma combinação da troca iônica, quelação, oxidação-redução e microprecipitação.

No trabalho de ANDRADE *et al.* (2005) foi estudado o mecanismo de bioadsorção de níquel e zinco pela biomassa *Chaetophora elegans*. Os resultados encontrados neste trabalho concluem que, a remoção do níquel e do zinco foi atribuída às ligações eletrostáticas e às ligações covalentes, respectivamente. Apesar das diferentes interações, ambos os metais foram captados pelo fenômeno de adsorção química.

Os estudos dos mecanismos de bioadsorção são importantes, podendo promover futuramente o melhoramento deste processo. A partir do entendimento, por exemplo, das reações químicas que ocorrem durante a bioadsorção do metal, há a possibilidade de especificação e controle dos parâmetros do processo para aumentar a velocidade, quantidade e especificidade da acumulação metálica. Segundo VOLESKY (1999), quando o mecanismo de interação metal-biomassa for entendido, será possível:

- Otimizar o processo de bioadsorção a nível molecular;
- Manipular as propriedades de bioadsorção através da biomassa em sua fase de crescimento;
- Desenvolver materiais adsorventes economicamente atrativos;
- Simplificação e eficiência no processo de seleção do bioadsorvente;
- “Ativação” de biomateriais que possuem baixo potencial como bioadsorventes.

Desta forma, este trabalho propõe-se a estudar os mecanismos envolvidos na remoção dos metais cobre (II), cádmio (II) e zinco (II) a partir da macrófita *Egeria densa* inativa. A remoção dos metais cobre (II), cádmio (II) e zinco (II) a partir da resina catiônica Amberlite IR 120, também será avaliada, com fins comparativos com os resultados obtidos pela bioadsorção dos metais utilizando a macrófita *Egeria densa*. A técnica analítica utilizada para este estudo será a técnica de espectroscopia PIXE – *Particle Induced X-Ray Emission*.

2.4. Técnicas analíticas espectrométricas

O crescente interesse no estudo de metais presentes no meio ambiente em concentrações da ordem de parte por milhão (ppm, g mL^{-1} ou mg kg^{-1}) ou até mesmo parte por bilhão (ppb), motiva os pesquisadores no desenvolvimento de técnicas elementares cada vez mais sensíveis e de elevado grau de precisão (MAENHAUT, 1988).

Algumas técnicas espectrométricas utilizadas na quantificação de metais pesados são a Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS), Espectrometria de Emissão por Plasma Induzido (ICP-AES), Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Induzido (ICP-MS), Fluorescência de Raios-X (XRF) e Espectrometria de Emissão de Raios-X por Indução de Partículas (PIXE).

Das técnicas espectrométricas citadas, PIXE é uma técnica que se destaca devido à alta sensibilidade e ser uma técnica multielementar não destrutiva, ou seja, para análise de uma amostra sólida, como biomassas, não há a necessidade de tratamento químico, para transformar a amostra sólida em líquida, evitando a possibilidade de alterações na composição elementar da amostra (TABACNIKS, 1983).

2.4.1. Técnica PIXE

O método PIXE (Particle Induced X-ray Emission) é uma técnica de análise multielementar que possibilita a análise de diversos tipos de materiais pela excitação dos níveis eletrônicos dos átomos por um feixe iônico (ESPINOZA-QUINONES *et al.*, 2009).

Comparada a outros métodos de análise, a técnica PIXE vem se destacando devido ao seu baixo limite de detecção, facilidades oferecidas e também porque se trata de uma metodologia não-destrutiva, ou seja, as amostras não sofrem nenhum tipo de tratamento para serem analisadas. A alta sensibilidade desta técnica varia na ordem de ppm podendo chegar a ordem de ppb (JOHANSSON & CAMPBELL, 1988).

Este método é baseado na análise de materiais através da emissão atômica de radiação eletromagnética (raios-X característicos) induzida pelo

bombardeamento de partículas por meio de feixes de iônicos H^+ , He^+ , entre outros para determinação da composição elementar de filmes finos e materiais em geral (ABURAYA, 2005). O conceito de alvo fino em PIXE significa que as partículas do feixe atravessarão a amostra perdendo muito pouco de sua energia. A Figura 2.12 ilustra a combinação da excitação de raios-X pelo bombardeio de partículas carregadas e a detecção por um detector Si(Li) (ESPINOZA-QUIÑONOES, 2007).

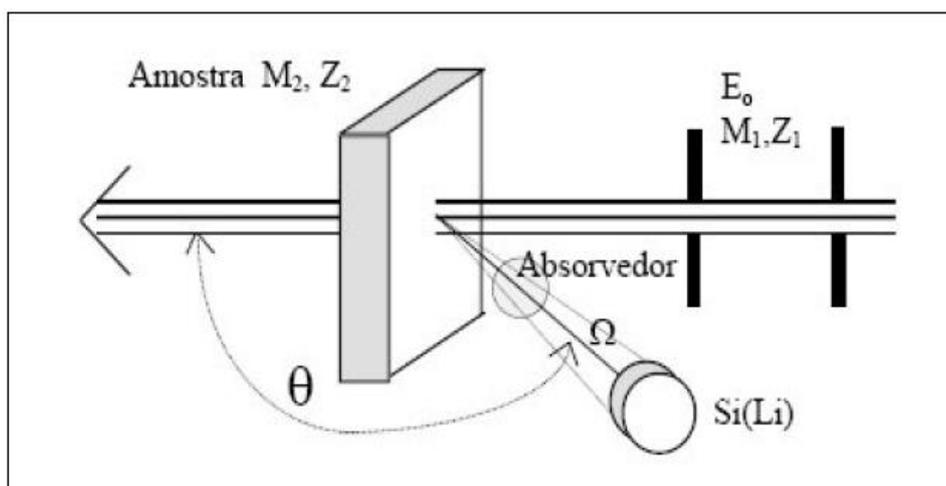


Figura 2.12. Arranjo experimental básico da técnica PIXE (ESPINOZA-QUIÑONOES, 2007).

A energia utilizada limita a profundidade alcançada pelo feixe a alguns μm . O acelerador de partículas é constituído por um tubo linear, sendo que no centro do tubo há um terminal de alta tensão. Íons de hidrogênio proveniente de uma fonte de íons negativos são acelerados no tubo mantido em alto-vácuo. Os íons negativos vão de encontro ao terminal mantido em potencial positivo de até 1,7 MeV através de indução de cargas transportadas por correntes (pellets). O "stripper" gasoso, junto ao terminal possibilita a inversão de carga do feixe (os elétrons são arrancados e os íons se tornam positivos). A eficiência de troca de carga é uma função da tensão de aceleração e da pressão do gás. Após a inversão de carga, os íons positivos são repelidos do terminal em direção à saída do acelerador (acelerado com mais 1,7 MeV, podendo deste modo, os íons chegarem a energia de 3,4 MeV).

Os aceleradores usados para análises PIXE são máquinas relativamente pequenas, capazes de fornecer feixes de prótons de poucos mega-eletronvolts, em torno de 1,7 a 3 MeV. A Figura 2.13 ilustra o funcionamento do acelerador nuclear.

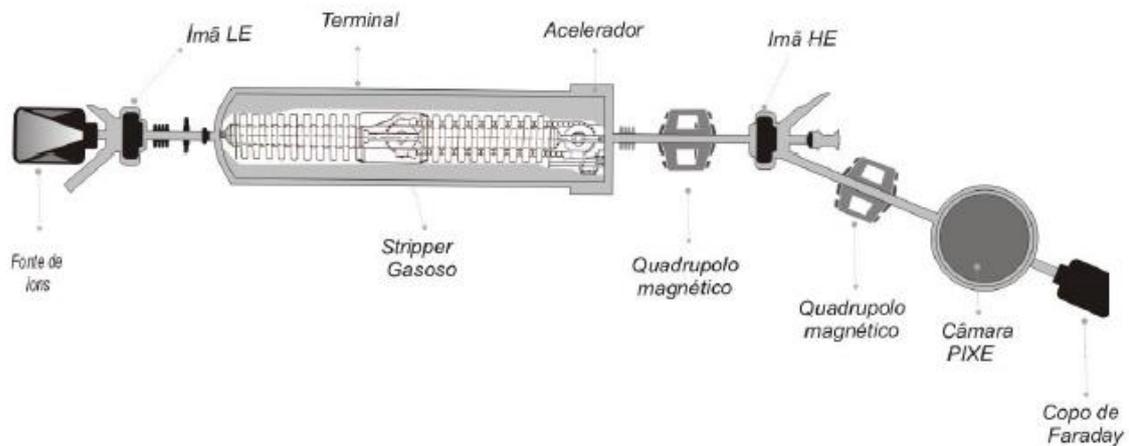


Figura 2.13. Esquema de funcionamento de um acelerador eletrostático utilizado na técnica de PIXE (SANTOS, 2009).

Os prótons do feixe iônico excitam os átomos da amostra, arrancando elétrons da camada mais interna e raios-X característicos são emitidos durante o processo de excitação. Os raios-X característicos são coletados por um ou mais detectores, normalmente de Si(Li). Em seguida, a energia é transformada em pulso elétrico. Os pulsos gerados são processados por uma eletrônica adequada e finalmente registrados em um conversor analógico-digital, podendo então ser armazenados por um computador. A partir do número de pulsos em cada pico associado à energia do raio-X característico, pode-se calcular a concentração absoluta de vários elementos presente na amostra (SANTOS, 2009).

PIXE é uma técnica relativamente simples e rápida (aproximadamente 10 minutos por amostra), capaz de identificar e quantificar elementos com número atômico superior a dez ($Z > 10$), pois os raios-X dos elementos com baixo número atômico são fortemente absorvidos pela janela do detector (SANTOS, 2007).

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

Neste trabalho, os seguintes reagentes foram utilizados: cloreto de cobre (II) dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ - Vetec), cloreto de zinco (II) dihidratado ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ - Impex), cloreto de cádmio (II) dihidratado ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ - Vetec), cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2_{(s)}$ - Cirq), cloreto de sódio 1 M ($\text{NaCl}_{(s)}$ - Nuclear), hidróxido de sódio 0,1 e 1 M (NaOH - Vetec), ácido clorídrico 01, e 1 M (HCl - Vetec), ácido nítrico 0,1 M (HNO_3 - Quimex), nitrato de sódio 0,1 M (NaNO_3 - Nuclear), hexano P.A. (C_6H_{14} - Nuclear), solução Padrão de Gálio $1,000 \text{ mg g}^{-1}$ - Tec-Lab, ácido bórico P.A. (H_3BO_3 - Vetec), álcool isopropílico 99,8% - Eletroquímica.

3.2. Preparo das soluções metálicas

As soluções metálicas de cobre, cádmio, zinco e cálcio foram preparadas utilizando reagentes químicos analíticos com alto grau de pureza (> 99%) e água destilada/deionizada. As soluções metálicas foram preparadas com concentração inicial de 4 mEq L^{-1} , a partir da dissolução dos sais em balões volumétricos de 1000 mL.

3.3. Preparo da biomassa

O bioissorvente utilizado foi a biomassa seca da macrófita aquática *Egeria densa*. A coleta da biomassa foi realizada em tanques de peixes localizados no Centro de Pesquisas Avanças em Aqüicultura (CPAA), na cidade de Toledo/PR, pelo Grupo de Estudos de Manejo na Aqüicultura (GEMAQ).

A preparação do bioissorvente foi realizada logo após a coleta. Esta etapa consistiu inicialmente na lavagem da macrófita em água corrente, para remoção de impurezas, seguida de sucessivos enxágües com água destilada. Após a higienização, a biomassa foi submetida à secagem em estufa, a temperatura controlada de 30°C , até seu peso ficar constante após perda de umidade.

Após a secagem, a biomassa foi triturada em moinho (Micro Moinho Tipo Willye, TECNAL TE-648) e acondicionada em um béquer devidamente identificado.

3.4. Condicionamento da resina de troca iônica Amberlite IR 120

A resina Amberlite IR120, fabricada pela Companhia RohmHaas, apresenta excelente capacidade de regeneração, alta estabilidade física, química e térmica, bem como uma alta capacidade de troca iônica. As propriedades físicas e as especificações deste material são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Propriedades da resina Amberlite IR 120.

Dados	Propriedades da resina
Tipo	Resina catiônica microporosa
Grupo funcional	-SO ₃ H
Matriz	Copolímero de divinilbenzeno estireno
Forma iônica	H ⁺ ou Na ⁺
Forma	Partícula esféricas
Tamanho médio	0,5 mm
Escala de operação de pH	0 – 14
Temperatura máxima de operação	120 °C

Fonte: Especificações do Fabricante RohmHaas (<http://www.rohmhaas.com>).

A resina catiônica Amberlite IR 120 na forma sódica, primeiramente foi lavada, em ordem, com NaOH (1 M), HCl (1 M) e hexano com a finalidade de remover possíveis impurezas orgânicas e inorgânicas (JUANG *et al.*, 2003).

A resina foi seca, empacotada em uma coluna e lavada com água destilada/deionizada durante 12 horas. Em seguida, foi saturada com íons Na⁺ utilizando uma solução de NaCl (1 M) por um período de 12 horas. A resina foi novamente lavada com água destilada/deionizada, visando eliminar o excesso de íons Na⁺ e, finalmente, seca em estufa a uma temperatura de 100 °C (BORBA, 2009).

3.5. Determinação do ponto de pH de carga nula (pH_{PCZ}) para biomassa e para resina

Para determinação do pH de carga nula da biomassa (pH_{PCZ}), foi utilizado o procedimento apresentado por DAVRANCHE *et al.* (2003).

A metodologia utilizada para a determinação da carga total da superfície da biomassa e da resina, q (mol g⁻¹), foi a titulação potenciométrica. Seguiu-se o Modelo de Complexação de Superfície, descrito por STUMM (1992), que mostra que as cargas de superfície do sólido resultam de uma reação ácido-base.

A titulação potenciométrica consistiu na pesagem de duas amostras de 5 g dos adsorventes (biomassa e resina). As amostras foram suspensas em 100 mL de NaNO₃ (0,1 M). A solução de NaNO₃ foi utilizada como eletrólito de suporte. Em uma das suspensões foi realizada a titulação com HNO₃ (0,1 M). Na outra suspensão a titulação foi realizada com NaOH (0,1 M). Esta titulação foi realizada em uma faixa de pH entre 2 e 12. Neste trabalho, para determinação do pH_{PCZ}, foi utilizado um pHmetro (TECNAL TEC-3MP).

A carga superficial dos sólidos foi obtida pela Equação (08):

$$q = \frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{C_S} \quad (08)$$

Onde C_A e C_B são as concentrações de ácido e base (mol L⁻¹) respectivamente, $[OH^-]$ e $[H^+]$ são as concentrações de equilíbrio destes íons (mol L⁻¹) e C_S é a concentração da resina na suspensão (g L⁻¹).

3.6. Especificação dos metais em solução

Para estudo das espécies iônicas presentes em solução de acordo com a variação de pH do meio, foi utilizado o “software HYDRA”, plug-in do aplicativo Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA), ambos desenvolvidos pelo Royal Institute of Technology - Suécia.

Este programa computacional fornece o diagrama de especificação das espécies iônicas do sistema e seu estado físico (sólido e/ou líquido), considerando as concentrações dos elementos presentes e seus comportamentos devido à variação ácida ou básica do meio (WELTER, 2009).

Os diagramas de especiação foram construídos para cada solução metálica, levando-se em conta as razões estequiométricas para o CuCl_2 , o ZnCl_2 , o CdCl_2 e o CaCl_2 , e considerando a concentração inicial de 4 mEq L^{-1} para todas soluções.

Deve-se salientar que estes diagramas de especiação foram feitos considerando somente as propriedades das soluções aquosas, como concentração e pH, embora as propriedades do bioissorvente possam influenciar na especiação metálica.

3.7. Ensaio de remoção e dessorção dos metais utilizando a biomassa *Egeria densa*

Nos ensaios de remoção dos metais pesados, amostras de 0,3 g de bioissorvente foram colocadas em contato com 50 mL das soluções monocomponente de cobre, cádmio e zinco. O pH inicial de cada solução metálica foi ajustado em 5 utilizando soluções de HCl (0,1 e 1 M) e NaOH (0,1 e 1 M).

Nos ensaios de regeneração da biomassa, amostras de 0,3 g de bioissorvente, tratadas com as soluções metálicas, foram colocadas em contato com 50 mL de solução de cloreto de cálcio. O pH inicial da solução foi ajustado em 5 utilizando soluções de HCl (0,1 e 1 M) e NaOH (0,1 e 1 M).

A pesagem da biomassa, utilizada nos testes de bioissorção e de regeneração do bioissorvente, foi realizada em uma balança analítica (Bioprecisa FA-2104N), com precisão de 0,0001 g.

Os experimentos de bioissorção e dessorção dos metais foram conduzidos em uma incubadora refrigerada com agitação (TECNAL – TE424) com temperatura constante de $30^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ e agitação de 100 rpm durante 4 horas. Após o período de agitação, as soluções foram filtradas em membrana nitrato de celulose com microporos de $0,45\mu\text{m}$ utilizando um aparato de filtração e bomba de vácuo (NotaTecnica NT-613).

3.8. Ensaios de remoção e dessorção dos metais utilizando a resina Amberlite IR 120

Nos ensaios de remoção dos metais pesados, amostras de 0,1 g de resina foram colocadas em contato com 100 mL das soluções metálicas de cobre, cádmio e zinco. O pH inicial de cada solução metálica foi ajustado em 5 utilizando soluções de HCl (0,1 e 1 M) e NaOH (0,1 e 1 M).

Nos ensaios de regeneração da resina, amostras de 0,1 g de resina, tratadas com as soluções metálicas, foram colocadas em contato com 100 mL de solução de cloreto de cálcio. O pH inicial da solução foi ajustado em 5 utilizando soluções de HCl (0,1 e 1 M) e NaOH (0,1 e 1 M).

Para pesagem da resina foi utilizada a mesma balança analítica descrita no item 3.6.

Os experimentos de troca iônica e dessorção dos metais foram conduzidos em uma incubadora refrigerada com agitação (TECNAL – TE424) com temperatura constante de $30^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ e agitação de 100 rpm durante 4 horas. Após o período de agitação, as soluções foram filtradas em membrana nitrato de celulose com microporos de $0,45\mu\text{m}$ utilizando um aparato de filtração e bomba de vácuo (NotaTecnica NT-613).

3.9. Irradiação das amostras pelo método PIXE

As concentrações dos íons metálicos Cu(II), Cd(II) e Zn(II), assim como a concentração do cálcio e outros elementos iônicos presentes na fase líquida e sólida foram determinadas pela técnica PIXE (Particle Induced X-ray Emission), no laboratório LAMFI (Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos) do IFUSP (Instituto de física da USP).

O acelerador eletrostático do LAMFI é do tipo Pelletron-tandem, modelo 5SDH, construído pela NEC, National Electrostatic Corporation dos EUA. O acelerador pode alcançar até 1,7 MV de tensão no terminal, possui uma fonte de íons SNICS (Source of Negative Ions by Cesium Sputtering). Acoplada ao acelerador há uma câmara de análise de alto vácuo. Esta câmara, ilustrada na Figura 3.1, foi construída no IFUSP (TABACNICKS, 1983), e contém uma torre de

aço vertical utilizada como porta amostras linear com capacidade para 18 anéis de 25 mm de diâmetro com controles XY manuais e externos e dois detectores de raios-X tipo Si(Li): um de baixa energia (melhor eficiência para elementos com baixa energia, filtro de Berílio 59 μm , $E_x < 6 \text{ keV}$) e um de alta energia (melhor eficiência para elementos com alta energia, filtro de Mylar 310 μm , $E_x > 4 \text{ keV}$).

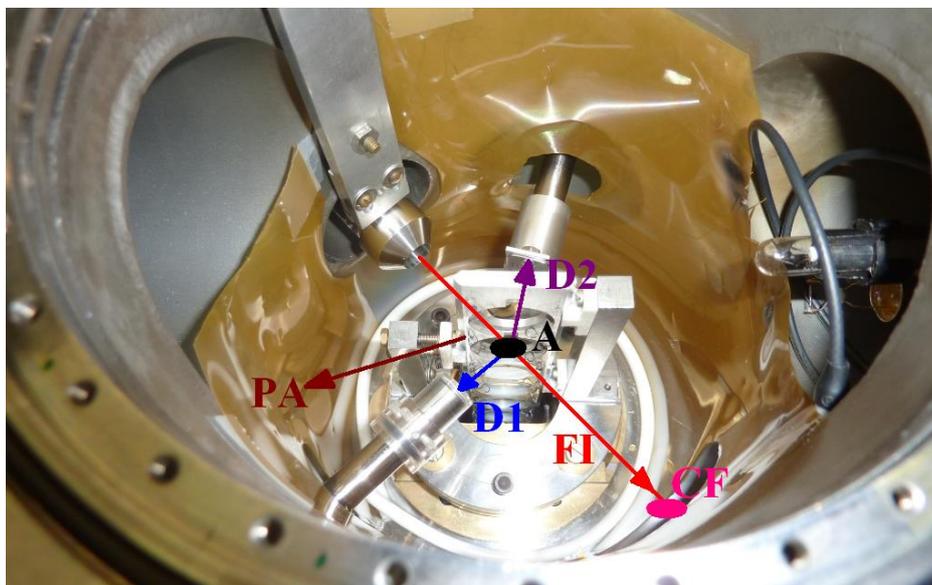


Figura 3.1. Câmara de vácuo do acelerador do LAMFI: porta-amostras (PA), detectores (D1 e D2), copo de Faraday (CF), alvo (A) e feixe iônico (FI).

O arranjo experimental típico desta técnica é esquematizado na Figura 3.2, ilustrando a câmara de irradiação com os detectores e o copo de Faraday.

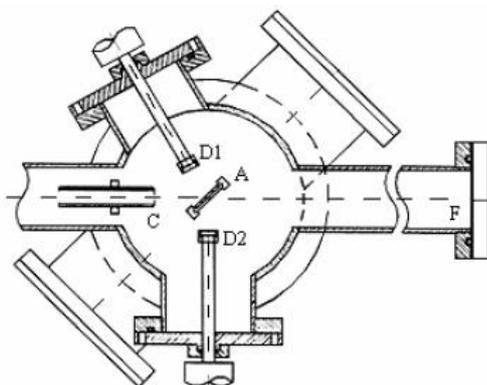


Figura 3.2. Arranjo experimental para análise PIXE do Lamfi. A – porta-amostra, C – colimador, D1 e D2 – detectores de Si(Li), F – copo de Faraday (ESPINOZA-QUIÑONOES, 2007).

Os dois detectores semicondutores do tipo Si(Li) estão posicionados na parte anterior e posterior do alvo irradiado, e detectam parte da radiação emitida (raios-X) após a interação dos íons H^+ com o alvo. Um dos detectores coleta

raios-X de alta energia ($E > 3,2$ keV) e outro detector coleta raios-X de baixa energia ($E > 1,9$ keV). A diferença entre os detectores está relacionada com o tipo e espessura de filtro colocado na frente do detector.

Na direção do feixe e após o alvo, há um copo de Faraday que permite quantificar os íons (partículas) que atravessam o alvo pela medida da carga elétrica total depositada (ABURAYA, 2005). Normalmente, a amostra, os detectores de raios-X de Si(Li) e o copo de Faraday se encontram em uma câmara de irradiação diretamente acoplada ao acelerador, onde se mantém vácuo (abaixo de 10^{-5} mmHg).

Geralmente, utiliza-se também um absorvedor de raios-X, entre a amostra e os detectores, com o objetivo de evitar a entrada de partículas retroespalhadas na amostra, absorvendo raios-X de baixa energia e muito intensos (SANTOS, 2007). A partir da interação dos íons H^+ com os átomos do alvo, houve a emissão de raios-X. Conhecida a proporção de interação chamada seção de choque, a eficiência de detecção, e a partir dos espectros obtidos da radiação detectada é possível reduzir os dados experimentais (raios-X detectados) em quantidades atômicas que compõem o material analisado.

Para realização das medidas quantitativas de massa, adicionou-se as amostras a serem analisadas quantidades conhecidas de um elemento padrão gálio (Ga). As concentrações elementares encontradas na amostra são obtidas em relação à massa irradiada do elemento padrão (Ga). Logo, é necessário conhecer o número de contagens de raios-X relativos ao elemento padrão (Ga). O processo de quantificação do método PIXE depende do alvo que está sendo analisando, seja este considerado fino ou grosso. Para o caso particular de alvo fino, o feixe de íons atravessa o alvo e pode-se em primeira aproximação desprezar a auto-absorção assim como a variação da energia das partículas do feixe incidente ao atravessarem o alvo. Já no caso de alvo grosso, o feixe que penetra neste perde parcialmente ou plenamente a sua energia, com isso vários processos atômicos ocorrem dentro da amostra e devem ser considerados nos cálculos das concentrações.

3.10. Preparação dos alvos finos

Para preparação de amostras para análise PIXE, primeiramente preparou-se anéis de 25 mm de diâmetro com filme fino de kimfol de 2 μ m de espessura, como exemplificado na Figura 3.3, pois esse material não se deteriora com o bombardeio de partículas altamente carregadas de energia, e também pois é um material que não age como interferente na leitura. Os anéis foram preparados em uma capela de fluxo laminar para minimizar o risco de contaminação do filme fino.



Figura 3.3. Anéis com filme kimfol para gotear as amostras.

Para preparação das amostras, o método utilizado foi a micropipetagem, que consistiu em dopar as amostras a serem analisadas com quantidades conhecidas de um elemento padrão interno (Ga). Inicialmente, foram misturados em tubos de polipropileno de 2 ml, 50 μ l da solução padrão de gálio 1,0 g L⁻¹ com 950 μ l da amostra. Em seguida, 5 μ l desta solução foram depositadas sobre o filme kimfol e secas a temperatura ambiente, em uma capela com fluxo laminar horizontal.

A precisão das micropipetas utilizadas foi de 0,001 mL. As amostras, após secagem, foram irradiadas durante 600 segundos de tempo vivo.

3.11. Cálculo de concentração elementar

Para determinação da concentração dos elementos presentes nas amostras líquidas, considerou-se que as amostras eram alvos finos.

A formulação matemática de PIXE é descrita detalhadamente no Anexo I.

Na formulação de PIXE, no limite de alvos finos Equação (09), a concentração elementar na amostra (N_i) está relacionada com a quantidade de raios-X detectados (integral do pico no espectro, descontado o fundo), com a carga total coletada (Q), com a espessura do material (l) e com a resposta intrínseca do instrumental (Y_{ef}).

$$N_i = Y_{ef} \cdot Q \cdot (\rho_n \cdot l) \quad (09)$$

O termo Y_{ef} equivale ao rendimento efetivo para alvos finos (para determinada linha espectral) e engloba os parâmetros do particular arranjo experimental, como geometria, eficiência de detecção e eletrônica. Este fator pode ser determinado experimentalmente utilizando alvos finos padrões, onde a grandeza ($\rho_n l$) é a densidade de átomos por unidade de área. Neste termo, a auto absorção é desprezível e é representado pela Equação (10).

$$Y_{ef} = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{N}{A} \cdot \frac{1}{q.e. \cos \alpha} \sigma_{X_i}(E) \quad (10)$$

O rendimento efetivo é o fator de calibração do equipamento usado para converter o sinal fluorescente (contagens de raios-X) em concentrações elementares das amostras (TABACNIKS, 2005). O rendimento efetivo foi determinado por meio de calibração experimental quantitativa. A calibração foi realizada com padrões elementares evaporados da Micrommater Co, EUA.

A Figura 3.4 ilustra as curvas com os rendimentos efetivos dos padrões elementares irradiados, para as linhas de raios-X $K\alpha$ e $L\alpha$, para o detector de baixa energia.

Os resultados obtidos pelo detector de alta energia não foram utilizados, pois alguns elementos de baixo número atômico, necessários para desenvolvimento deste trabalho, não são detectados, ou seja, são elementos que possuem energia abaixo de 3,2 keV.

Conhecendo-se o rendimento efetivo de cada elemento e a área alvo (área da amostra), pode-se determinar a massa elementar da amostra desconhecida (m_n) uma vez que:

$$m_n = (\rho_n \cdot l) \cdot S_a \quad (11)$$

Uma vez que S_a equivale a área do alvo.

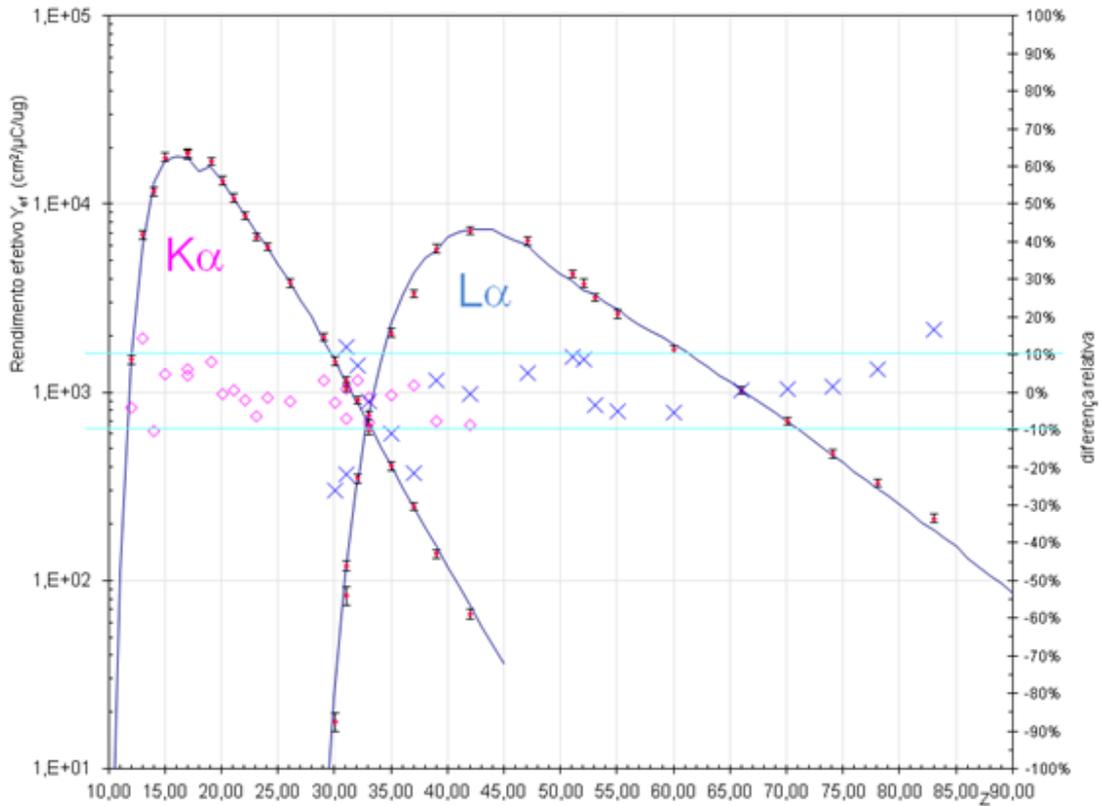


Figura 3.4. Rendimento efetivo para as linhas K α e L α em função do número atômico, cujas energias foram obtidas pelo detector de Si(Li) de baixa energia.

As concentrações elementares encontradas na amostra foram calculadas em relação a concentração irradiada do elemento padrão dopante. Denotando-se por p o índice ao padrão interno e i o índice relativo ao elemento de interesse, tem-se para alvos finos a Equação (12):

$$\frac{m_i}{m_p} = \frac{(\rho_n l)_i \cdot S_a}{(\rho_n l)_p \cdot S_a} \quad (12)$$

Substituindo a Equação (09) na Equação (12), a seguinte equação é encontrada.

$$\frac{m_i}{m_p} = \frac{\frac{N_i}{Y_{ef,i} \cdot Q}}{\frac{N_p}{Y_{ef,p} \cdot Q}} \quad (13)$$

Como a carga total é a mesma, a Equação (13) pode ser simplificada. Logo, a concentração dos elementos presentes nas amostras pode ser determinada a partir da Equação (14).

$$C_i = \frac{N_i}{N_p} \cdot \frac{Y_{ef,p}}{Y_{ef,i}} \cdot C_p \quad (14)$$

Logo, determinando a quantidade de raios-X detectados e realizando a calibração experimental, foi possível medir quantidades relativas dos elementos presentes nas amostras. O cálculo da integral dos picos nos espectros foi realizado por meio do programa AXIL (Analysis of X-ray spectra by Iterative Least-squares fitting) (VAN ESPEN *et al.*, s/d).

3.12. Preparação das amostras sólidas (alvos espessos)

A preparação das amostras sólidas consistiu na confecção de pastilhas. Para a confecção das pastilhas de biomassa, foi utilizado somente o material de amostragem, pois a biomassa apresentou boa aderência. Para confecção das pastilhas de resina, foi utilizado o ácido bórico apresentado em forma de pó branco como agente diluidor. A escolha desta substância deve-se à sua composição química ser de elementos de baixo número atômico, não gerando sinal no espectro de raios-X na análise de PIXE,.

As pastilhas, de biomassa ou de resina, foram confeccionadas utilizando um pastilhador feito de aço inox, como ilustrado na Figura 3.5. As superfícies do pastilhador eram limpas, a cada novo alvo confeccionado, com álcool isopropílico 99,8% para remoção de impurezas.



Figura 3.5. Pastilhador de aço inox – corpo e pistões inferior e superior.

Para confecção das pastilhas, primeiramente, pesou-se uma determinada massa pré-estabelecida, para se alcançar a espessura desejada, em torno de 3 mm. Para as pastilhas diluídas em ácido bórico, determinou-se uma razão de massa de amostra com massa do agente diluidor, H_3BO_3 . O material sólido foi

prensado entre pistões a pressões de algumas toneladas (Figura 3.6), obtendo-se pastilhas com 10 mm de diâmetro, como ilustrado na Figura 3.7.



Figura 3.6. Pastilhador em processo de prensagem entre pistões.

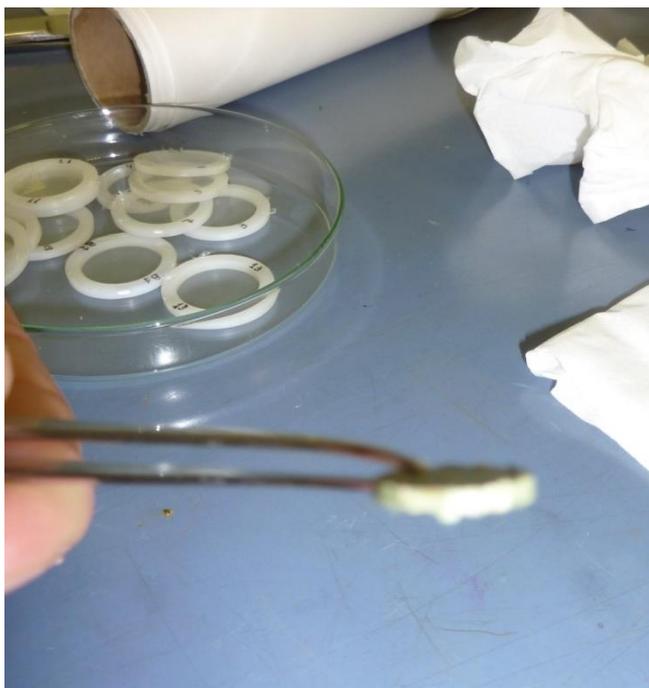


Figura 3.7. Pastilha composta por biomassa.

As pastilhas foram coladas no filme fino de kimfol utilizando fita de dupla-face, como pode ser visualizado na Figura 3.8.



Figura 3.8. Pastilhas de biomassa aderidas aos discos.

3.12.1. Cálculo do fator de correção para alvos espessos

Para alvos espessos, análogamente a Equação (09), a relação do número de raios-X detectados de uma particular linha observada e a concentração do elemento químico presente no alvo espesso, é dada por:

$$N_i = R_i \cdot Q \cdot C_n \quad (15)$$

Onde o fator resposta R_i para alvo espesso não despreza a auto absorção, e é representado pela Equação (16).

$$R_i = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{N}{A} \cdot \frac{1}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \int_E^E \frac{\sigma_{X_i}(E) \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \cdot \sin \theta} \int_{E_0}^E S(E) dE}}{S(E)} \cdot dE \quad (16)$$

O termo C_n é a concentração do elemento químico, geralmente utilizado em $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. Este parâmetro é dado pela razão entre a densidade do elemento pela densidade da amostra.

$$C_n = \frac{\rho_n}{\rho} \quad (17)$$

Para alvos espessos, considera-se um fator de correção F_i devido aos raios-X característicos que quando emitidos, podem não ser detectados, pois percorrem uma trajetória interna, interagem e perdem energia. Esse fator pode ser calculado quando a matriz do alvo é conhecida. Para isso, utilizou-se uma

matriz padrão referenciada que seja semelhante a matriz da amostra. Como concentração elementar em uma matriz padrão referenciada é conhecida, pode-se estimar o fator de correção que mais se aproxime do fator real.

O fator de correção proposto para cálculo de rendimento de produção de raios-X para alvos espessos é a grandeza que relaciona o rendimento efetivo (Y_{ef}) conhecido para alvos finos com o fator resposta para alvo espesso (R_i).

$$F_i = \frac{R_i}{Y_{ef}} = \frac{1}{\sigma_i(E_0)} \int_E^E \frac{\sigma_{X_i}(E) \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \cdot \sin \theta} \int_{E_0}^E S(E) dE}}{S(E)} \cdot dE \quad (18)$$

Assim, a concentração C_n do elemento químico para alvo espesso pode ser determinada por:

$$C_n = \frac{N_i}{R_i \cdot Q} = \frac{N_i}{F_i \cdot Y_{ef} \cdot Q} \quad (19)$$

Sendo necessário além do rendimento efetivo para alvos finos (Y_{ef}) e do fator de correção F_i , o conhecimento da área do pico de cada elemento determinada através do programa AXIL e a carga total depositada sobre o alvo.

Da necessidade de efetuar-se o cálculo do fator de correção proposto pela Equação (18), foi utilizado um programa computacional desenvolvido no LAMFI (detalhes no Apêndice A) que utiliza informações sobre as seções de choque de produção de raios-X, poder de freamento de íons e autoabsorção. O programa utilizado para calcular o fator de correção de alvos espessos foi o *software* Clara (ABURAYA, 2005).

No programa define-se a linha de raios-X de interesse, entre as linhas K e L, o passo de integração, a composição da matriz e sua densidade. A partir disso o fator de correção (F_i) é calculado e utilizado na Equação (19).

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados na seqüência em que foram obtidos. Primeiramente, são apresentados os resultados relativos à análise de pH_{PCZ} do biossorvente e ao estudo de especiação dos metais. Em seguida, é descrita as condições operacionais utilizadas nos experimentos de biossorção e troca iônica, baseadas em resultados de outros trabalhos. Posteriormente, são apresentados os resultados do cálculo de concentrações elementares calculadas para as amostras líquidas e para as amostras sólidas (biomassa e resina) obtidas pela técnica PIXE, tanto para o processo de biossorção e regeneração da biomassa *Egeria densa*, como para o processo de adsorção/dessorção utilizando a resina Amberlite IR 120. Ao final é feita as considerações finais sobre o estudo do mecanismo de biossorção dos metais cobre, zinco e cádmio pela macrófita *Egeria densa*.

4.1. Carga elétrica superficial – determinação do pH_{PCZ} (ponto de carga zero)

As unidades moleculares da biomassa são constituídas por diferentes grupos funcionais ionizáveis, como OH^- , COOH^- , SO_4^- , etc. Estimar a distribuição de carga na superfície dos biomateriais tem sido importante, visto que em superfícies carregadas positivamente, a adsorção ocorre preferencialmente para espécies aniônicas, enquanto que, para superfícies carregadas negativamente, são as espécies catiônicas preferencialmente adsorvidas. Logo, determinando o pH no qual o somatório das cargas superficiais do biossorvente se igualam a zero, pode-se obter uma aproximação da distribuição das cargas em função do pH.

Para determinação do pH_{PCZ} foi utilizado o método de titulação potenciométrica. Este método determina o pH no qual o somatório das cargas superficiais das moléculas se igualam a zero, ou seja, a carga líquida superficial do adsorvente é neutra. Este método mostra como surgem cargas superficiais em sólidos, que são provenientes de reações entre a superfície e o ácido ou a base. Com isso, de acordo com o pH da solução, a superfície dos sólidos é carregada diferentemente e pode se comportar como um trocador aniônico ou catiônico.

A determinação do pH_{PCZ} foi feita pela interseção ao eixo x da curva da carga superficial do sólido (q) calculada pela Equação (08) em função do pH. As Figuras 4.1 e 4.2 mostram as curvas de titulação para medidas do pH_{PCZ} da biomassa *Egeria densa* e da resina Amberlite IR 120, respectivamente. Segundo o procedimento proposto por DAVRANCHE *et al.* (2003), o valor onde a carga líquida superficial é nula (pH_{PCZ}), corresponde ao valor de pH quando $q = 0$.

Baseado neste método, observou-se nas Figuras 4.1 e 4.2 que os valores de pH_{PCZ} encontrados para a biomassa *Egeria densa* foram aproximadamente entre 5,0 e 6,5, enquanto que para a resina Amberlite IR 120 foram de 4,0 a 10,5.

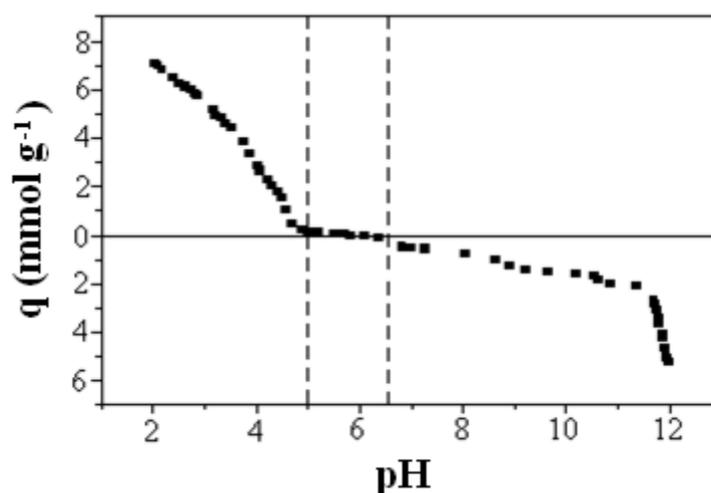


Figura 4.1. Distribuição das cargas superficiais da biomassa *Egeria densa*.

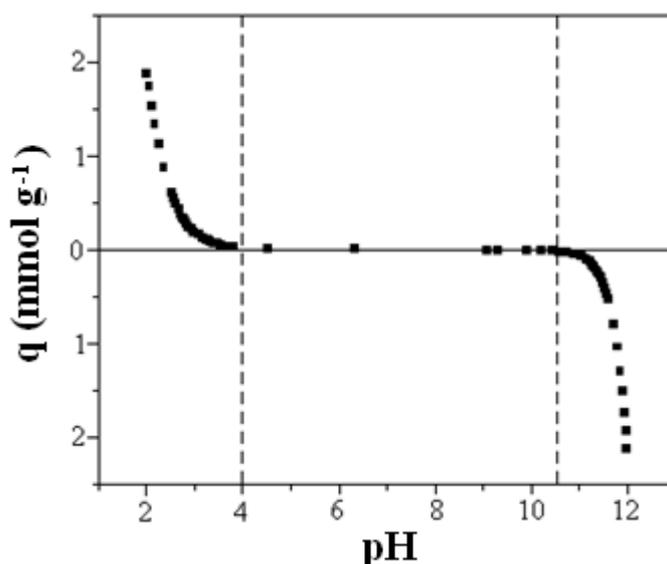


Figura 4.2. Distribuição das cargas superficiais para resina Amberlite IR 120.

Analisando as Figuras 4.1 e 4.2, observou-se nas curvas de pH_{PCZ} , para a macrófita *Egeria densa* e para a resina Amberlite IR 120, que a carga líquida total da superfície decresce com o aumento do pH. Em uma faixa de pH menor que o pH_{PCZ} , a superfície dos adsorventes encontram-se positivamente carregados, enquanto que pH's maiores que o pH_{PCZ} , a superfície dos sólidos encontram-se negativamente carregados. Logo, o pH da solução é um fator importante para remoção preferencial de cátions ou ânions.

Em relação a distribuição das cargas líquidas superficiais para biomassas, assim como os valores de pH_{PCZ} , foi observado em outras pesquisas, um comportamento semelhante ao apresentado pela superfície da macrófita *Egeria densa*. No trabalho de KLEINÜBING *et al.* (2009), a faixa de pH_{PCZ} obtida para a alga marinha *Sargassum filipendula in natura* estava entre 6,0 a 7,0. No trabalho realizado por HOLANDA (2010), o pH_{PCZ} obtido para raiz, caule e folha da macrófita *Eichhornia crassipes*, foi de 6,1, 6,7 e 7,2, respectivamente. O trabalho realizado por ZHENG *et al.* (2009), o pH_{PCZ} da raiz do aguapé *Eichhornia crassipes* obtido foi de 6,6, resultado semelhante ao obtido por HOLANDA (2010). No trabalho de VIEIRA *et al.* (2009), o pH_{PCZ} do mesocarpo de coco babaçu *in natura* obtido foi de 6,7. Ambos trabalhos utilizaram a titulação potenciométrica como método para determinação do pH_{PCZ} .

A partir dos resultados obtidos neste trabalho e dos resultados encontrados pelos trabalhos citados acima, verificou-se que as distribuições das cargas líquidas superficiais dos biomateriais são semelhantes.

Porém, como há uma grande diversidade de espécies de biomassa, os valores de pH_{PCZ} entre elas pode não ser igual, devido a composição de cada superfície possuir diferentes grupos ligantes, como SO_3H , COOH , $-\text{NH}_2$, F-OH , entre outros (VOLESKY, 2007). Logo, a determinação e caracterização ácido-base dos sítios ionizáveis presentes nas superfícies dos biomateriais é importante, pois conferem a chamada heterogeneidade química à superfície (LIMA & MASINI, 1999). Estes grupos ligantes conferem caráter aniônico às superfícies da macrófita, tornando-as potenciais trocadoras de cátions (KLEINUBING *et al.*, 2009).

Para a resina, o grupo ionizável SO_3H pode ganhar ou perder prótons de acordo com o pH, resultando em uma superfície carregada positiva ou negativamente (BORBA, 2009).

Na faixa de pH em que a carga líquida superficial de um adsorvente é neutra, considera-se que os sítios ativos estão ligados com algum tipo de cátion (CRISPIM, 2009). Logo, a remoção de metais pesados presentes em solução aquosa ocorre preferencialmente pelo mecanismo de troca iônica.

Como a intenção deste trabalho foi investigar, tanto na biomassa como na resina, a remoção dos íons de cobre, cádmio e zinco a partir de uma solução aquosa em uma superfície eletricamente neutra, levando em conta que os íons metálicos comportam-se como cátions Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , procedeu-se os experimentos em uma faixa de pH entre 5,0 e 6,5. Nesta faixa de pH, tanto a superfície da biomassa como a superfície da resina encontram-se com a carga líquida superficial neutra.

No entanto, tendo em vista os possíveis efeitos de precipitação, complexação e quelação destas espécies metálicas em condições com valores de pH elevados, foi efetuado um estudo de especiação química dos metais em relação ao pH, cujos resultados serão apresentados no item 4.2.

O intervalo de pH para este estudo foi inferido dos resultados das análises do pH_{PCZ} e especiação química dos metais.

4.2. Estudo de especiação química

O termo análise de especiação é definido como a avaliação da distribuição do metal entre várias formas ou espécies, ou seja, a forma na qual um metal está presente em uma dada matriz.

Na diluição de um sal metálico em solução aquosa, nem todas as moléculas dissociam-se imediatamente na forma iônica, ou seja, não são todas as espécies em solução que estão na forma de íons livres. A fração de íons livres em solução é dependente do pH do meio aquoso (VO & SHALCROSS, 2005).

O conhecimento da concentração total dos íons metálicos em uma amostra não é suficiente para compreensão dos mecanismos envolvidos na transferência

entre as diferentes formas que o metal pode se apresentar e a superfície da biomassa. Portanto, a análise de especiação, ou seja, a identificação e determinação dos constituintes que se ligam ao biossorvente são essenciais para compreensão dos mecanismos de biossorção (MOREIRA & MOREIRA, 2004).

Para análise da especiação química dos metais cobre, cádmio e zinco, em função da variação de pH, foram estimados diagramas teóricos de especiação por meio do *software* HYDRA (Hydrochemical Equilibrium-Constant Database). Os diagramas teóricos foram obtidos considerando a presença dos seguintes pares de íons: $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^-$; $\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^-$; $\text{Zn}^{2+} + \text{Cl}^-$ e $\text{Ca}^{2+} + \text{Cl}^-$.

Na obtenção dos diagramas teóricos de especiação, foi considerado a concentração de 4 mEq L^{-1} para todos os metais. Como os quatro metais avaliados são divalentes, a concentração inicial foi de 2 mmol L^{-1} (2 mM). As Figuras 4.3 a 4.6 ilustram os diagramas de especiação, referentes ao comportamento teórico das soluções: cloreto de cobre, cloreto de zinco, cloreto de cádmio e cloreto de cálcio, respectivamente.

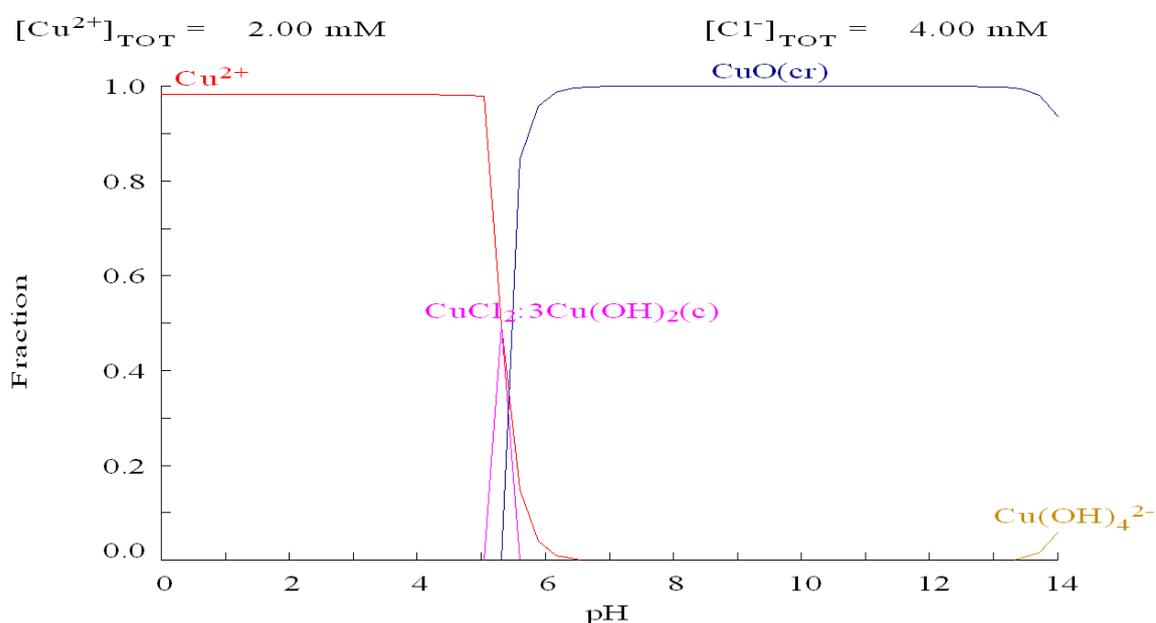


Figura 4.3. Especiação da solução de cloreto de cobre 4 mEq L^{-1} em função do pH.

O diagrama de especiação do cobre (Figura 4.3) mostra o comportamento deste metal à concentração de 4 mEq L⁻¹ ou 2mM, onde verificou-se que até o pH 5,0 há apenas a forma iônica Cu²⁺, e a partir deste pH, ocorre a formação de cristais solúveis em água (CuCl₂:3Cu(OH)_{2(cr)}), cristais insolúveis em água (CuO_(cr)) e de complexos (Cu(OH)₄²⁻).

Outras pesquisas realizaram o estudo de especiação do íon metálico cobre. No trabalho de KLEINÜBING *et al.* (2009), foi apresentada a especiação química do cobre à concentração de 4 mmol L⁻¹ a partir de uma solução de nitrato de cobre ((CuNO₃)₂), obtido por meio do *software* HYDRA, sendo verificado que até o pH 5,0 há apenas a forma Cu²⁺, e acima deste pH há a formação do precipitado de CuO_(cr). No trabalho de ROMANHOLI (2005), foi obtido o diagrama de especiação para o metal cobre utilizando o programa BEST7 (LOMBARDI & MERCÊ, 2003). No diagrama, foi observado que a partir do pH 5,0 há a formação de espécies complexadas e produtos de hidrólise do metal, sendo que abaixo deste pH há apenas a forma iônica divalente. No trabalho de MONTES *et al.* (2003), foi apresentado o diagrama de especiação do cobre à concentração de 100 ppm a partir de uma solução de sulfato de cobre (CuSO₄.5H₂O), sendo observado apenas a forma Cu²⁺ até pH 5,3.

A partir dos trabalhos citados acima e do diagrama teórico (Figura 4.3) obtido por meio do *software* HYDRA concluiu-se que em uma solução aquosa, a forma iônica Cu²⁺ é encontrada na faixa de pH de 0 a 5,0.

O diagrama de especiação do zinco (Figura 4.4) mostra o comportamento deste metal à concentração de 4 mEq L⁻¹ (2mM), verificando-se que até o pH de 5,0 há apenas a forma iônica Zn²⁺, e a partir deste pH, ocorre a formação de complexos ZnOH⁺, Zn(OH)₃⁻ e Zn(OH)₄²⁻ e do precipitado ZnO_(cr).

Outras pesquisas realizaram o estudo de especiação do íon metálico zinco. No trabalho DELIYANNI *et al.* (2007), foi obtido o diagrama de especiação para o metal zinco à concentração de 10 ppm utilizando o programa computacional MINEQL+. No diagrama, foi observado que a partir do pH 6,0 há a formação dos complexos Zn(OH)⁺, Zn(OH)₃⁻ e Zn(OH)₄²⁻ e do precipitado Zn(OH)₂, sendo que abaixo deste pH há apenas a forma iônica divalente. Estes mesmos resultados são observados no trabalho de PINO (2005) para uma concentração de zinco de

20 ppm. No trabalho ROMANHOLI (2005), foi obtido o diagrama de especiação para o metal zinco utilizando o programa BEST7 (LOMBARDI & MERCÊ, 2003). No diagrama, foi observado que a partir do pH 6,0 há a formação de espécies complexadas e produtos de hidrólise do metal, sendo que abaixo deste pH há apenas a forma iônica divalente.

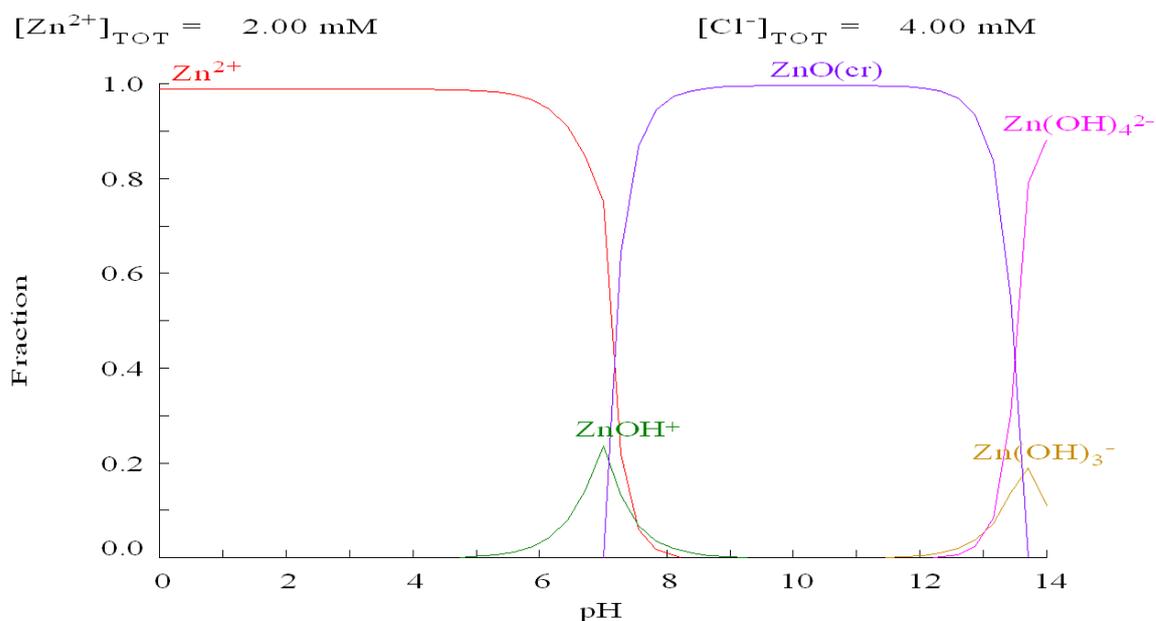


Figura 4.4. Especiação da solução de cloreto de zinco 4 mEq L^{-1} em função do pH.

A partir dos trabalhos citados acima e do diagrama teórico (Figura 4.4) obtido por meio do *software* HYDRA concluiu-se que em uma solução aquosa, a forma iônica Zn^{2+} é encontrada na faixa de pH de 0 a 5,0.

No diagrama de especiação do cádmio (Figura 4.5), representando o comportamento deste metal à concentração de 4 mEq L^{-1} (2 mM), verificou-se que até o pH 8 há a presença das formas iônicas Cd^{2+} e $CdCl^+$, nas razões de 75 e 25%, respectivamente. A partir deste pH, ocorre a formação do precipitado $CdOH_2(cr)$.

Outras pesquisas realizaram o estudo de especiação do íon metálico cádmio. No trabalho de WELTER (2009), foi apresentada a especiação química do cádmio à concentração de 3 mEq L^{-1} a partir de uma solução de nitrato de cádmio ($(CdNO_3)_2$) e nitrato de cálcio ($(CaNO_3)_2$), obtido por meio do *software* HYDRA. Foi verificado que até o pH 8,0 há apenas a forma Cd^{2+} , e acima deste

pH há a formação do precipitado de $\text{Cu(OH)}_{2(\text{cr})}$. No trabalho de FORD *et al.* (2007), foi mostrado o diagrama de especiação para o metal cádmio, onde observa-se que a partir do pH 8,0 há a formação de espécies complexadas e produtos de hidrólise do metal, sendo que abaixo deste pH há apenas a forma iônica divalente. No trabalho de PINO (2005), o diagrama de especiação do cádmio mostra que até o pH 6,5 há apenas a forma iônica Cd^{2+} . Na faixa de pH entre 6,5 e 8,0 há a presença das formas iônicas Cd^{2+} e Cd(OH)^+ e acima de pH 8,0 há a formação de precipitados e complexos.

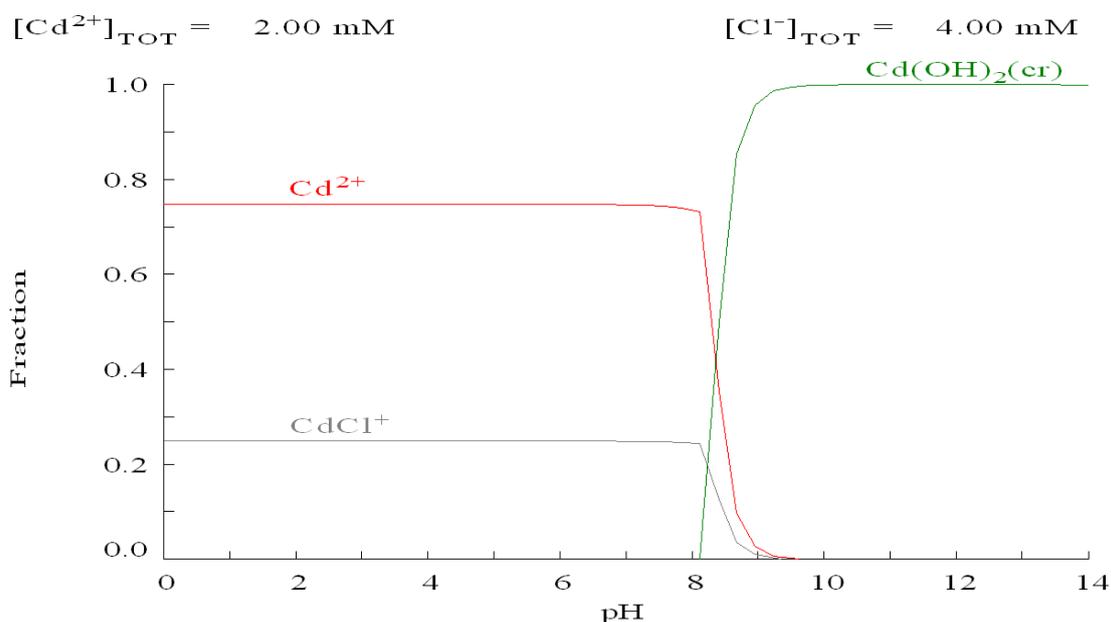


Figura 4.5. Especiação da solução de cloreto de cádmio 4 mEq L^{-1} em função do pH.

A partir dos trabalhos citados acima e do diagrama teórico (Figura 4.5) obtido por meio do *software* HYDRA concluiu-se que em uma solução aquosa, a forma iônica Cd^{2+} é encontrada na faixa de pH de 0 a 8,0, podendo haver a presença de outras formas iônicas, como, por exemplo, CdCl^+ .

O diagrama de especiação do cálcio (Figura 4.6), mostra o comportamento deste metal à concentração de 4 mEq L^{-1} (2mM), onde verificou-se que até o pH 10,0 há apenas a forma iônica Ca^{2+} , e a partir deste pH, ocorre a formação do sólido insolúvel $\text{Cu(OH)}_{2(\text{cr})}$ e do complexo Ca(OH)^+ .

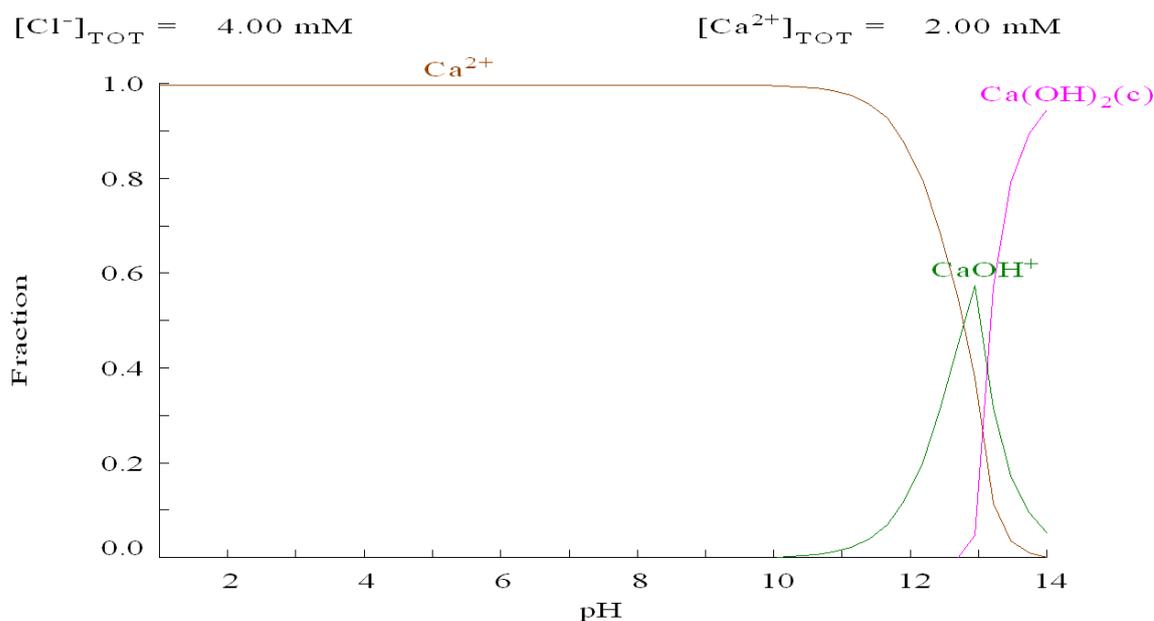


Figura 4.6. Especiação da solução de cloreto de cálcio 4 mEq L^{-1} em função do pH.

Outras pesquisas realizaram o estudo de especiação do íon cálcio. No trabalho de FUERSTENAU *et al.* (2007), foi apresentada a especiação química do cálcio à concentração de 100 ppm, onde observa-se que até o pH 10,0 há apenas a forma Ca^{2+} , e acima deste pH, devido à hidrólise do metal, há a formação do complexo $CaOH^+$ e do precipitado $Ca(OH)_{2(cr)}$. No trabalho de WELTER (2009), foi apresentada a especiação química do cálcio à concentração de $9,44 \text{ mEq L}^{-1}$ a partir de uma solução de nitrato de cálcio ($(CaNO_3)_2$), obtido por meio do software HYDRA, sendo verificado que até o pH 10,0 há apenas a forma Ca^{2+} , e a partir do pH 10,0 há a formação do complexo $CaOH^+$.

A partir dos trabalhos citados acima e do diagrama teórico (Figura 4.6) obtido por meio do software HYDRA concluiu-se que em uma solução aquosa, a forma iônica Ca^{2+} é encontrada na faixa de pH de 0 a 10,0.

Analisando os diagramas de especiação teóricos obtidos com o *software* HYDRA, estimou-se que a variação do pH de uma solução metálica, influencia significativamente nas espécies presentes em solução.

Considerando os resultados obtidos nos itens 4.1 e 4.2, foi determinado que o pH inicial das soluções metálicas de cobre, de zinco, de cádmio e de cálcio,

utilizadas nos experimentos de remoção dos metais e dessorção da biomassa e da resina, fosse ajustado em 5,0. Esta escolha é justificada por dois motivos. O primeiro, é que neste valor de pH, o somatório das cargas líquidas superficiais da biomassa e da resina foi zero, ou seja, as cargas elétricas na superfície de ambos os adsorventes encontram-se neutras. O segundo motivo é porque os íons metálicos cobre, zinco e cálcio encontram-se unicamente na forma iônica divalente (Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ca^{2+}) e o íon metálico cádmio encontra-se em duas formas iônicas Cd^{2+} (75%) e CdCl^+ (25%), ou seja, não há formação de cristais solúveis ou insolúveis. Ao final dos experimentos de biossorção e de dessorção, o pH das soluções foram $5,0 \pm 0,2$. Verificou-se que a variação de pH das soluções durante os experimentos foi mínima, ou seja, as cargas elétricas superficiais, da biomassa e da resina, permaneceram neutras e não houve a formação de cristais solúveis e insolúveis.

4.3. Experimentos de remoção e dessorção da macrófita *Egeria densa* e da resina Amberlite IR 120

Os testes de remoção dos íons metálicos Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} pela biomassa *Egeria densa*, foram conduzidos considerando algumas condições operacionais obtidas por um estudo prévio. No trabalho de PIETROBELLI (2007) foi investigado o efeito da temperatura de secagem na preparação do biossorvente, a temperatura ótima para biossorção em sistema batelada, a influência do tamanho das partículas do biossorvente na remoção de íons metálicos e a avaliação do tempo de equilíbrio. Segundo o trabalho realizado por PIETROBELLI (2007), operando-se com temperatura de 30 °C (temperatura ambiente) para secagem da biomassa e para os experimentos de remoção e dessorção do biossorvente, obtém-se uma maior taxa de remoção dos metais cobre, zinco e cádmio. No estudo realizado por PIETROBELLI (2007) não houve variação significativa na taxa de remoção dos íons metálicos estudados com o tamanho das partículas do biossorvente, e o tempo de equilíbrio obtido na remoção dos metais cobre, zinco e cádmio, variou entre 45 minutos à 2 horas.

Na Tabela 4.1, são apresentados os resultados encontrados no trabalho de PIETROBELLI (2007) para temperatura de secagem do biossorvente, temperatura

de operação nos experimentos de bioissorção e dessorção e o tempo de equilíbrio para cada espécie metálica estudada.

Tabela 4.1. Condições de operação para obtenção das melhores taxas de remoção.

	Cd (II)	Cu (II)	Zn (II)
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 – pH 5	45 min	2 h	45 min

A partir dos resultados obtidos no trabalho de PIETROBELLI (2007), mostrados na Tabela 4.1, os experimentos de bioissorção dos metais cobre, zinco e cádmio foram realizados a temperatura de 30°C e com um tempo de contato entre a biomassa e as soluções metálicas de 4 horas. Os ensaios de troca iônica utilizando a resina Amberlite IR 120 foram realizados nas mesmas condições de operação, para efeito de comparação com os resultados obtidos para a biomassa.

4.4. Cálculo da concentração elementar pela técnica PIXE

As amostras líquidas e sólidas (bioissorvente e resina) foram analisadas pelo método PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) para determinação da concentração elementar. As amostras foram irradiadas no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos. Um conjunto de espectros relativos a cada amostra irradiada foi obtido e avaliado utilizando o programa computacional AXIL (Analysis of X-ray spectra by Iterative Least-squares fitting) (ESPINOZA-QUIÑONES, 2007).

4.4.1. Cálculo das concentrações elementares em soluções líquidas

As concentrações elementares medidas pelo método PIXE foram determinadas a partir da área líquida do pico de cada elemento em relação a área líquida do pico do padrão referenciado de gálio, utilizando a Equação (14), como mencionado no item 3.11. A Figura 4.7 mostra um exemplo de um espectro PIXE de baixa energia, para uma amostra de água destilada/deionizada utilizada na preparação das soluções metálicas. Os espectros foram gerados com auxílio do programa AXIL.

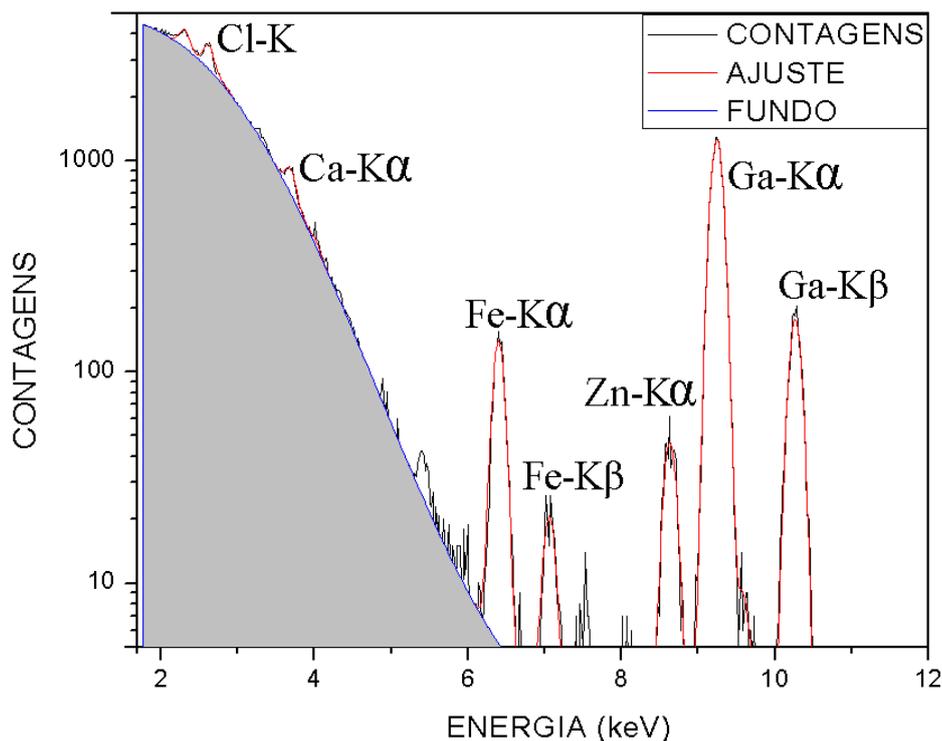


Figura 4.7. Espectro PIXE de baixa energia para uma amostra de água destilada/deionizada analisado pelo programa AXIL.

No espectro apresentado na Figura 4.7, verificou-se a presença dos elementos zinco, ferro e cálcio e do padrão elementar gálio. Estes elementos químicos foram facilmente identificados por suas intensas energias de raios-X (linhas espectrais $K\alpha$). Entretanto, raios-X de baixa energia correspondente a elementos químicos de baixo número atômico como C, N, O, Na, entre outros, apresentam-se em regiões inacessíveis à técnica PIXE, ou seja, possuem energia abaixo de 2 keV ($K\alpha < 2$ keV).

A calibração em energia do eixo de canal do espectro e em energia da largura dos picos foi feita a partir da identificação de alguns picos conhecidos, como por exemplo, do elemento padrão gálio, associando o centro do pico à energia da linha deste elemento.

As áreas do pico de cada elemento presente na amostra também foram determinadas pelo programa AXIL. O pacote computacional permite extrair as áreas das linhas espectrais de cada elemento identificado mediante um ajuste pelo método dos mínimos quadrados de picos gaussianos acima de um fundo contínuo (define-se o melhor modelo de espectro de fundo, normalmente para PIXE é do tipo bremsstrahlung), além de alguns picos espúrios devido à coleta e

processamento da informação registrada pelo detector, tais como, picos de escape no detector de Si(Li), pico soma (por empilhamento de picos em altas taxas de contagens), entre outros.

O espectro de fundo ou background é o fator principal que determina o limite de detecção, uma vez que os picos estão sobrepostos a um fundo contínuo. O ajuste do espectro de fundo é importante, pois um ajuste muito longe da base dos picos poderá gerar um erro sistemático nas áreas dos picos de baixa intensidade, resultando em resultados imprecisos.

Usando o fundo de bremsstrahlung debaixo de picos $K\alpha$ de alguns elementos presentes e o rendimento efetivo da linha $K\alpha$ do elemento, pode-se calcular o Limite de Detecção (LD) para cada elemento pela Equação (20) (ESPINOZA-QUIÑONOES, 2007). O cálculo do LD é resultado de medidas de PIXE das amostras do processo de bioacumulação.

$$\frac{LD(Z)}{C_{Ga}} = \frac{\sqrt{3N_{BG}^Z} \cdot Y_{ef}(Ga)}{N_{Ga} \cdot Y_{ef}(Z)} \quad (20)$$

Os valores calculados de LD para cada elemento são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Limite de Detecção Condições de operação para obtenção das melhores taxas de remoção.

Elementos	Cu	Zn	Cd	Ca	Fe	K	Mn	P	S
LD (mg)	$5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$

Para o cálculo da incerteza na determinação da concentração dos elementos em amostras líquidas, além da incerteza dos picos que variam de 5 a 10%, foi levada em consideração a incerteza das vidrarias utilizadas na preparação das soluções ($\pm 10\%$) e a imprecisão das micropipetas utilizadas na etapa de dopagem da amostra ($\pm 5\%$).

As Tabelas 4.4 a 4.28 apresentam os valores das concentrações de cada elemento na fase líquida calculados pela Equação (14) a partir da concentração do padrão referenciado de gálio de 50 mg L^{-1} e dos rendimentos efetivos Y_{ef} , ilustrados na Figura 3.4. Os valores de Y_{ef} utilizados são apresentados nas Tabelas A.B.1 e A.B.2 (Apêndice B).

4.4.2. Cálculo das concentrações elementares para amostra sólida

A análise dos elementos químicos constituintes da estrutura molecular da macrófita *Egeria densa* e da resina Amberlite IR 120 também foi realizada fazendo uso da técnica multielementar PIXE.

No caso em que o alvo é espesso, conforme visto no item 3.12.1, para o cálculo da concentração elementar pela Equação (19), além do rendimento efetivo obtido através de alvos finos (Y_{ef}), deve-se determinar o fator de correção (F_i), o qual leva em consideração parâmetros como a auto absorção, seção de choque de produção de raios X e poder de freamento dos íons. A alternativa encontrada para determinação do fator de correção para cada elemento foi usar o *software* CLARA, desenvolvido no laboratório LAMFI. No Apêndice A, são apresentados os valores utilizados neste *software* como condição inicial, para o cálculo dos fatores de correção (F_i) de cada elemento. Os valores de F_i calculados são apresentados na Tabela A.A.1. Nas Figuras A.A.1 e A.A.2 são ilustradas as tela iniciais deste *software*.

Os valores para o fator de correção (F_i) foram obtidos por uma amostra de um padrão referenciado cuja matriz é semelhante à matriz da biomassa analisada, devido à absorção de raios-X ser muito próxima. O padrão referenciado utilizado foi folha de tomate seco (Standard Reference Material® 1573^a – Tomato Leaves). O certificado analítico deste material de referência padrão pode ser visto no Apêndice C.

As Figuras 4.8 e 4.9 ilustram os espectros PIXE de baixa energia, gerados com auxílio do programa AXIL, de uma amostra da macrófita *Egeria densa* e de uma amostra do padrão referenciado (folhas de tomate), respectivamente.

Nos espectros apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9, verificou-se que para ambas amostras foram detectados os mesmos elementos, como fósforo, enxofre, cloro, potássio, cálcio, titânio, manganês e ferro. A diferença entre os espectros foi a intensidade dos picos, ou seja, a concentração dos elementos em cada amostra.

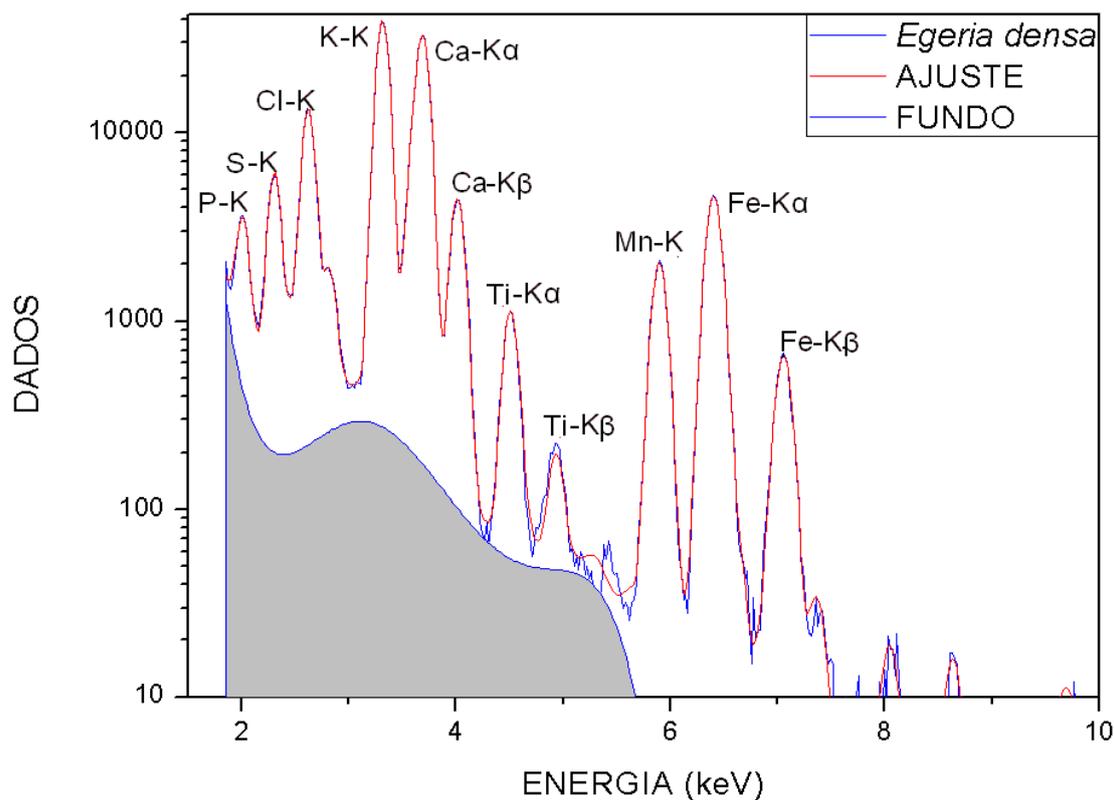


Figura 4.8. Espectro PIXE de baixa energia para uma amostra da biomassa *Egeria densa* analisado pelo programa AXIL.

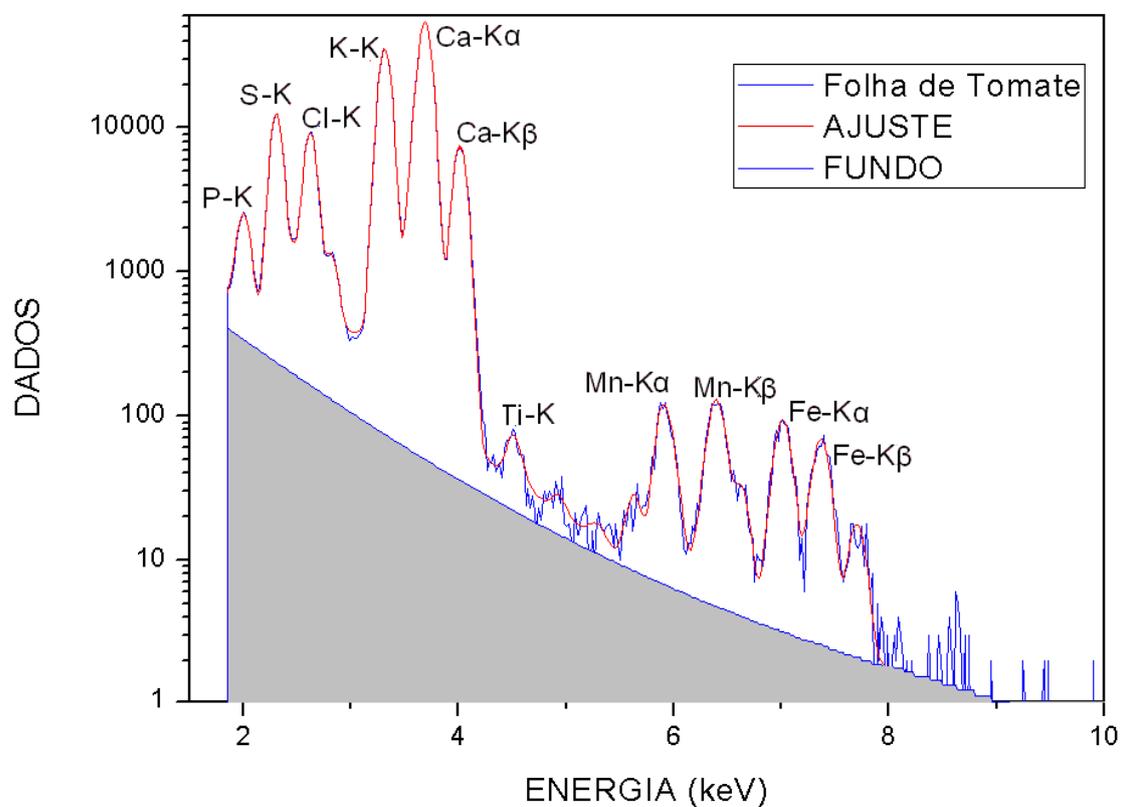


Figura 4.9. Espectro PIXE de baixa energia para uma amostra do padrão referenciado de folha de tomate analisado pelo programa AXIL.

4.4.2.1. Elementos químicos da biomassa *Egeria densa in natura*

Na Figura 4.8, pode-se identificar pelas linhas espectrais $K\alpha$ e $K\beta$, os principais elementos constituintes na estrutura molecular da macrófita *Egeria densa in natura*. Porém, para alcançar os objetivos do trabalho, foi necessário quantificar estes elementos.

Na Tabela 4.3, são apresentados os elementos identificados na biomassa *Egeria densa*, como enxofre, fósforo, ferro, cálcio, potássio e manganês, com seus respectivos valores de concentrações. Para determinação da concentração das espécies na amostra sólida, a Equação (19) foi utilizada, com os respectivos fatores de correção, rendimento efetivo e a carga total de feixe iônico incidida na amostra.

Tabela 4.3. Caracterização da macrófita aquática *Egeria densa in natura*.

Elementos	$q_i^{INICIAL}$ - concentração elementar da biomassa seca (mg g^{-1})
Cu	0,08±0,01
Cl	4,0±0,5
Ca	17±2
Fe	1,0±0,1
K	24±2
P	3,5±0,4
Mn	10±1
S	3,0±0,4

Alguns nutrientes importantes, como nitrogênio e sódio, não se apresentam na Tabela 4.3, pois a curva de sensibilidade elementar construída neste estudo abrangia a sensibilidade elementar de elementos químicos com números atômicos acima de 12, limitando o cálculo da concentração

Também foi observada a presença de cobre na constituição natural da planta. Em baixas concentrações o elemento cobre é considerado um micronutriente essencial ao crescimento dos organismos vegetais.

Para o cálculo da incerteza na determinação da concentração dos elementos em amostras sólidas, além da incerteza dos picos que variam de 5 a 10%, foi levada em consideração a incerteza no cálculo do fator de correção (F_i) pelo *software* CLARA ($\pm 10\%$) e a imprecisão da balança analítica ($\pm 5\%$) utilizada na pesagem da biomassa durante a realização dos experimentos e na pesagem da biomassa durante a preparação das pastilhas.

4.5. Avaliação do contato da biomassa *in natura* com água destilada/deionizada

Paralelamente aos experimentos de bioissorção do cobre, cádmio e zinco, foi realizado um ensaio em batelada com as mesmas condições operacionais utilizadas no processo de bioissorção dos metais com a biomassa colocada em contato com água destilada/deionizada e pH ajustado em 5,0. O objetivo deste experimento foi avaliar se ocorreria variação na concentração em massa de cada elemento em um processo em que não houvesse a presença dos metais pesados estudados, a fim de comparação.

O cálculo das concentrações dos elementos presentes nas amostras líquidas e sólidas foi realizado a partir das Equações (14) e (19), respectivamente. Os valores de concentração foram convertidos para valores em massa (mg), para avaliação do princípio de conservação de massa entre as fases. Dos resultados obtidos neste experimento, são mostrados na Tabela 4.4, apenas os elementos onde foi verificada a variação na concentração.

Analisando os resultados expostos na Tabela 4.4, verificou-se que no contato entre a biomassa e água destilada/deionizada, houve variação na concentração do potássio, fósforo, enxofre e sódio, em torno de 165, 18, 10 e 11 mg, respectivamente. Estes valores de concentração devem ser subtraídos na análise dos resultados obtidos nos experimentos de remoção dos metais pela biomassa.

Tabela 4.4. Concentração dos elementos onde foi verificada variação de massa entre a fase líquida e sólida no contato da biomassa *Egeria densa* com água destilada/deionizada pelo método PIXE.

	Fase líquida		Fase sólida		Massa inicial total (mg)	Massa final total (mg)
	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)		
K	≤LD	165±20	200±24	28±3	200±24	194±23
P	≤LD	18±2	25±3	5,1±0,6	25±3	24±3
S	1,2±0,2	12±1	22±3	12±2	23±3	24±3
Na*	0,7±0,1	11±1	NA	NA	NA	NA

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE.

* Elemento analisado por Fotômetro de chamas; NA: elemento não analisado.

O potássio, o fósforo, o enxofre e o sódio são nutrientes que podem ser encontrados na macrófita na forma de íons livres, ou seja, espécies iônicas que não estão, necessariamente, ligadas a estrutura da biomassa. Por isto, o contato entre a biomassa e água destilada/deionizada resultou na remoção destas espécies iônicas, como verificado pela variação de massa (Tabela 4.4). Segundo EPSTEIN & BLOOM (2006), alguns macronutrientes, como o potássio e o sódio, podem estar presentes nos tecidos vegetais na forma de íons livres (K^+ e Na^+). O fósforo e o enxofre são freqüentemente encontrados nas formas iônicas $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} , e SO_4^{2-} , SO_3^{2-} e S^{2-} (ESTEVES, 1998).

O sódio é um elemento de interesse que não foi identificado pelo espectro de PIXE. Logo para este elemento, foi realizada a análise das amostras líquidas em um Fotômetro de chamas (Digimed DM-61).

4.6. Experimento monocomponente com íons Cu^{2+}

Os resultados obtidos através dos experimentos de remoção dos íons Cu^{2+} utilizando a resina Amberlite IR 120 e a biomassa *Egeria densa*, e os resultados obtidos dos experimentos de regeneração da resina e da biomassa utilizando solução de cloreto de cálcio são descritos nos itens 4.6.1 a 4.6.4.

4.6.1. Remoção dos íons Cu^{2+} utilizando a resina Amberlite IR 120

O experimento de remoção dos íons Cu^{2+} utilizando a resina catiônica teve por objetivo avaliar a remoção deste íon metálico através do mecanismo de troca iônica.

A partir das Equações (14) e (19), foram calculadas as concentrações das amostras líquidas, em mg L^{-1} , e das amostras sólidas, em mg g^{-1} , respectivamente. Com o intuito de avaliar o princípio de conservação de massa entre as fases, os valores de concentração foram convertidos para valores em massa (mg).

Na Tabela 4.5 são apresentadas as concentrações em massa (mg) dos elementos identificados pela técnica PIXE, no início e no final do processo de remoção do cobre pela resina, identificados tanto na fase líquida como na fase sólida.

Tabela 4.5. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de remoção do íon Cu^{2+} utilizando a resina Amberlite IR 120 pelo método PIXE.

	Fase líquida		Fase sólida		Massa inicial total (mg)	Massa final total (mg)
	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)		
Cu	20±2	9±1	≤LD	13±1	20±2	22±3
Ca	0,10±0,02	0,20±0,02	4,5±0,5	5,7±0,7	4,6±0,6	5,9±0,7
Fe	0,11±0,02	0,11±0,02	0,03±0,01	0,03±0,01	0,14±0,02	0,14±0,02
S	0,20±0,02	0,30±0,04	25±3	28±3	25±3	28±3
Na*	0,33±0,04	9±1	NA	NA	NA	NA

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE.

* Elemento analisado por Fotômetro de chamas; NA: elemento não analisado.

Analisando a soma das massas iniciais com a soma das massas finais de cada elemento (Tabela 4.5), verificou-se que o princípio de conservação de massa (balanço material) foi obedecido, ou seja, para cada elemento analisado, o somatório de massa inicial é igual ao somatório de massa final.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.5, verificou-se que alguns elementos, como cobre e sódio, apresentaram variação de massa nas fases sólida e líquida. As concentrações em massa (mg) dos cátions Cu^{2+} e Na^+ foram

convertidas para concentrações em equivalente (mEq), para análise da transferência iônica ocorrida entre eles. Para cálculo da concentração em equivalente, multiplicou-se a concentração em massa pela razão entre a carga iônica e a massa molar do íon. As concentrações em equivalente são apresentadas na Tabela 4.6.

Os elementos que não apresentaram variação de massa nas as fases sólida e líquida, como o cálcio, o ferro e o enxofre, não foram analisados pela concentração em equivalente, pois não participaram do fenômeno de biossorção, ou seja, para estes elementos não houve transferência iônica.

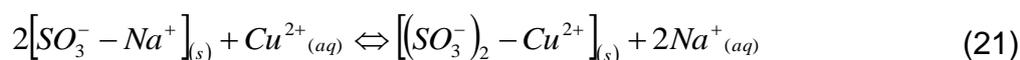
Tabela 4.6. Concentração em equivalente dos íons Cu^{2+} e Na^+ na fase líquida e sólida antes e depois do processo de remoção do cobre utilizando a resina Amberlite IR 120.

	Fase líquida		Fase sólida		Variação média da concentração entre as fases (mEq)
	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	
Cu^{2+}	0,64 ±0,08	0,29 ±0,03	≤LD	0,40 ±0,05	0,38 ±0,05
Na^+	0,010 ±0,001	0,39 ±0,05	NA	NA	0,38 ±0,05
Transferência da fase líquida para sólida (mEq)		0,38 ±0,05	Transferência da fase sólida para líquida (mEq)		0,38 ±0,05

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE; NA: elemento não analisado.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.6, verificou-se que o princípio da eletroneutralidade (balanço iônico) foi obedecido, ou seja, a concentração média dos íons Cu^{2+} transferidos da fase líquida para fase sólida foi equivalente à concentração média dos íons Na^+ transferidos da fase sólida para fase líquida. Estes resultados comprovam a troca iônica entre os íons Cu^{2+} e Na^+ .

Este resultado experimental pode ser reproduzido pela reação descrita na Equação (21). Esta reação representa a troca iônica entre o íon metálico Cu^{2+} e o cátion Na^+ .



4.6.2. Remoção dos íons Cu^{2+} por meio da biomassa *Egeria densa*

Na Tabela 4.7 são apresentadas as concentrações em massa (mg) dos elementos identificados pela técnica PIXE, no início e no final do processo de bioabsorção do cobre, identificados tanto na fase líquida como na fase sólida. No cálculo das concentrações do potássio, do fósforo, do enxofre e do sódio, foram descontadas a quantidade de massa de 165, 18, 10 e 11 mg, respectivamente. Estes valores são as variações de massa obtidas pelo contato da biomassa com água destilada/deionizada, determinados no item 4.5.

Tabela 4.7. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de bioabsorção do íon Cu^{2+} utilizando a macrófita *Egeria densa* pelo método PIXE.

	Fase líquida		Fase sólida		Massa inicial total (mg)	Massa final total (mg)
	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)		
Cu	163±19	102±12	0,6±0,1	68±8	164±19	170±20
Ca	0,45±0,05	10±1	125±15	117±14	126±15	127±15
K	≤LD	27±3	35±4	4,7±0,6	35±4	32±4
Fe	1,0±0,1	1,3±0,2	7,3±0,9	7,5±0,9	8,3±1,0	8,0±1,1
P	≤LD	0,4±0,1	5,3±0,5	5,1±0,6	5,3±0,6	5,5±0,6
Mn	≤LD	0,8±0,1	72±8	69±8	72±8	70±8
S	1,3±0,3	1,6±0,3	11±1	13±2	13±1	14±2
Na*	3,1±0,4	25±3	NA	NA	NA	NA

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE.

* Elemento analisado por Fotômetro de chamas; NA: elemento não analisado.

Analisando a soma das massas iniciais com a soma das massas finais de cada elemento (Tabela 4.7), verificou-se que o princípio de conservação de massa foi obedecido. Os elementos ferro, fósforo, manganês e enxofre não apresentaram variação de massa nas fases sólida e líquida.

Neste experimento, a transferência de massa foi verificada para os elementos cobre, cálcio, potássio e sódio (Tabela 4.7). As concentrações em massa (mg) dos cátions Cu^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e Na^+ foram convertidas para valores em equivalente (mEq), para análise da transferência iônica, e são apresentadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Concentração em equivalente dos íons Cu^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e Na^+ na fase líquida e sólida antes e depois do processo de biossorção do cobre utilizando a biomassa *Egeria densa*.

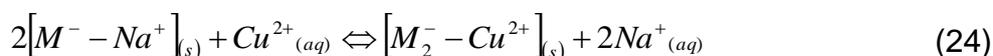
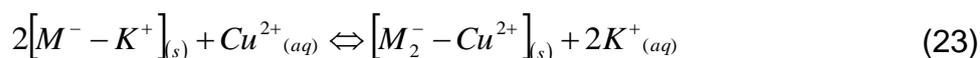
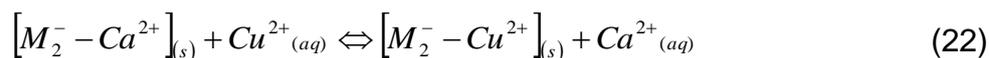
	Fase líquida		Fase sólida		Variação média da concentração entre as fases (mEq)
	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	
Cu^{2+}	5,13±0,62	3,22±0,39	0,02±0,002	2,14±0,26	2,02±0,24
Ca^{2+}	0,020±0,003	0,49±0,06	6,25±0,75	5,85±0,71	0,43±0,06
K^+	≤LD	0,64±0,08	0,91±0,11	0,12±0,01	0,71±0,09
Na^+	0,14±0,02	1,08±0,13	NA	NA	0,94±0,11
Transferência da fase líquida para sólida (mEq)		2,02±0,11	Transferência da fase sólida para líquida (mEq)		2,09±0,18

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE; NA: elemento não analisado.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.8, verificou-se que a variação média da concentração dos íons Cu^{2+} (2,02 mEq) transferidos da fase líquida para fase sólida foi equivalente ao somatório da variação média das concentrações dos íons Ca^{2+} , K^+ e Na^+ (2,09 mEq) transferidos da fase sólida para fase líquida. Portanto, o princípio da eletroneutralidade na biossorção do cobre foi obedecido.

Comparando estes resultados com os obtidos no item 4.6.1, verificou-se que o principal mecanismo de biossorção do íon Cu^{2+} , utilizando a macrófita *Egeria densa*, em pH inicial 5,0, foi a troca iônica com os cátions Ca^{2+} , K^+ e Na^+ .

Este resultado experimental pode ser reproduzido pelo conjunto de reações descritas nas Equações (22), (23) e (24). Estas reações representam a troca iônica entre o íon metálico Cu^{2+} e os cátions Ca^{2+} , K^+ e Na^+ (elementos atóxicos). Nas equações abaixo, M^- representa os grupos funcionais da matriz da biomassa.



4.6.3. Regeneração da resina Amberlite IR 120 tratada com íons Cu²⁺

O experimento de regeneração da resina catiônica teve por objetivo avaliar a desorção dos íons Cu²⁺ através do mecanismo de troca iônica, utilizando a solução de cloreto de cálcio.

Na Tabela 4.9 são apresentadas as concentrações em massa (mg) dos elementos identificados pela técnica PIXE, no início e no final do processo de regeneração da resina tratada com íons Cu²⁺, identificados tanto na fase líquida como na fase sólida.

Tabela 4.9. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da resina Amberlite IR 120 tratada com íons Cu²⁺ pelo método PIXE.

	Fase líquida		Fase sólida		Massa inicial total (mg)	Massa final total (mg)
	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)		
Cu	≤LD	2,1±0,3	4,2±0,5	2,1±0,3	4,2±0,5	4,3±0,5
Ca	2,3±0,3	0,9±0,1	1,9±0,2	2,8±0,3	4,2±0,5	3,6±0,4
Fe	0,03±0,001	0,03±0,001	0,01±0,001	0,02±0,001	0,04±0,001	0,05±0,001
S	0,04±0,01	0,08±0,01	9±1	9±1	9±1	9±1
Na*	0,15±0,02	0,9±0,1	NA	NA	NA	NA

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE.

* Elemento analisado por Fotômetro de chamas; NA: elemento não analisado.

Analisando a soma das massas iniciais com a soma das massas finais de cada elemento (Tabela 4.9), verificou-se que o princípio de conservação de massa foi obedecido. Os elementos ferro e enxofre não apresentaram variação de massa entre as fases sólida e líquida.

Neste experimento, a transferência de massa foi verificada para os elementos cobre, cálcio e sódio (Tabela 4.9). As concentrações em massa (mg) dos cátions Cu²⁺, Ca²⁺ e Na⁺ foram convertidas para valores em equivalente (mEq), para análise da transferência iônica, e são apresentadas na Tabela 4.10.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.10, verificou-se que o princípio da eletroneutralidade foi obedecido, ou seja, a concentração média dos íons Ca²⁺ transferidos da fase líquida para fase sólida foi equivalente à concentração média dos íons Cu²⁺ e Na⁺ transferidos da fase sólida para fase

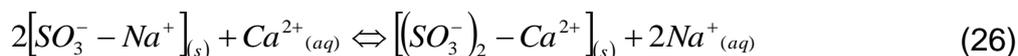
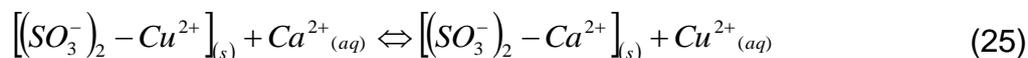
líquida. Estes resultados comprovam a troca iônica entre o íon Ca^{2+} com os íons Cu^{2+} e Na^+ .

Tabela 4.10. Concentração em equivalência dos íons Cu^{2+} , Na^+ e Ca^{2+} na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da resina Amberlite IR 120 tratada com íons Cu^{2+} .

	Fase líquida		Fase sólida		Variação média da concentração entre as fases (mEq)
	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	
Cu^{2+}	≤LD	0,07±0,01	0,13±0,08	0,07±0,01	0,07±0,01
Na^+	0,01±0,01	0,04±0,01	NA	NA	0,03±0,01
Ca^{2+}	0,11±0,02	0,03±0,01	0,005±0,001	0,14±0,02	0,11±0,03
Transferência da fase líquida para sólida (mEq)		0,11±0,03	Transferência da fase sólida para líquida (mEq)		0,10±0,03

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE; NA: elemento não analisado.

Este resultado experimental pode ser reproduzido pelas reações descritas nas Equações (25) e (26). Estas reações representam a troca iônica entre o cátion Ca^{2+} com o íon metálico Cu^{2+} e com o cátion Na^+ .



4.6.4. Regeneração da biomassa *Egeria densa* tratada com íons Cu^{2+}

Na Tabela 4.11 são apresentados as concentrações em massa (mg) dos elementos identificados pela técnica PIXE, no início e no final do processo de regeneração da biomassa tratada com íons Cu^{2+} , identificados tanto na fase líquida como na fase sólida.

Analisando a soma das massas iniciais com a soma das massas finais de cada elemento (Tabela 4.11), verificou-se que o princípio de conservação de massa foi obedecido. Os elementos ferro, fósforo, manganês e enxofre não apresentaram variação de massa entre as fases sólida e líquida.

Neste experimento, a transferência de massa foi verificada para os elementos cobre, cálcio, potássio e sódio (Tabela 4.11). As concentrações em

massa (mg) dos cátions Cu^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e Na^+ foram convertidas para valores em equivalente (mEq), para análise da transferência iônica, e são apresentadas na Tabela 4.12.

Tabela 4.11. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da biomassa *Egeria densa* tratada com íons Cu^{2+} pelo método PIXE.

	Fase líquida		Fase sólida		Massa inicial total (mg)	Massa final total (mg)
	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)		
Cu	≤LD	4,4±0,5	25±3	20±2	25±3	25±3
Ca	24±3	14±2	44±5	59±7	68±8	73±9
K	≤LD	2,8±0,3	3,5±0,4	0,30±0,01	3,5±0,4	3,1±0,3
Fe	0,40±0,05	0,7±0,1	2,8±0,3	3,1±0,4	3,2±0,4	3,8±0,5
P	≤LD	≤LD	1,9±0,2	1,9±0,2	1,9±0,2	1,9±0,2
Mn	≤LD	0,2±0,01	2,6±0,3	2,2±0,3	2,6±0,3	2,4±0,3
S	0,8±0,1	0,9±0,1	5,6±0,7	5,9±0,7	6,4±0,8	6,8±0,8
Na*	3,7±0,4	13±2	NA	NA	NA	NA

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE.

* Elemento analisado por Fotômetro de chamas; NA: elemento não analisado.

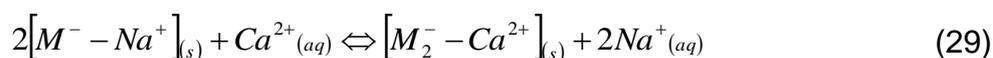
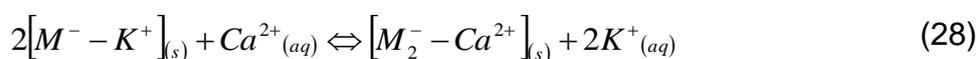
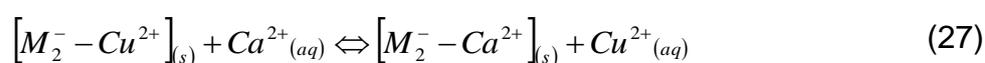
Tabela 4.12. Concentração em equivalente dos íons Cu^{2+} , K^+ , Na^+ e Ca^{2+} na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da biomassa *Egeria densa* tratada com íons Cu^{2+} .

	Fase líquida		Fase sólida		Variação média da concentração entre as fases (mEq)
	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	
Cu^{2+}	≤LD	0,14±0,02	0,8±0,09	0,64±0,08	0,15±0,02
K^+	≤LD	0,07±0,01	0,09±0,01	0,01±0,001	0,08±0,01
Na^+	0,16±0,03	0,56±0,07	NA	NA	0,40±0,05
Ca^{2+}	1,21±0,15	0,68±0,08	2,20±0,26	2,93±0,43	0,63±0,08
Transferência da fase líquida para sólida (mEq)		0,63±0,08	Transferência da fase sólida para líquida (mEq)		0,63±0,08

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE; NA: elemento não analisado.

Estes resultados, comparados com os resultados obtidos no item 4.6.3, indicaram que o principal mecanismo envolvido na dessorção da biomassa *Egeria densa* em pH 5,0 utilizando cloreto de cálcio como solução eluente, foi a troca iônica entre os íons Ca^{2+} e os íons Cu^{2+} , K^+ e Na^+ .

Este resultado experimental pode ser reproduzido pelo conjunto de reações descritas nas Equações (27), (28) e (29). Estas reações representam a troca iônica entre o cátion Ca^{2+} , o íon metálico Cu^{2+} e os cátions K^+ e Na^+ (elementos atóxicos). Nas equações abaixo, M^- representa os grupos funcionais da matriz da biomassa.



Os resultados obtidos na remoção do íon cobre pela macrófita *Egeria densa* e regeneração da biomassa pela solução cloreto de cálcio indicaram que a troca iônica foi o principal mecanismo de bioissorção deste íon metálico, em pH inicial 5,0.

No trabalho de MIRETZKY *et al.* (2006), foi estudado o mecanismo de bioissorção do cobre pela macrófita *Spirodela intermedia* através de um balanço iônico, ou seja, pela avaliação do princípio da eletroneutralidade. Os resultados encontrados concluíram que o principal mecanismo envolvido na bioissorção foi a troca iônica entre, o cobre e o próton (H^+), com os cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} .

No trabalho de SÁNCHEZ *et al.* (1999), foi estudado o mecanismo de bioissorção do cobre pela macrófita aquática *Cymodocea nodosa*, comparando a remoção do íon metálico Cu^{2+} com a variação de pH. Neste estudo foi verificado que o aumento na taxa de remoção dos íons Cu^{2+} , causava a diminuição do pH, ou seja, os prótons (H^+) começavam a ser dessorvidos de maneira similar. Os resultados encontrados concluíram que a troca iônica mostrou-se ser o mecanismo predominante na bioissorção deste íon metálico.

No trabalho de AHMADY-ASBCHIN *et al.* (2008), foi estudado o mecanismo de bioissorção do cobre pela macrófita aquática *Fucus serratus*,

a partir da avaliação da capacidade total de troca protônica. Os resultados encontrados indicaram que a biossorção do íon cobre ocorre principalmente pelo mecanismo de troca iônica com os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e Sr^{2+} , e possivelmente com os cátions Na^+ e K^+ .

4.7. Experimento monocomponente com íons Zn^{2+}

Os resultados obtidos através dos experimentos de remoção dos íons Zn^{2+} utilizando a resina Amberlite IR 120 e a biomassa *Egeria densa*, e os resultados obtidos dos experimentos de regeneração da resina e da biomassa utilizando solução de cloreto de cálcio são descritos nos itens 4.7.1 a 4.7.4.

4.7.1. Remoção dos íons Zn^{2+} por meio da resina Amberlite IR 120

O experimento de remoção dos íons Zn^{2+} utilizando a resina catiônica teve por objetivo avaliar a remoção deste íon metálico através do mecanismo de troca iônica.

Na Tabela 4.13 são apresentadas as concentrações em massa (mg) dos elementos identificados pela técnica PIXE, no início e no final do processo de remoção do zinco pela resina, identificados tanto na fase líquida como na fase sólida.

Tabela 4.13. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de remoção do íon Zn^{2+} utilizando a resina Amberlite IR 120 pelo método PIXE.

	Fase líquida		Fase sólida		Massa inicial total (mg)	Massa final total (mg)
	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)		
Zn	17±2	6,4±0,8	≤LD	9±1	17±2	15±2
Ca	0,15±0,02	0,15±0,02	4,5±0,5	4,0±0,5	4,6±0,6	4,1±0,5
Fe	0,11±0,01	0,12±0,01	0,03±0,01	0,03±0,01	0,14±0,02	0,15±0,02
S	0,15±0,02	0,19±0,02	25±3	27±3	25±3	27±3
Na*	0,3±0,04	9±1	NA	NA	NA	NA

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE.

* Elemento analisado por Fotômetro de chamas; NA: elemento não analisado.

Analisando a soma das massas iniciais com a soma das massas finais de cada elemento (Tabela 4.13), verificou-se que o princípio de conservação de massa foi obedecido. Os elementos cálcio, ferro e enxofre não apresentaram variação de massa entre as fases sólida e líquida.

Neste experimento, a transferência de massa foi verificada para os elementos zinco e sódio (Tabela 4.13). As concentrações em massa (mg) dos cátions Zn^{2+} e Na^+ foram convertidas para valores em equivalente (mEq), para análise da transferência iônica, e são apresentadas na Tabela 4.14.

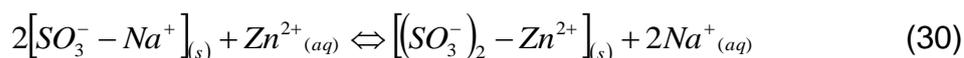
Tabela 4.14. Concentração em equivalente dos íons Zn^{2+} e Na^+ na fase líquida e sólida antes e depois do processo de remoção do zinco utilizando a resina Amberlite IR 120.

	Fase líquida		Fase sólida		Variação média da concentração entre as fases (mEq)
	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	
Zn^{2+}	0,5±0,06	0,2±0,02	≤LD	0,3±0,03	0,30±0,04
Na^+	0,01±0,001	0,33±0,04	NA	NA	0,32±0,04
Transferência da fase líquida para sólida (mEq)		0,30±0,04	Transferência da fase sólida para líquida (mEq)		0,32±0,04

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE; NA: elemento não analisado.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.14, verificou-se que o princípio da eletroneutralidade foi obedecido, ou seja, a concentração dos íons Zn^{2+} transferidos da fase líquida para fase sólida foi equivalente à concentração dos íons Na^+ transferidos da fase sólida para fase líquida. Estes resultados comprovam a troca iônica entre os íons Zn^{2+} e Na^+ .

Este resultado experimental pode ser reproduzido pela reação descrita na Equação (30). Esta reação representa a troca iônica entre o íon metálico Zn^{2+} e o cátion Na^+ .



4.7.2. Remoção dos íons Zn^{2+} por meio da biomassa *Egeria densa*

Na Tabela 4.15 são apresentadas as concentrações em massa (mg) dos elementos identificados pela técnica PIXE, no início e no final do processo de bioabsorção do zinco, identificados tanto na fase líquida como na fase sólida. No cálculo das concentrações do potássio, do fósforo, do enxofre e do sódio, foram descontadas a quantidade de massa de 165, 18, 10 e 11 mg, respectivamente (item 4.5).

Tabela 4.15. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de bioabsorção do íon Zn^{2+} utilizando a macrófita *Egeria densa* pelo método PIXE.

	Fase líquida		Fase sólida		Massa inicial total (mg)	Massa final total (mg)
	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)		
Zn	135±16	52,7±6,3	≤LD	73±8	135±16	126±15
Ca	1,2±0,1	5,4±0,6	125±15	112±13	126±15	117±14
K	≤LD	31±4	35±4	6,0±0,7	35±4	37±4
Fe	0,64±0,07	0,61±0,07	7,3±0,9	7,4±0,9	8±1	8±1
P	≤LD	0,1±0,02	5,3±0,6	5,4±0,6	5,3±0,6	5,5±0,6
Mn	≤LD	0,8±0,1	72±9	70±8	72±8	71±8
S	1,2±0,1	2,5±0,3	12±1	12±1	13±2	15±2
Na*	2,5±0,3	24±3	NA	NA	NA	NA

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE.

* Elemento analisado por Fotômetro de chamas; NA: elemento não analisado.

Analisando a soma das massas iniciais com a soma das massas finais de cada elemento (Tabela 4.15) verificou-se que o princípio de conservação de massa foi obedecido. Os elementos ferro, fósforo, manganês e enxofre não apresentaram variação de massa entre as fases sólida e líquida.

Neste experimento, a transferência de massa foi verificada para os elementos zinco, cálcio, potássio e sódio. As concentrações em massa (mg) dos cátions Zn^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e Na^+ foram convertidas para valores em equivalente (mEq), para análise da transferência iônica, e são apresentadas na Tabela 4.16.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.16, verificou-se que a variação média da concentração dos íons Zn^{2+} (2,38 mEq) transferidos da fase líquida para fase sólida foi equivalente ao somatório das concentrações média dos íons Ca^{2+} , K^+ e Na^+ (2,30 mEq) transferidos da fase sólida para fase líquida. Portanto, o princípio da eletroneutralidade na biossorção do zinco foi obedecido.

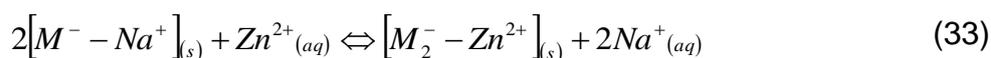
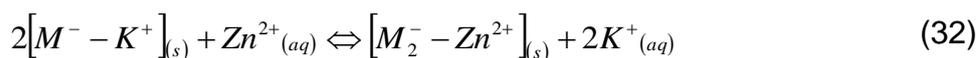
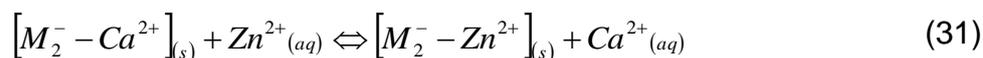
Tabela 4.16. Concentração em equivalente do Zn^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e Na^+ na fase líquida e sólida antes e depois do processo de biossorção do zinco utilizando a biomassa *Egeria densa*.

	Fase líquida		Fase sólida		Variação média da concentração entre as fases (mEq)
	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	
Zn^{2+}	4,1±0,5	1,6±0,2	≤LD	2,2±0,3	2,38±0,3
Ca^{2+}	0,06±0,01	0,27±0,03	6,25±0,7	5,58±0,7	0,44±0,05
K^+	≤LD	1,06±0,1	0,91±0,12	0,15±0,02	0,91±0,1
Na^+	0,11±0,01	1,06±0,1	NA	NA	0,95±0,1
Transferência da fase líquida para sólida (mEq)	2,38 (±0,3)		Transferência da fase sólida para líquida (mEq)	2,30 (±0,3)	

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE; NA: elemento não analisado.

Estes resultados, comparados com os resultados obtidos no item 4.7.1, indicaram que o principal mecanismo de biossorção dos íons Zn^{2+} , utilizando a macrófita *Egeria densa* em pH 5,0, foi a troca iônica com os íons Ca^{2+} , K^+ e Na^+ .

Este resultado experimental pode ser reproduzido pelo conjunto de reações descritas nas Equações (31), (32) e (33). Estas reações representam a troca iônica entre o íon metálico Zn^{2+} e os cátions Ca^{2+} , K^+ e Na^+ (elementos atóxicos). Nas equações abaixo, M^- representa o grupo funcional da matriz da biomassa.



4.7.3. Regeneração da resina Amberlite IR 120 tratada com íons Zn^{2+}

O experimento de regeneração da resina catiônica teve por objetivo avaliar a dessorção dos íons Zn^{2+} através do mecanismo de troca iônica, utilizando solução de cloreto de cálcio.

Na Tabela 4.17 são apresentadas as concentrações em massa (mg) dos elementos identificados pela técnica PIXE, no início e no final do processo de regeneração da resina tratada com íons Zn^{2+} , identificados tanto na fase líquida como na fase sólida.

Tabela 4.17. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da resina Amberlite IR 120 tratada com íons Zn^{2+} pelo método PIXE.

	Fase líquida		Fase sólida		Massa inicial total (mg)	Massa final total (mg)
	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)		
Zn	≤LD	2,8±0,3	4,7±0,6	1,7±0,2	4,7±0,6	4,6±0,6
Ca	2,2±0,3	0,3±0,01	1,0±0,1	3,5±0,4	3,3±0,4	3,8±0,5
Fe	0,02±0,01	0,03±0,01	0,02±0,01	0,02±0,01	0,04±0,01	0,05±0,01
S	0,04±0,01	0,09±0,01	12±1	13±1	12±1	13±1
Na*	0,15±0,02	1,0±0,1	NA	NA	NA	NA

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE.

* Elemento analisado por Fotômetro de chamas; NA: elemento não analisado.

Analisando a soma das massas iniciais com a soma das massas finais de cada elemento (Tabela 4.17) verificou-se que o princípio de conservação de massa foi obedecido. Os elementos ferro e enxofre não apresentaram variação de massa entre as fases sólida e líquida.

Neste experimento, a transferência de massa foi verificada para os elementos zinco, cálcio e sódio. As concentrações em massa (mg) dos cátions Zn^{2+} , Ca^{2+} e Na^+ foram convertidas para valores em equivalente (mEq), para análise da transferência iônica, e são apresentadas na Tabela 4.18.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.18, verificou-se que o princípio da eletroneutralidade foi obedecido, ou seja, a concentração dos íons Ca^{2+} transferidos da fase líquida para fase sólida foi equivalente à concentração

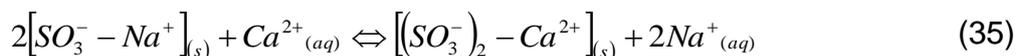
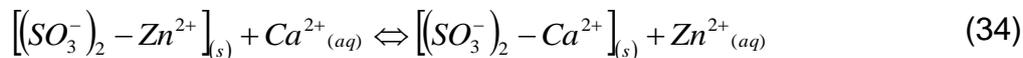
dos íons Zn^{2+} e Na^+ transferidos da fase sólida para fase líquida. Estes resultados comprovam a troca iônica entre os íons Ca^{2+} com os íons Zn^{2+} e Na^+ .

Tabela 4.18. Concentração em equivalente dos íons Zn^{2+} , Na^+ e Ca^{2+} na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da resina Amberlite IR 120 tratada com íons Zn^{2+} .

	Fase líquida		Fase sólida		Variação média da concentração entre as fases (mEq)
	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	
Zn^{2+}	≤LD	0,09±0,01	0,14±0,02	0,05±0,006	0,09±0,01
Na^+	0,01±0,001	0,04±0,005	NA	NA	0,03±0,004
Ca^{2+}	0,1±0,01	0,01±0,001	0,05±0,01	0,17±0,01	0,11±0,02
Transferência da fase líquida para sólida (mEq)		0,11±0,02	Transferência da fase sólida para líquida (mEq)		0,12±0,02

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE; NA: elemento não analisado.

Este resultado experimental pode ser reproduzido pelas reações descritas nas Equações (34) e (35). Estas reações representam a troca iônica entre o cátion Ca^{2+} com o íon metálico Zn^{2+} e com o cátion Na^+ .



4.7.4. Regeneração da biomassa *Egeria densa* tratada com íons Zn^{2+}

Na Tabela 4.19 são apresentadas as concentrações em massa (mg) dos elementos identificados pela técnica PIXE, no início e no final do processo de regeneração da biomassa tratada com íons Zn^{2+} , identificados tanto na fase líquida como na fase sólida.

Analisando a soma das massas iniciais com a soma das massas finais de cada elemento (Tabela 4.19) verificou-se que o princípio de conservação de massa foi obedecido. Os elementos ferro, fósforo, manganês e enxofre não apresentaram variação de massa entre as fases sólida e líquida.

Tabela 4.19. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da biomassa *Egeria densa* tratada com íons Zn^{2+} pelo método PIXE.

	Fase líquida		Fase sólida		Massa inicial total (mg)	Massa final total (mg)
	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)		
Zn	≤LD	6,2±0,7	27±3	21±2	27±3	27±3
Ca	24±3	10±1	42±5	60±7	67±8	70±8
K	≤LD	3,0±0,4	3,1±0,4	0,4±0,04	3,1±0,4	3,4±0,4
Fe	0,25±0,02	0,21±0,02	2,8±0,3	3,0±0,4	3,0±0,4	3,2±0,4
P	≤LD	≤LD	2,0±0,2	1,8±0,2	2,0±0,2	1,8±0,2
Mn	≤LD	0,2±0,01	2,9±0,3	2,4±0,3	2,9±0,3	2,6±0,3
S	0,4±0,1	0,4±0,1	4,6±0,5	4,9±0,5	5,0±0,6	5,3±0,6
Na*	3,7±0,4	15±2	NA	NA	NA	NA

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE.

* Elemento analisado por Fotômetro de chamas; NA: elemento não analisado.

Neste experimento, a transferência de massa foi verificada para os elementos zinco, cálcio, potássio e sódio. As concentrações em massa (mg) dos cátions Zn^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e Na^+ foram convertidas para valores em equivalente (mEq), para análise da transferência iônica, e são apresentadas na Tabela 4.20.

Tabela 4.20. Concentração em equivalente dos íons Zn^{2+} , K^+ , Na^+ e Ca^{2+} na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da biomassa *Egeria densa* tratada com íons Zn^{2+} .

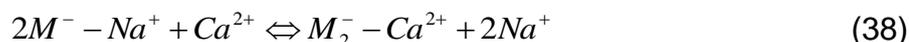
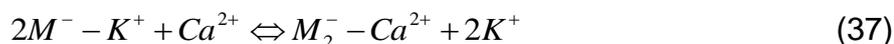
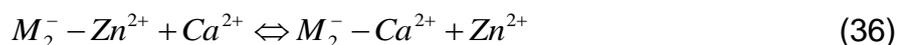
	Fase líquida		Fase sólida		Variação média da concentração entre as fases (mEq)
	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	
Zn^{2+}	≤LD	0,19±0,02	0,84±0,1	0,63±0,08	0,2±0,02
K^+	≤LD	0,08±0,01	0,08±0,01	0,01±0,001	0,07±0,01
Na^+	0,16±0,03	0,67±0,08	NA	NA	0,51±0,06
Ca^{2+}	1,21±0,15	0,52±0,06	2,1±0,3	2,9±0,36	0,79±0,1
Transferência da fase líquida para sólida (mEq)		0,79±0,1	Transferência da fase sólida para líquida (mEq)		0,77±0,1

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE; NA: elemento não analisado.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.20, verificou-se que a variação média da concentração dos íons Ca^{2+} (0,79 mEq) transferidos da fase líquida para fase sólida foi equivalente ao somatório das concentrações médias dos íons Zn^{2+} , K^+ e Na^+ (0,77 mEq) transferidos da fase sólida para fase líquida. Portanto, o princípio da eletroneutralidade foi obedecido na regeneração da biomassa tratada com íons Zn^{2+} .

Estes resultados, comparados com os resultados obtidos no item 4.7.3, indicaram que o principal mecanismo envolvido na dessorção da biomassa *Egeria densa* em pH inicial 5,0, utilizando cloreto de cálcio como solução eluente, foi a troca iônica entre os íons Ca^{2+} e os íons Zn^{2+} , K^+ e Na^+ .

Este resultado experimental pode ser reproduzido pelo conjunto de reações descritas nas Equações (36), (37) e (38). Estas reações representam a troca iônica entre o cátion Ca^{2+} , o íon metálico Cu^{2+} e os cátions K^+ e Na^+ (elementos atóxicos). Nas equações abaixo, M^- representa os grupos funcionais da matriz da biomassa.



Os resultados obtidos na remoção do íon zinco pela macrófita *Egeria densa* e regeneração da biomassa pela solução cloreto de cálcio indicaram que a troca iônica foi o principal mecanismo de bioissorção deste íon metálico, em pH 5,0.

No trabalho de MIRETZKY *et al.* (2006), foi estudado o mecanismo de bioissorção do zinco pela macrófita *Spirodela intermedia* através de um balanço iônico. Os resultados encontrados concluíram que o principal mecanismo envolvido na bioissorção foi a troca iônica entre, o zinco e o próton (H^+), com os cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} .

No trabalho de SÁNCHEZ *et al.* (1999), foi estudado o mecanismo de bioissorção do zinco pela macrófita aquática *Cymodocea nodosa*, comparando a remoção do íon metálico Zn^{2+} com a variação de pH. Neste estudo foi verificado que o aumento na taxa de remoção dos íons Zn^{2+} , causava a diminuição do pH, ou seja, os prótons (H^+) começavam a ser dessorvidos de maneira similar. Os

resultados encontrados concluíram que a troca iônica mostrou-se ser o mecanismo predominante na bio sorção do íon metálico.

No trabalho de SARASWAT & RAI (2010), foi estudado o mecanismo de bio sorção do zinco pela macrófita aquática *Eichhornia crassipes* através da regeneração da biomassa com os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} . Os resultados encontrados indicaram que o principal mecanismo na sorção do íon zinco foi a troca iônica entre os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} com o íon metálico Zn^{2+} .

4.8. Experimento monocomponente com íons Cd^{2+}

Os resultados obtidos através dos experimentos de remoção dos íons Cd^{2+} utilizando a resina Amberlite IR 120 e a biomassa *Egeria densa*, e os resultados obtidos dos experimentos de regeneração da resina e da biomassa utilizando solução de cloreto de cálcio são descritos nos itens 4.8.1 a 4.8.4.

4.8.1. Remoção dos íons Cd^{2+} por meio da resina Amberlite IR 120

O experimento de remoção dos íons Cd^{2+} utilizando a resina catiônica teve por objetivo avaliar a remoção deste íon metálico através do mecanismo de troca iônica.

Na Tabela 4.21 são apresentadas as concentrações em massa (mg) dos elementos identificados pela técnica PIXE, no início e no final do processo de remoção cádmio pela resina, identificados tanto na fase líquida como na fase sólida.

Analisando a soma das massas iniciais com a soma das massas finais de cada elemento (Tabela 4.21) verificou-se que o princípio de conservação de massa foi obedecido. Os elementos cálcio, ferro e enxofre não apresentaram variação de massa entre as fases sólida e líquida.

Neste experimento, a transferência de massa foi verificada para os elementos cádmio e sódio. Conforme verificado no diagrama de especiação (item 4.2), na solução de cloreto de cádmio em pH 5,0, há a presença das formas iônicas Cd^{2+} (75%) e CdCl^+ (25%). Para cálculo da concentração em equivalência

do elemento cádmio, foi considerada a presença das duas espécies iônicas com suas respectivas porcentagens.

Tabela 4.21. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de remoção do íon Cd^{2+} utilizando a resina Amberlite IR 120 pelo método PIXE.

	Fase líquida		Fase sólida		Massa inicial total (mg)	Massa final total (mg)
	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)		
Cd	17±2	9±1	≤LD	10±1	17±2	19±2
Ca	0,10±0,02	0,20±0,02	4,5±0,5	4,5±0,5	4,6±0,5	4,7±0,5
Fe	0,22±0,02	0,24±0,02	0,021±0,003	0,025±0,003	0,24±0,02	0,26±0,02
S	≤LD	0,3±0,03	25,2±3,0	27,8±3,3	25,2±3,0	28,1±3,3
Na*	0,9±0,1	7,5±0,9	NA	NA	NA	NA

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE.

* Elemento analisado por Fotômetro de chamas; NA: elemento não analisado.

As concentrações em massa (mg) dos cátions $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ e Na^+ foram convertidas para valores em equivalente (mEq), para análise da transferência iônica, e são apresentadas na Tabela 4.22.

Tabela 4.22. Concentração em equivalente dos íons Cd^{2+} , CdCl^+ e Na^+ na fase líquida e sólida antes e depois do processo de remoção do cádmio utilizando a resina Amberlite IR 120.

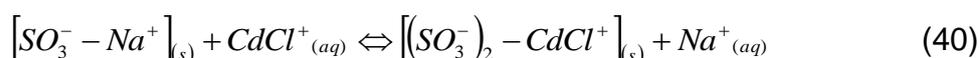
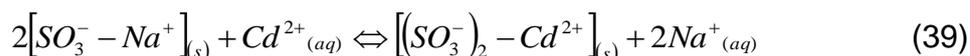
	Fase líquida		Fase sólida		Variação média da concentração entre as fases (mEq)
	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	
$\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$	0,52±0,06	0,26±0,03	≤LD	0,32±0,03	0,29±0,03
Na^+	0,04±0,01	0,33±0,04	NA	NA	0,29±0,03
Transferência da fase líquida para sólida (mEq)	0,29±0,03		Transferência da fase sólida para líquida (mEq)		0,29±0,03

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE; NA: elemento não analisado.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.22, verificou-se que o princípio da eletroneutralidade foi obedecido, ou seja, a variação média da concentração dos íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ transferidos da fase líquida para fase sólida foi equivalente à variação média da concentração dos íons Na^+ transferidos da fase

sólida para fase líquida. Estes resultados comprovam a troca iônica entre o cádmio e o sódio.

Este resultado experimental pode ser reproduzido pelas reações descritas nas Equações (39) e (40). Estas reações representam a troca iônica entre os íons Cd^{2+} e $CdCl^+$ com o cátion Na^+ . De acordo com o diagrama de especiação (item 4.2), a razão, entre as reações de troca iônica dos íons Cd^{2+} (Equação 29) e as reações de troca iônica dos íons $CdCl^+$ (Equação 30), foi de 3:1.



4.8.2. Remoção dos íons Cd^{2+} por meio da biomassa *Egeria densa*

Na Tabela 4.23 são apresentadas as concentrações em massa (mg) dos elementos identificados pela técnica PIXE, no início e no final do processo de biossorção do cádmio, identificados tanto na fase líquida como na fase sólida. No cálculo das concentrações do potássio, do fósforo, do enxofre e do sódio, foram descontadas a massa de 165, 18, 10 e 11 mg, respectivamente (item 4.5).

Tabela 4.23. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de biossorção do íon Cd^{2+} utilizando a macrófita *Egeria densa* pelo método PIXE.

	Fase líquida		Fase sólida		Massa inicial total (mg)	Massa final total (mg)
	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)		
Cd	235±26	70±8	≤LD	172±20	235±26	242±28
Ca	≤LD	17±2	123±15	107±12	123±15	125±15
Fe	1,2±0,1	1,1±0,1	7,3±0,9	7,5±0,9	9±1,0	8±1
K	≤LD	26±3	35±4	8±1	35±4	34±4
Mn	≤LD	10±1	72±9	64±8	72±9	74±9
P	≤LD	0,30±0,04	5,3±0,6	5,1±0,6	5,3±0,6	5,4±0,6
S	≤LD	0,4±0,1	11,4±1,4	11,9±1,4	11,4±1,4	12,4±1,5
Na*	7,3±0,8	24±3	NA	NA	NA	NA

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE.

* Elemento analisado por Fotômetro de chamas; NA: elemento não analisado.

Analisando a soma das massas iniciais com a soma das massas finais de cada elemento (Tabela 4.23), verificou-se que o princípio de conservação de massa foi obedecido. Os elementos ferro, fósforo e enxofre não apresentaram variação de massa entre as fases sólida e líquida.

Neste experimento, a transferência de massa foi verificada para os elementos cádmio, cálcio, potássio, manganês e sódio. Conforme verificado no diagrama de especiação (item 4.2), na solução de cloreto de cádmio em pH 5,0, há a presença das formas iônicas Cd^{2+} (75%) e CdCl^+ (25%). Para cálculo da concentração em equivalente do elemento cádmio, foi considerada a presença das duas espécies iônicas com suas respectivas porcentagens.

As concentrações em massa (mg) dos cátions Cd^{2+} , CdCl^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mn^{2+} e Na^+ foram convertidas para valores em equivalente (mEq), para análise da transferência iônica, e são apresentadas na Tabela 4.24.

Tabela 4.24. Concentração em equivalente do Cd^{2+} , CdCl^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mn^{2+} e Na^+ na fase líquida e sólida antes e depois do processo de bioabsorção do íon Zn^{2+} utilizando a biomassa *Egeria densa*.

	Fase líquida		Fase sólida		Variação média da concentração entre as fases (mEq)
	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	
$\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$	3,5±0,4	1,0±0,1	≤LD	2,6±0,3	2,54±0,30
Ca^{2+}	≤LD	0,9±0,1	6,2±0,7	5,3±0,6	0,89±0,10
K^+	≤LD	0,66±0,08	0,91±0,11	0,25±0,03	0,66±0,08
Mn^{2+}	≤LD	2,6±0,3	0,36±0,04	2,3±0,3	0,32±0,04
Na^+	0,32±0,04	1,05±0,13	NA	NA	0,73±0,08
Transferência da fase líquida para sólida (mEq)	2,54±0,3		Transferência da fase sólida para líquida (mEq)		2,60±0,3

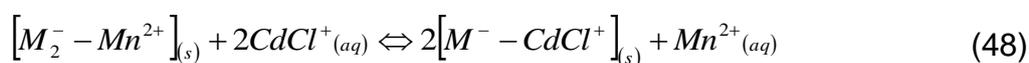
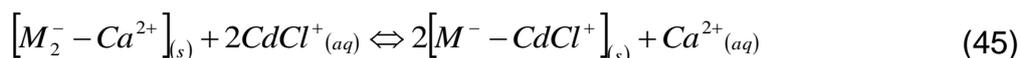
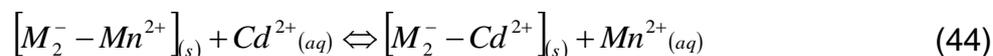
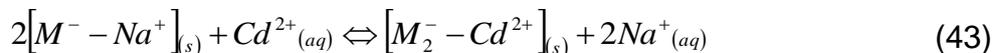
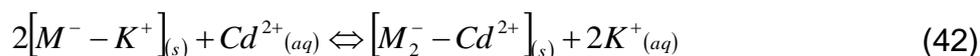
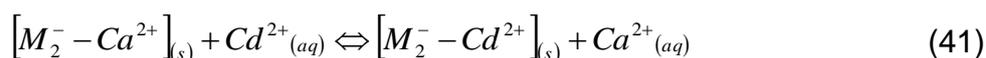
≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE; NA: elemento não analisado.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.24, verificou-se que a variação média da concentração do elemento cádmio (2,54 mEq), nas formas iônicas Cd^{2+} e CdCl^+ , transferidos da fase líquida para fase sólida foi equivalente ao somatório da variação média das concentrações dos íons Ca^{2+} , K^+ , Mn^{2+} e Na^+

(2,60 mEq) transferidos da fase sólida para fase líquida. Portanto, o princípio da eletroneutralidade na bioissorção do cádmio foi obedecido.

Estes resultados, comparados com os resultados obtidos no item 4.8.1, indicaram que o principal mecanismo de bioissorção do cádmio, utilizando a macrófita *Egeria densa* em pH inicial 5,0, foi a troca iônica com os cátions Ca^{2+} , K^+ , Mn^{2+} e Na^+ .

Este resultado experimental pode ser reproduzido pelos conjuntos de reações descritas nas Equações (41) a (48). Estas reações representam a troca iônica entre os íons Cd^{2+} e CdCl^+ e os cátions Ca^{2+} , K^+ , Mn^{2+} e Na^+ (elementos atóxicos). Nas equações abaixo, M^- representa o grupo funcional da matriz da biomassa. De acordo com o diagrama de especiação (item 4.2), a razão, entre as reações de troca iônica dos íons Cd^{2+} (Equações 41 a 44) e as reações de troca iônica dos íons CdCl^+ (Equações 45 a 48), foi de 3:1.



4.8.3. Regeneração da resina Amberlite IR 120 tratada com íons Cd^{2+}

O experimento de regeneração da resina catiônica teve por objetivo avaliar a dessorção do íon Cd^{2+} através do mecanismo de troca iônica, utilizando solução de cloreto de cálcio. Na Tabela 4.25 são apresentadas as concentrações em massa (mg) dos elementos identificados pela técnica PIXE, no início e no final do

processo de regeneração da resina tratada com íons Cd^{2+} , identificados tanto na fase líquida como na fase sólida.

Tabela 4.25. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da resina Amberlite IR 120 tratada com íons Cd^{2+} pelo método PIXE.

	Fase líquida		Fase sólida		Massa inicial total (mg)	Massa final total (mg)
	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)		
Cd	≤LD	3,4±0,4	5,5±0,6	2,3±0,3	5,5±0,6	5,7±0,6
Ca	2,3±0,3	1,3±0,01	2,3±0,3	4,5±0,4	4,6±0,5	5,8±0,6
Fe	0,02±0,01	0,03±0,01	≤LD	≤LD	0,02±0,01	0,03±0,01
S	0,04±0,01	0,14±0,02	9±1	8±1	9±1	9±1
Na*	0,15±0,02	0,8±0,1	NA	NA	NA	NA

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE.

* Elemento analisado por Fotômetro de chamas; NA: elemento não analisado.

Analisando a soma das massas iniciais com a soma das massas finais de cada elemento (Tabela 4.25), verificou-se que o princípio de conservação de massa foi obedecido. Os elementos ferro e enxofre não apresentaram variação de massa entre as fases sólida e líquida. Neste experimento, a transferência de massa foi verificada para os elementos cádmio, cálcio e sódio. Conforme verificado no diagrama de especiação (item 4.2), na solução de cloreto de cádmio em pH 5,0, há a presença das formas iônicas Cd^{2+} (75%) e CdCl^+ (25%). Para cálculo da concentração em equivalência do elemento cádmio, foi considerada a presença das duas espécies iônicas com suas respectivas porcentagens. As concentrações em massa dos cátions $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$, Ca^{2+} e Na^+ foram convertidas para valores em equivalente, e são apresentadas na Tabela 4.26.

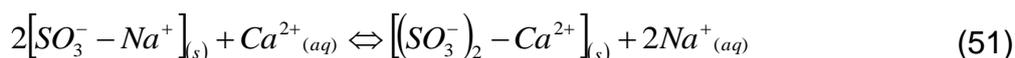
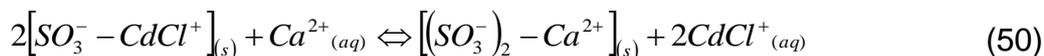
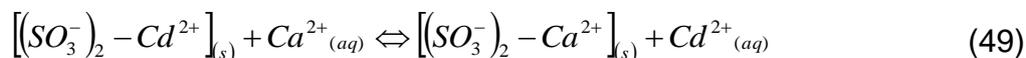
A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.26, verificou-se que o princípio da eletroneutralidade foi obedecido, ou seja, a concentração dos íons Ca^{2+} transferidos da fase líquida para fase sólida foi equivalente à concentração dos íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ e Na^+ transferidos da fase sólida para fase líquida. Estes resultados comprovam que ocorreu a troca iônica entre o cálcio, o cádmio e o sódio.

Tabela 4.26. Concentração em equivalente dos íons Cd^{2+} , CdCl^+ , Ca^{2+} e Na^+ na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da resina Amberlite IR 120 tratada com íons Cd^{2+} .

	Fase líquida		Fase sólida		Variação média da concentração entre as fases (mEq)
	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	$m_i^{INICIAL}$ (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	
$\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$	≤LD	0,05±0,01	0,08±0,01	0,03±0,01	0,05±0,01
Na^+	0,01±0,001	0,04±0,01	NA	NA	0,3±0,01
Ca^{2+}	0,11±0,01	0,02±0,001	0,11±0,01	0,18±0,01	0,08±0,02
Transferência da fase líquida para sólida (mEq)		0,08±0,01	Transferência da fase sólida para líquida (mEq)		0,08±0,01

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE; NA: elemento não analisado.

Este resultado experimental pode ser reproduzido pelas reações descritas nas Equações (49), (50) e (51). Estas reações representam a troca iônica entre o cátion Ca^{2+} com os íons Cd^{2+} e CdCl^+ e com o cátion Na^+ . De acordo com o diagrama de especiação (item 4.2), a razão, entre a reação de dessorção dos íons Cd^{2+} e a reação de dessorção dos íons CdCl^+ , foi de 3:1.



4.8.4. Regeneração da biomassa *Egeria densa* tratada com íons Cd^{2+}

Na Tabela 4.27 são apresentadas as concentrações em massa (mg) dos elementos identificados pela técnica PIXE, no início e no final do processo de regeneração da biomassa tratada com íons Cd^{2+} , identificados tanto na fase líquida como na fase sólida.

Analisando a soma das massas iniciais com a soma das massas finais de cada elemento (Tabela 4.27), verificou-se que o princípio de conservação de massa foi obedecido. Os elementos ferro, fósforo e enxofre não apresentaram variação de massa entre as fases sólida e líquida.

Tabela 4.27. Concentração em massa dos elementos presentes na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da biomassa *Egeria densa* tratada com íons Cd^{2+} pelo método PIXE.

	Fase líquida		Fase sólida		Massa inicial total (mg)	Massa final total (mg)
	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)	$m_i^{INICIAL}$ (mg)	m_i^{FINAL} (mg)		
Cd	≤LD	9±1	32±4	22±3	32±4	31±4
Ca	24±3	10±1	40±5	53±6	64±8	63±8
K	≤LD	2,5±0,4	3,1±0,4	0,5±0,04	3,1±0,4	3,0±0,4
Mn	≤LD	1,6±0,2	19,2±2,3	17,2±2,0	19,2±2,3	18,8±2,2
Fe	0,2±0,02	0,2±0,02	2,8±0,3	2,8±0,4	3,0±0,4	3,2±0,4
P	≤LD	≤LD	1,0±01	0,8±0,1	1,0±01	0,8±0,1
S	0,4±0,1	0,7±0,2	6,7±0,7	6,9±0,7	7,1±0,8	7,6±0,8
Na*	3,7±0,4	12±1	NA	NA	NA	NA

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE.

* Elemento analisado por Fotômetro de chamas; NA: elemento não analisado.

Neste experimento, a transferência de massa foi verificada para os elementos cádmio, cálcio, potássio, manganês e sódio. Conforme verificado no diagrama de especiação (item 4.2), na solução de cloreto de cádmio em pH 5,0, há a presença das formas iônicas Cd^{2+} (75%) e CdCl^+ (25%), as quais foram paradas na concentração em equivalência para o íon cádmio. As concentrações em massa (mg) dos cátions $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$, Ca^{2+} , K^+ , Mn^{2+} e Na^+ foram convertidas para valores em equivalente (mEq), e são apresentadas na Tabela 4.28.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.28, verificou-se que a variação média da concentração dos íons Ca^{2+} (0,67 mEq) transferidos da fase líquida para fase sólida foi equivalente ao somatório da variação média das concentrações dos íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$, K^+ , Na^+ e Mn^{2+} (0,63 mEq) transferidos da fase sólida para fase líquida. Portanto, o princípio da eletroneutralidade foi obedecido na regeneração da biomassa tratada com íons Cd^{2+} .

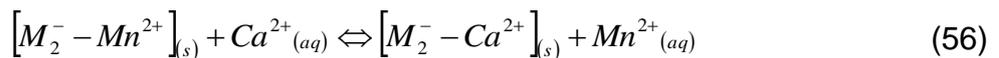
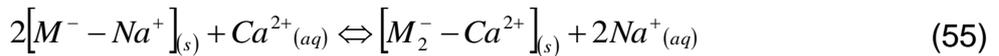
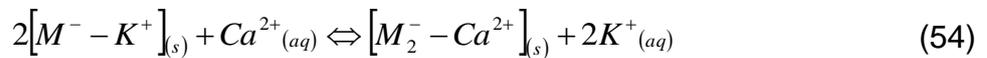
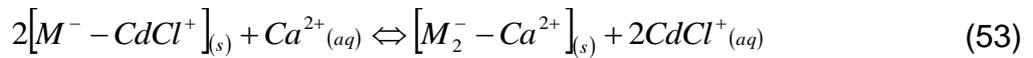
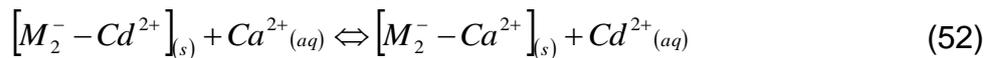
Estes resultados, comparados com os resultados obtidos no item 4.8.3, indicaram que o principal mecanismo envolvido na dessorção da biomassa *Egeria densa* em pH 5,0 utilizando cloreto de cálcio como solução eluente, foi a troca iônica entre o cátion Ca^{2+} e os íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$, K^+ , Na^+ e Mn^{2+} .

Tabela 4.28. Concentração em equivalente dos íons Cd^{2+} , CdCl^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mn^{2+} e Na^+ na fase líquida e sólida antes e depois do processo de regeneração da biomassa *Egeria densa* tratada com íons Cd^{2+} .

	Fase líquida		Fase sólida		Variação média da concentração entre as fases (mEq)
	m_i^{INICIAL} (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	m_i^{INICIAL} (mEq)	m_i^{FINAL} (mEq)	
$\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$	≤LD	0,13±0,02	0,48±0,05	0,33±0,04	0,14±0,02
K^+	≤LD	0,06±0,01	0,09±0,01	0,01±0,001	0,07±0,01
Na^+	0,16±0,03	0,51±0,06	NA	NA	0,35±0,04
Mn^{2+}	NA	0,06±0,01	0,70±0,08	0,62±0,07	0,07±0,01
Ca^{2+}	1,21±0,15	0,51±0,06	2,0±0,3	2,63±0,36	0,67±0,07
Transferência da fase líquida para sólida (mEq)	0,67±0,07		Transferência da fase sólida para líquida (mEq)		0,63±0,07

≤LD: abaixo do limite de detecção da técnica PIXE; NA: elemento não analisado.

Este resultado experimental pode ser reproduzido pelo conjunto de reações descritas nas Equações (52) a (56). Estas reações representam a troca iônica entre o cátion Ca^{2+} e os íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$, K^+ , Mn^{2+} e Na^+ . Na Equação (34), M^- representa os grupos funcionais da matriz da biomassa. De acordo com o diagrama de especiação (item 4.2), a razão, entre a reação de dessorção dos íons Cd^{2+} (Equação 52) e a reação de dessorção dos íons CdCl^+ (Equação 53), foi de 3:1.



Os resultados obtidos na remoção do íon cádmio pela macrófita *Egeria densa* e regeneração da biomassa pela solução cloreto de cálcio indicaram que a troca iônica foi o principal mecanismo de biossorção deste íon metálico, em pH 5,0.

No trabalho de MIRETZKY *et al.* (2006), foi estudado o mecanismo de bioissorção do cádmio pela macrófita *Spirodela intermedia* através de um balanço iônico. Os resultados encontrados concluíram que o principal mecanismo envolvido na bioissorção foi a troca iônica entre, o cádmio e o próton (H^+), com os cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} .

No trabalho de SARASWAT & RAI (2010), foi estudado o mecanismo de bioissorção do cádmio pela macrófita aquática *Eichhornia crassipes* através da regeneração da biomassa com os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} . Os resultados encontrados indicaram que o principal mecanismo na sorção do íon cádmio foi a troca iônica entre os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} com o íon metálico Cd^{2+} .

No trabalho de CHOJNACKA *et al.* (2005), foi estudado o mecanismo de bioissorção do cádmio pela microalga *Spirulina* sp., através da análise multielementar da solução após a bioissorção, onde foi verificado a presença de cátions, que não haviam sido detectados antes do processo de bioissorção. A concentração do íon Cd^{2+} bioissorvido foi equivalente a concentração dos cátions que foram transferidos para solução. Os resultados encontrados concluíram que a troca iônica entre o íon Cd^{2+} com Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e Fe^{3+} foi o mecanismo dominante na bioissorção do cádmio pela *Spirulina* sp.

4.9. Considerações finais

A troca iônica foi identificada como o principal mecanismo de bioissorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} pela macrófita aquática *Egeria densa*, sendo verificado que no valor de pH utilizado (pH 5,0), a troca iônica destes íons metálicos ocorreu preferencialmente com os cátions K^+ , Na^+ e Ca^{2+} .

Diversos estudos de bioissorção de metais evidenciam a ocorrência de liberação das espécies iônicas K^+ , Na^+ e Ca^{2+} pelo bioissorvente. No trabalho de MIRETZKY *et al.* (2006), o principal mecanismo de bioissorção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} pela macrófita *Spirodela intermedia*, foi a troca iônica com os cátions, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} . No trabalho CHOJNACKA *et al.* (2005), o principal mecanismo de bioissorção do íon Cd^{2+} pela microalga *Spirulina* sp., foi a troca iônica com os cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{3+} . No trabalho de SCHIEWER & VOLESKY (1995), o principal mecanismo de bioissorção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} e

Cd^{2+} pela macrófita aquática *Sargassum fluitans*, foi a troca iônica com os cátions Na^+ , K^+ e Ca^{2+} .

A troca iônica, entre os íons metálicos Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} e os cátions K^+ , Na^+ e Ca^{2+} , pode estar relacionada com a função bioquímica destes cátions. Os nutrientes potássio, sódio e cálcio, estão presentes nos tecidos vegetais na forma de íons livres ou ligados a substâncias tais como ácidos pépticos, aminoácidos, ácidos urônicos, entre outros, presentes na parede celular das biomassas, ou seja, são nutrientes da biomassa que servem como contra-íons para cargas positivas (EPSTEIN & BLOOM, 2006).

Para regeneração da macrófita, a solução de cloreto de cálcio mostrou-se como solução alternativa para realização deste tratamento. *Davis et al.* (2003) investigaram a eficiência do cátion Ca^{2+} aplicado na recuperação de cobre bioissorvido pela macrófita *S. filipendula*. Foram testadas as soluções CaCl_2 e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. O cloreto de cálcio, além de mais barato, mostrou uma eficiência de aproximadamente 100% na eluição do cobre.

Analisando os balanços iônicos nos experimentos de bioissorção e de regeneração da biomassa, verificou-se que a troca iônica dos cátions K^+ e Na^+ com os metais Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} , foi equivalente. Comparando a troca iônica do cátion Ca^{2+} com os íons Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} no processo de bioissorção, verificou-se que a troca iônica entre o cádmio e o cálcio foi o dobro em relação aos outros dois íons metálicos.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusões

Neste trabalho foi realizado um estudo da remoção de íons cobre, cádmio e zinco pela macrófita aquática *Egeria densa* inativa, nas concentrações iniciais de aproximadamente 4 mEq L⁻¹. Todos os experimentos foram conduzidos a temperatura constante de 30°C e pH inicial 5.

Em relação ao efeito do pH no processo de biossorção, o pH_{ZPC} da macrófita *Egeria densa* e da resina Amberlite IR 120 ficou entre 5 a 6,5 e 4-10,5, respectivamente. A análise da especiação metálica a partir dos diagramas obtidos pelo programa HYDRA mostraram que para uma solução de cloreto de cobre, na faixa de pH entre 0 e 5,0, a única espécie iônica presente é Cu²⁺. Para uma solução cloreto de zinco, na faixa de pH entre 0 e 6,0, a única espécie iônica presente é Zn²⁺. Para uma solução de cloreto de cádmio, na faixa de pH entre 0 e 8, há a presença da espécie iônica Cd⁺² (75%) e da espécie iônica CdCl⁺ (25%). Após os experimentos de biossorção e de dessorção, o pH das soluções era 5,0 ± 0,2. Logo, as cargas elétricas superficiais, da biomassa e da resina, permaneceram neutras e não houve a formação de cristais solúveis e insolúveis.

A técnica de espectroscopia PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*) aplicada para análise das amostras líquidas e sólidas, mostrou-se eficiente na análise multielementar, principalmente para alvos espessos, já que poucas técnicas têm a capacidade de analisar uma estrutura sólida sem passá-la por um tratamento químico. O levantamento de curvas de sensibilidade para o instrumental com boa precisão e acurácia têm garantido confiabilidade aos resultados experimentais. Em relação ao cálculo da concentração elementar para alvos espessos, o *software* CLARA mostrou-se eficiente como ferramenta auxiliar utilizada na determinação do fator de correção (F_i).

Na análise de transferência de massa, dos elementos detectados pela técnica PIXE, nas fases sólida e líquida, elementos como o ferro, o enxofre e o fósforo, mesmo se apresentando em altas concentrações na biomassa, não participaram do processo de biossorção dos metais. Estes elementos

provavelmente não encontravam-se na forma de íons livres na superfície da biomassa, ou seja, encontravam-se dentro da estrutura biológica da biomassa.

Os experimentos realizados para remoção dos íons metálicos cobre, zinco e cádmio, utilizando a resina catiônica Amberlite IR 120, auxiliaram na avaliação do mecanismo proposto para o processo de biossorção.

O principal mecanismo de biossorção identificado na remoção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} , com pH inicial pH 5,0, pela macrófita aquática *Egeria densa*, foi o mecanismo de troca iônica. A troca iônica ocorreu preferencialmente entre os íons metálicos Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} com os cátions K^+ , Na^+ e Ca^{2+} . A regeneração da macrófita *Egeria densa* utilizando solução de cloreto de cálcio foi possível, pois a biomassa, nas condições operacionais, estava se comportando como um trocador iônico.

5.2. Sugestões

Avaliando de forma geral o desenvolvimento deste trabalho, as seguintes sugestões podem ser apresentadas para a continuidade desta linha de estudo:

a) Realizar a análise FTIR (Fourier Transformation Infra Red) para determinar os grupos funcionais presentes na parede celular da macrófita *Egeria densa*, que ligam-se aos íons metálicos no processo de biossorção. A análise FTIR é uma importante ferramenta para compreensão do mecanismo envolvido na captura dos íons metálicos na superfície da biomassa.

b) Avaliar o mecanismo de biossorção dos íons metálicos cobre, zinco e cádmio ajustando as soluções metálicas em diferentes pH's iniciais.

c) Realizar a biossorção dos íons metálicos em misturas binárias e ternárias, e verificar a influência da competição dos íons pelos sítios ativos da biomassa.

d) Os experimentos de regeneração da biomassa poderiam ser seguidos por outro experimento de biossorção, para verificar o mecanismo envolvido na remoção dos metais, utilizando uma biomassa regenerada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABURAYA, J.H. **Padronização de análises PIXE de amostras sólidas em alvos espessos**. Dissertação de Mestrado –Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. *Química Nova*, v. 25, n° 6B, p. 1145-1154, 2002.
- AHLUWALIA, S.S. & GOYAL, D. **Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater - Review**. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2243–2257, 2007.
- AHMADY-ASBCHIN, S.; ANDRES, Y.; GERENTE, C.; CLOIREC, P.L. **Biosorption of Cu(II) from aqueous solution by *Focus serratus*: Surface characterization and sorption mechanisms**. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6150–6155, 2008.
- AKSU, Z. **Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review**. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 997-1026, 2005.
- AKSU, Z. & DÖNMEZ, G. **Binary biosorption of cadmium(II) and nickel(II) onto dried *Chlorella vulgaris*: co-ion effect on mono-component isotherm parameters**. *Process Biochemistry*, v. 41, n° 4, p. 860-868, 2006.
- AL-ABRI, M.; DAKHEEL, A.; TIZAOUI, C.; HILAL, N. **Combined humic substance and heavy metals coagulation, and membrane filtration under saline conditions**. *Desalination*, v. 253, p. 46-50, 2010.
- ALFASANE, A.; KHONDKER, M.; ISLAM, S.; BHUYAN, A.H. ***Egeria densa* Planchón (Hydrocharitaceae): A new angiospermic Record for Bangladesh**. *Bangladesh Journal of Plant Taxonomy*, v. 17, n° 2, p. 209-213, 2010.
- ALVES, A.C.M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL, 2007.

- ANDRADE, A.D.; ROLLEMBERG, M.C.E.; NÓBREGA, J.A. **Proton and metal binding capacity of the green freshwater alga *Chaetophora elegans***. *Process Biochemistry*, v.40, p. 1931-1936, 2005.
- BABEL, S. & KURNIAWAN, T.A. **Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review**. *Journal of Hazardous Materials*, v. B97, p. 219-243, 2003.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2002.
- BARBOSA, F. & BARRETO, F.C.S. **Diferentes Visões da Água**. In BARBOSA, F. (Org.) - **Ângulos da Água: desafios da integração**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2008. 366 p.
- BAYRAMOGLU, G. & ARICA, M.Y. **Construction a hybrid biosorbent using *Scenedesmus quadricauda* and Ca-alginate por biosorption of Cu(II), Zn(II) and Ni(II): kinetics and equilibrium studies**. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 750-762, 2008.
- BINI, L.M.; THOMAZ, S.M. **Prediction of *Egeria najas* and *Egeria densa* occurrence in a large subtropical reservoir (Itaipu Reservoir, Brazil – Paraguay)**. *Aquatic Botany*, v. 83, pp.227–238, 2005.
- BONIOLO, M.R. **Biossorção de urânio nas cascas de banana**. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo-SP, 2008.
- BORBA, C.E. **Estudo do processo de troca iônica do sistema multicomponente cobre-zinco-sódio utilizando a resina Amberlite IR 120**. Tese de Doutorado – Universidade de Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2009.
- BORBA, C.E.; SILVA, E.A.; SPOHR, S.; SANTOS, G.H.F.; GUIRARDELLO, R. **Application of the mass action law to describe ion exchange equilibrium in a fixed-bed column** *Chemical Engineering Journal*, v. 172, p. 312-320, 2011.
- BORBA, F.H. **Aplicação dos processos foto-Fenton e eletrofloculação no tratamento de efluente de curtume**. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo-PR, 2010.

- BRAILE, P.M. & CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. CETESB, 1993, apud HAYASHI, A.M. **Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas**. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2001.
- BUENO, B.Y.M. **Remoção de Pb, Cr e Cu por processo combinado biossorção/bioflotação utilizando a cepa *Rhodococcus opacus***. Tese de Doutorado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2007.
- CHOJNACKA, K., CHOJNACKI, A., GÓRECKA, H. **Biosorption of Cr⁺³, Cd⁺² and Cu⁺² ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process**. *Chemosphere*, v. 59, p. 75-84, 2005.
- CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Ed.1, São Paulo, Editora da USP. Moderna, p.377, 1981.
- CLARK, H.L.M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2010.
- CONAMA, 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 de Março, 2005.
- COOK, C.D.K. & URMI-KÖNIG, K. **A revision of the genus *Egeria densa* (Hydrocharitaceae)**. *Aquatic Botany*, v. 19, p. 73-96, 1984.
- CORRÊA, M.R.; VELINI, E.D.; ARRUDA, D.P. **Composição química e bromatológica de *Egeria densa*, *Egeria najas* e *Ceratophyllum demerdum***. *Planta Daninha – Edição Especial*, v. 21, p. 7-13, 2003.
- COSTA NOVELLA, E., MARTINEZ, A. L., GONZALEZ DE LA ROCHA, M. E., **Intercambio iônico. Sistema Amberlita IR-120-NaOH: Equilíbrio y Cinética**, *Anales de Química*, v.77, p.297-302, 1981.

- CRISPIM, S.C.L. **Remoção de Cálcio (II) em solução aquosa por meio de carvões ativados submetidos a tratamentos superficiais.** Tese de Doutorado – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, 2009.
- CUNHA, L.; GOMES, A.S.; COUTINHO, F.M.B.; TEIXEIRA, V.G. **Principais rotas de síntese de resinas complexantes de mercúrio – artigo de revisão.** *Polímeros*, v. 17, nº 2, São Carlos, 2007.
- DAS, N. **Recovery of precious metals through biosorption – A review.** *Hydrometallurgy*, v. 103, p. 180-189, 2010.
- DAVIS, T.A.; VOLESKY, B., MUCCI, A. **A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae.** *Water Research*, v. 37, p. 4311-4330, 2003.
- DAVRANCHE, M.; LACOUR, S.; BORDAS, F.; BOLLINGER, J.C. **An Easy Determination of the Surface Chemical Properties of Simple and Natural Solids.** *Journal of Chemical Education*, v. 80, p. 76-78, 2003.
- DEAN, J.G.; BOSQUI, F.L.; LANOUILLE, V.H. **Removing heavy metals from waste water.** *Environmental Science & Technology*, v. 6, p. 518-522, 1972.
- DELIYANNI, E.A.; PELEKA, E.N.; MATIS, K.A. **Removal of zinc ion from water by sorption onto iron-based nanoadsorbent.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, p. 176-184, 2007.
- DEMIRBAS, A.; PEHLIVAN, E.; GODE, F.; ALTUN, T.; ARSLAN, G. **Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR 120 synthetic resin.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 282, p. 20-25, 2005.
- DEMIRBAS, A. **Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, p. 220-229, 2008.
- DIAS, J.M.; FERRAZ, M.C.M.A.; ALMEIDA, M.F.; UTRILLA, J.R.; POLO, M.S. **Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review.** *Journal of Environmental Management*, v. 85, p. 833-846, 2007.

- EMAMJOMEH, M.M. & SIVAKUMAR, M. **Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation process.** *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 1663-1679, 2009.
- EPSTEIN, E. & BLOOM, A.J. **Nutrição mineral de plantas – Princípios e perspectivas.** Editora Planta, 2ª Ed, Londrina-PR, 2006.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F.R. Estudo da bioacumulação de cromo pelas macrófitas aquáticas *Salvinia auriculata*, *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes*, usando técnicas espectrométricas de raios X. Projeto de Pesquisa – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo-PR, 2007.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; RIZZUTTO, M.A.; ADDED, N.; TABACNIKS, M.H.; MÓDENES, A.N.; PALACIO, S.M.; SILVA, E.A.; ROSSI, F.L.; MARTIN, N.; SZYMANSKI, N. **PIXE analysis of chromium phytoaccumulation by the aquatic macrophytes *Eichhornia crassipes*.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 267, p. 1153–1157, 2009.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; THEODORO, P.S.; TRIGUEIROS, D.E.G.; PALÁCIO, S.M.; BORBA, C.E.; ABUGDERAH, M.M.; KROUMOV, A. **Optimization of the iron electro-coagulation process of Cr, Ni, Cu and Zn.** *Separation Science and Technology*, v. 47, p. 688-699, 2011.
- ESTEVEES, S.A. **Fundamentos de Limnologia.** Editora Interciência, 2ª Ed., Rio de Janeiro-RJ, 1998.
- FAGUNDES-KLEN, M.R.; VEIT, M.T.; BORBA, C.E.; BERGAMASCO, R.; VAZ, L.G.L.; SILVA, E.A. **Copper biosorption by biomass of marine alga: study of equilibrium and kinetics in batch system and adsorption/desorption cycles in fixed bed column.** *Water Air Soil Pollut*, v. 213, p. 15–26, 2010.
- FAROOQ, U; KOZINSKI, J.A.; KHAN, M.A.; ATHAR, M. **Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review.** *Bioresource Technology*, v. 101, p. 5043-5053, 2010.

- FENG, D; ALDRICH, C.; TAN, H. **Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange.** *Minerals Engineering*, v. 13, n° 6, p. 623-642, 2000.
- FORD, R.G.; WILKIN, R.T.; PULS, R.W. **Monitored natural attenuation of inorganic contaminants in ground water – Volume 2: Assessment for non-radionuclides including arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, nickel, nitrate, perchlorate and seleniu.** EPA - U.S. Environmental Protection Agency, Ada, Oklahoma, 2007.
- FOUREST E. & VOLESKY, B. **Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass to *Sargassum fluitans*.** *Environmental Science Technology*, v. 30, p. 277-282, 1996.
- FOUST, A.S.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. **Princípios das operações unitárias.** 2ª edição, Guanabara Dois, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, p. 670, 1982.
- FRANCISCHETTI, J. **Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsortiva.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2004.
- FREITAS, O.M.M. **Eliminação de iões metálicos em solução aquosa por bioissorção em macroalgas marinhas.** Dissertação de Doutorado – Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2007.
- FU, F. & WANG, Q. **Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review.** *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 407-418, 2011.
- FUERSTENAU, M.C.; JAMESON, G.; YOON, R.H. **Froth flotation – A century of innovation.** SME – Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc, Littleton, Colorado, USA, 2007.
- GOLIN, D.M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2007.

- GONÇALVES, C.R. **Remoção de manganês e recuperação de urânio presentes em águas ácidas de mina**. Dissertação de Mestrado – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte-MG, 2006.
- GROSH, P.; SAMANTA, A.N.; RAY, S. **Reduction of COD and removal of Zn²⁺ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation**, *Desalination*, v. 266, p. 213-217, 2011.
- HATANO, A. & SHOJI, R. **A new model for predicting time course toxicity of heavy metals based on Biotic Ligand Model (BLM)**. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, v. 151, p. 25–32, 2010.
- HELFFERICH, F. **Ion Exchange**. McGraw-Hill, New York, 1962.
- HELFFERICH, F. **Ion exchange**. 1 ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 624p., 1995.
- HEUMANN, W.L. **Industrial air pollution control systems**. McGraw-Hill, 620p. 1997.
- HOLANDA, C.A. **Aguapé (*Eichhornia crassipes*) como bioadsorvente do corante turquesa remazol**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Maranhão, São Luís-MA, 2010.
- HUNG, L.C. **Imobilização de resinas de troca iônica em polímeros**. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo-SP, 1994.
- JHA, M.K.; NGUYEN, N.V.; LEE, J.; JEONG, J.; YOO, J. **Adsorption of copper from the sulphate solution of low copper contents using the cationic resin Amberlite IR 120**, *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 948-953, 2009.
- JOHANSSON, S.A.E. & CAMPBELL, J.L. **PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis**. Wiley, New York, 1988.
- JUANG, R.S.; LIN, S.H.; WANG, T.Y. **Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong-acid ion exchange resin**. *Chemosphere*, v. 53, p. 1221–1228, 2003.

- KAPOOR, A. & VIRARAGHAVAN, T. **Fungal biosorption – An alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: A review.** *Bioresourse Technology*, v. 53, p. 195-206, 1995.
- KARNITZ JÚNIOR, O. **Modificação química no bagaço de cana e celulose usando anidro de EDTA. Uso destes materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-SP, 2007.
- KLEINÜBING, S.J.; VIEIRA, R.S.; BEPPU, M.M.; GUIBAL, E.; SILVA, M.G.C. **Characterization and evaluation of copper and nickel biosorption on acidic algae *Sargassum filipendula*.** *Materials Research*, v. 13, n° 4, p. 541-550, 2010.
- KRATOCHVIL, D. & VOLESKY, B. **Advances in biosorption of heavy metals.** *Trends in Biotechnology*, v. 16, p. 291-300, 1998.
- KUMAR, M.; RATHORE, D.P.S.; SINGH, A.K. **Amberlite XAD-2 functionalized with *o*-aminophenol: synthesis and applications as extractant for copper(II), cobalt(II), cadmium(II), nickel(II), zinc(II) and lead(II).** *Talanta*, v. 51, p. 1187-1196, 2000.
- KUMAR, Y. P.; KING, P.; PRASAD, V. S. R. K. **Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp. – a marine green algae.** *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, p. 367-373, 2006.
- KUMAR, Y.P.; KING, P.; PRASAD, V.S.R.K. **Adsorption of zinc from aqueous solution using marine green algae – *Ulva fasciata* sp.** *Chemical Engineering Journal*, v. 129, p. 161-166, 2007.
- LAVORENTI, A. **Equilíbrio dos complexos e quelatos.** Publicação destinada ao Ensino de Ciências-Química, Universidade de São Paulo, Piracicaba-SP, 2002.
- LEE, J.D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa.** 5ed. São Paulo, Edgard Blucher, 527 p., 2000.
- LIMA, E.C. & MASINI, J.C. **Caracterização ácido-base da superfície de espécies mistas da alga *Spirulina* através de titulação potenciométrica**

- e modelo de distribuição de sítios discretos.** *Química Nova*, v. 22, nº 5, 1999.
- LIN, L.C. & JUANG, R. S. **Ion-exchange equilibria of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions with Chlex 100 and Amberlite IRC 748.** *Chemical Engineering Journal*, v. 112, p. 211-218, 2005.
- LINHARES, L. A. **Avaliação da vulnerabilidade de solos representativos de Minas Gerais à contaminação por metais pesados baseada em estudos de adsorção e processos de extração.** Tese de Doutorado – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2009.
- LOMBARDI, S.C. & MERCÊ, A.L.R. **Properties of complexes of galactomannan of *Leucaena leucocphala* and Al³⁺, Cu²⁺ and Pb²⁺.** *Bioresource Technology*, v. 89, p. 63-73, 2003.
- MAENHAUT, W.; OTTAR, B.; PACYNA, J.M. **Control and fate of atmospheric heavy metals.** NATO ARW Series, Kluwer Academy Publishers, p. 259-301, 1988.
- MALLA, M.E.; ALVAREZ, M.B.; BATISTONI, D.A. **Evaluation of sorption and desorption characteristics of cadmium, lead and zinc on Amberlite IRC-718 iminodiacetate chelating ion exchanger.** *Talanta*, v. 57, p. 277-287, 2002.
- MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados – mitos, mistificação e fatos.** Piracicaba: Produquímica, 1994. 153p.
- MAROUN, C.A. **Manual de gerenciamento de resíduos: Guia de procedimento passo a passo.** FIRJAN - Federação das indústrias do estado do Rio de Janeiro, SEBRAE/RJ - Serviço de apoio às micro e pequenas empresas no estado do Rio de Janeiro, 2ª edição, Rio de Janeiro-RJ, 2006.
- MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering.** 7ª edition. Chemical engineering Series. McGraw-Hill's Science. P. 836-841, 2005.

- MIRANDA, O.M.D. **Biossorção de Cd(II), Cu(II) e Cr(III) na alga marinha *Fucus spiralis***. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2003.
- MIRETZKY, P.; SARALEGUI, A.; CIRELLI, A.F. **Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes**. *Chemosphere*, v. 62, p. 247–254, 2006.
- MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; TRIGUEROS, D.E.G.; LAVARDA, F.L.; COLOMBO, A.; MORA, N.D. **Kinetic and equilibrium adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions on *Eichhornia crassipes* in single and binary systems**. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, p. 44-51, 2011.
- MONTEIRO, R.A. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco**. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo-SP, 2009.
- MONTES, S.S.; VALERO, E.G.; MORALES, L.S.; VILCHES, A.M.; SCHMIDT, R. **Adsorption capacity of copper of natural and modified radiata bark pine**. *Journal of the Chilean Chemical Society*, v. 48, n° 4, p. 11-16, 2003.
- MOREIRA, F.R. & MOREIRA, J.C. **A importância da análise de especiação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos à saúde**. *Química Nova*, v. 27, n° 2, p. 251-260, 2004.
- MOTSI, T.; ROWSON, N.A.; SIMMONS, M.J.H. **Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite**. *Internacional Journal of Mineral Process*, v. 92, p. 42-48, 2009.
- MUSTAFA, S.; SHAH, K.H.; NAEEM, A.; WASEEM, M.; TAHIR, M. **Chromium (III) removal by weak acid exchanger Amberlite IRC-50 (Na)**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, p. 1-5, 2008.
- NAJA, G.M.; VOLESKY, B.; MURPHY, V. **Biosorption metals**. In: *Encyclopedia of Industrial Biotechnology Journal*, Flickinger, M., ed. Wiley Interscience, New York, USA, 2010.

- OLIVEIRA, N.M.B.; SAMPAIO, E.V.S.B.; PEREIRA, S.M.B.; MOURA JÚNIOR, A.M. Capacidade de regeneração de *Egeria densa* nos reservatórios de Paulo Afonso, BA. *Planta Daninha*, v. 23, nº 2, p. 363-369, 2005.
- OSTROSKI, I.C.; BARROS, M.A.S.D.; SILVA, E.A.; DANTAS, J.H.; ARROYO, P.A.; LIMA, O.C.M. A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite NaY. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 1404-1412, 2009.
- PALÁCIO, S.M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; OLIVEIRA, C.C.; BORBA, F.H.; SILVA JR., F.G. Toxicity assessment from electrocoagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays. *Journal of Hazardous Materials*, v.172, p. 330-337, 2009.
- PALLU, A.P.S. **Biossorção de cádmio por linhagens de *Aspergillus* sp.** Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba-SP, 2006.
- PETRONI, S.L.G. **Estudos de adsorção de zinco e cádmio em turfa, potencialidade de utilização de um bioadsorvedor natural em sistemas de tratamentos de efluentes.** Tese de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo-SP, 1999.
- PIETROBELLI, J.M.T.A. **Avaliação do potencial de biossorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela macrófita *Egeria densa*.** Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo-PR, 2007.
- PIETROBELLI, J.M.T.A.; MÓDENES, A.N.; FAGUNDES-KLEN, M.R.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R. **Cadmium, copper and zinc biosorption study by non-living *Egeria densa* biomass.** *Water Air Soil Pollut*, v. 202, p. 385-392. 2009.
- PINO, G.A.H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casa de coco verde (*Cocos nucifera*).** Dissertação de Mestrado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2005.
- QU, J. **Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review.** *Journal of Environmental Sciences*, v. 20, p. 1-13, 2008.

- QUEISSADA, D.D.; SILVA, F.T.; PAIVA, T.C.B. **Tratamentos integrados em efluente metal-mecânico: precipitação química e biotratamento em reator do tipo air-lift.** *Revista Engenharia Sanitária*, v. 16, nº2, p. 181-188, 2011.
- RAIZE, O.; ARGAMAN, Y.; YANNAI, S. **Mechanisms of biosorption of different heavy metals by brown marine macroalgae.** *Biotechnology and Bioengineering*, v. 87, nº 4, p. 451-458, 2004.
- RAO, K.S.; CHAUDHURY, G.R.; MISHRA, B.K. **Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions from aqueous solutions using Duolite ES 467 resin.** *International Journal of Mineral Processing*, v. 97, p. 68-73, 2010.
- RIANI, J.C., **Utilização de resinas de troca iônica em efluentes de galvanoplastia.** Tese de Doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2008.
- ROMANHOLI, L.K.S. **Estudos das propriedades dos complexos de ácido hialurônico com os íons metálicos Cu^{+2} , Zn^{+2} e Gd^{+3} .** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2005.
- RUBIO, J.; SCHNEIDER, I.A.H.; RIBEIRO, T.; COSTA, C.A.; KALLFEZ, C.A.; **Plantas aquáticas: sorventes naturais.** *Ciência Hoje*, v. 35, n 205, p. 68-75, 2004.
- SÁNCHEZ, A.; BALLESTE, A. BLAZQUEZ, M. GONZALEZ, F. MUNOZ, J. HAMMAINI, A. **Biosorption of copper and zinc by *Cymodocea nodosa*.** *FEMS Microbiology Reviews*, v. 23, p. 527-536, 1999.
- SANTOS, G.H.F.; SILVA, E.A.; BORBA, C.E. **Adsorção dos íons zinco (II) pela resina Amberlite IR 120.** In: IV Congresso da Academia Trinacional de Ciências, Foz do Iguaçu-PR, 2009.
- SANTOS, H.C. **Análise de elementos traço em amostras de sedimento da região do rio Toledo.** Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2009.

- SANTOS, K.C.R. **Aplicação de resinas comerciais na remoção do cobre presente em lodos galvânicos**. Dissertação de Mestrado – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2006.
- SANTOS, S.B. **Elementos traço em soro sanguíneo medidos pelos métodos PIXE e ICP-MS**. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- SARASWAT, S. & RAI, J.P.N. **Heavy metal adsorption from aqueous solution using *Eichhornia crassipes* dead biomass**. *International Journal of Mineral Processing*, v. 94, p. 203-206, 2010.
- SARI, A. & TUZEN, M. **Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 302-308, 2008.
- SCHIEWER, S. & VOLESKY, B. **Modeling of the próton-metal íon exchange in biosorption**. *Environmental Science & Technology*, v. 29, p. 3049-3058, 1995.
- SCHNEIDER, I.A.H. & RUBIO, J. **Sorption of heavy metal íons by the nonliving biomass of freshwater macrophytes**. *Environmental Science & Technology*, v. 33, p. 2213-2217, 1999.
- SHENG P. X.; TING Y.P.; CHEN, J.P.; HONG, L. **Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanism**. *Journal of Colloid Interf. Science*, v. 275, p. 131-141, 2004.
- SILVA, E.O. **Estudo das propriedades de troca iônica do silicofosfato de zircônio (IV)**. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 1988.
- SILVA, F.R.A. & AMARAL, S.P. **Utilização de argilominerais na remoção de Pb (II) em tratamento de efluentes**. XIII SIMPEP, Bauru-SP, Brasil, 2006.
- SILVA FILHO, A. **Tratamento terciário de efluente de uma indústria de refrigerantes visando ao reuso – um estudo de caso**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2009.

- SILVAS, S.P.C. **Biotecnologia aplicada ao tratamento de drenagem ácida de mina**, Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2010.
- STRANDBERG, G. W.; SHUMATE, S.E.; PARROTT JR, J.R. **Microbial cells as biosorbents for heavy metals: Accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa***. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 41, n° 1, p. 237-245, 1981.
- STUMM, W. **Chemistry of the Solid-Water Interface**. John Wiley & Sons, New York, 1992.
- SUD, D; MAHAJAN, G.; KAUR, M.P. **Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review**. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6017–6027, 2008.
- TABACNIKS, M.H. **Calibração do sistema PIXE-SP de análise elementar**. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 1983.
- TABACNIKS, M.H. **Os elementos na matéria**. Tese de Livre Docência – Instituto de Física – Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2005.
- TAFFAREL, S.R. & RUBIO, J. **On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites**. *Minerals Engeneering*, v. 22, p. 336-343, 2009.
- TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno - Revisão**. *Química Nova*, v. 24, n° 6, p. 808-818, 2001.
- TENÓRIO, J.A.S. & ESPINOSA, D.C.R. **Treatment of chromium plating process effluents with íon exchange resins**. *Waste Management*, v. 21, p. 637-642, 2001.
- TSEZOS, M. & VOLESKY, B. **Biosorption of uranium and thorium**. *Biotechnology and Bioengineering*, v. XXIII, p. 584-604, 1981.
- TÜZÜN, I; BAYRAMOGLU, G.; YALÇIN, E.; BASARAN, G.; ÇELIK, G.; ARICA, M. **Y. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and**

- Pb(II) íons onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*.** *Journal of Environmental Management*, v. 77, p. 85-92, 2005.
- VAN ESPEN, P.; JANSSENS, K.; SWENTERS, I. **AXIL X-Ray Analysis software.** Canberra Packard, Benelux.
- VASQUEZ, T.G.P. **Avaliação da remoção de Cd e Zn de solução aquosa por bioissorção e bioflotação com *Rhodococcus opacus*.** Tese de Doutorado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2005.
- VAZ, L.G.L. **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia.** Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo-PR, 2009.
- VEGLIO, F. & BEOLCHINI, F. **Removal of metals by biosorption: a review.** *Hydrometallurgy*, v. 44, p. 301-316, 1997.
- VERMA, A.K.; DASH, R.R.; BHUNIA, P. **A review on chemical coagulation/flocculation Technologies for removal of colour from textile wastewaters.** *Journal of Environmental Management*, v. 93, p. 154-168, 2012.
- VIEIRA, A.P.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.A.S.; CHAVES, J.A.P.; MELO, J.C.P.; SILVA FILHO, E.C.; AIROLDI, C. **Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, p. 1272-1278, 2009.
- VIEIRA, R.S. **Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada.** Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2008.
- VIEIRA, R.H.S.F. & VOLESKY, B. **Biosorption: a solution to pollution?** *International Microbiology*, v. 3, p. 17-24, 2000.
- VIJAYARAGHAVAN, K. & YUN, Y.S. **Bacterial biosorbents and biosorption.** *Biotechnology Advances*, v. 26, p. 266-291, 2008.

- VILAR, V.J.P.; BOTELHO, C.M.S.; BOAVENTURA, R.A.R. **Chromium and zinc uptake by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste: kinetics and equilibrium.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 149, p. 643-649, 2007.
- VILAR, V.J.P.; BOTELHO, C.M.S.; BOAVENTURA, R.A.R. **Copper removal by algae *Gelidium*, agar extraction algal waste and granulated algal waste: kinetics and equilibrium.** *Bioresource Technology*, v. 100, p. 186-193, 2008.
- VO, B.S. & SHALCROSS, D.C. **Ion exchange equilibria data for systems involving H⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺, and Ca⁺² ions.** *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 50, p. 1018-102, 2005.
- VOLESKY, B. **Biosorption for the next century.** *Process Metallurgy*, v. 9, 161-170, 1999.
- VOLESKY, B. **Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century.** *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 203-216, 2001.
- VOLESKY, B. **Biosorption and me.** *Water Research*, v. 41, p. 4017-4029, 2007.
- VOLESKY, B. & HOLAN, Z. R. **Biosorption of heavy metals.** *Biotechnology Progress*, v. 11, p. 235-250, 1995.
- WELTER, R.A. **Troca iônica dos íons cobre, cádmio e cálcio pelo biopolímero alginato.** Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2009.
- WILLIAMS, C.J.; ADERHOLD, D.; EDYVEAN, R.G.J. **Comparion between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions.** *Water Research*, v. 32, p. 216-224, 1997.
- YARROW, M.; MARÍN, V.H.; FINLAYSON, M.; TIRONI, A.; DELGADO, L.E.; FISCHER, F. **The ecology of *Egeria densa* Planchón (Liliopsida: Alismatales): A wetland ecosystem engineer ?** *Revista Chilena de História Natural*, v. 82, nº 2, p. 299-313, 2009.
- ZHENG, J.C.; FENG, H.M.; LAM, M.H.W.; LAM, P.K.S.; DING, Y.W.; YU, H.Q. **Removal of Cu(II) in aqueous media by biosorption using water hyacinth roots as a biosorbent material.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, p. 780-785, 2009.

ANEXO I

Neste capítulo é apresentada uma descrição em relação a fundamentação física e a formulação matemática da técnica espectrométrica PIXE.

A.I.1. Fundamentação física da técnica PIXE

Na técnica PIXE, primeiramente irradia-se o material com um feixe de íons na ordem de MeV de energia, produzido por um acelerador de partículas e colimado por um conjunto de fendas. Na interação das partículas do feixe com os átomos do material, ocorre entre outros efeitos, a ionização das camadas mais internas dos átomos. Esse efeito gera vacâncias nas camadas internas do átomo, tendo como consequência o preenchimento das mesmas por elétrons mais periféricos, induzindo a emissão de raios-X característicos.

As transições para as camadas K, L e M são denominados raios-X K, raios-X L e raios-X M, respectivamente (ESPINOZA-QUIÑONOES, 2007). A Figura A.1 ilustra a interação das partículas provenientes do acelerador com o átomo, que por sua vez emite a radiação característica.

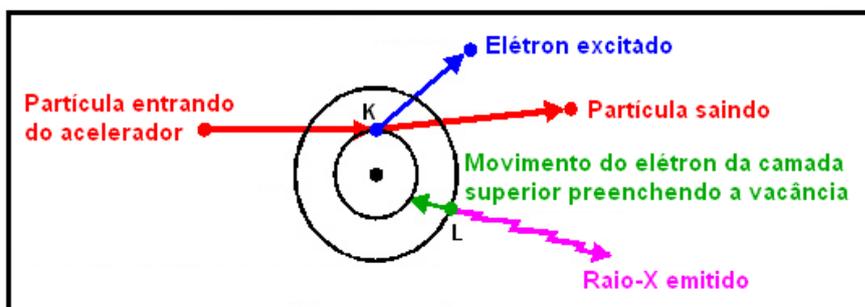


Figura A.1. Esquema da interação do feixe iônico com o átomo, emitindo o raio-X característico.

A seção de choque de ionização é diferente para cada subnível eletrônico e possui uma dependência em energia com a partícula incidente. Estas diferenças geram intensidades relativas distintas entre linhas que são dependentes da energia da partícula. Como consequência o número de possibilidades de transição de níveis para as linhas L são bem maiores que para as linhas K. Em relação a camada K, sabe-se que para prótons na faixa de 1 – 3 MeV a seção de choque de ionização sofre efeitos de interação devido, praticamente, à razão

entre velocidade do próton e elétrons ligados, resultando em duas possibilidades de transição, gerando as linhas $K\alpha$ e $K\beta$.

Podemos ver na Figura A.2 as transições dos elétrons das camadas mais externas para a camada K ($K\alpha$ e $K\beta$), e as possíveis transições que dão origem às linhas L.

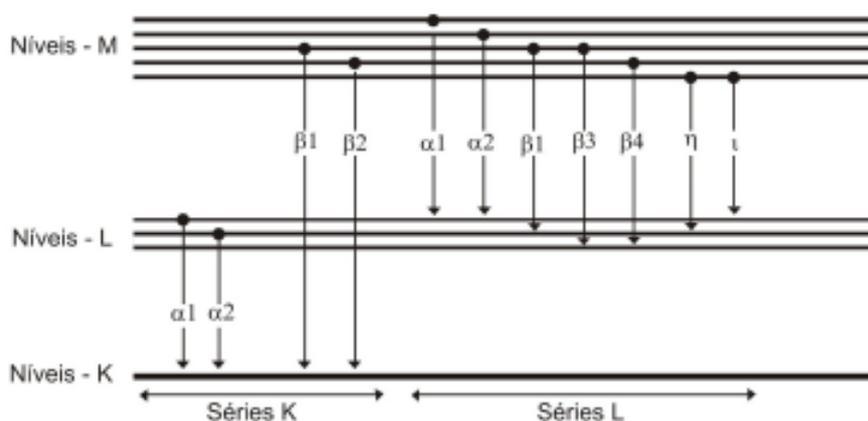


Figura A.2. Esquema de níveis de energia com as principais transições de níveis dos elétrons que substituem as vacâncias deixadas pela ionização do átomo pelo feixe de prótons (SANTOS, 2009).

Além das linhas de raios-X K, L e M características de um dado elemento, podem ter outras contribuições, como efeito Auger, ionizações simultâneas, contagens de picos soma. Num espectro desconhecido, a correta identificação dos vários picos pode ser dificultada por algumas interferências, tais como: picos soma, picos escape e superposição de linhas (SANTOS, 2009).

Quando após a remoção de um elétron de camada interna, o excesso de energia é liberado na forma de raios-X ou pela emissão de um elétron de camada mais externa, ocorre o efeito Auger. Este segundo elétron liberado é chamado de elétron Auger. No processo de excitação, na vacância deixada pelo segundo elétron, será produzido outro raio-X, não sendo este um raio-X característico.

Tanto picos soma como picos escape podem ocorrer quando a taxa de contagens de raios-X detectados for relativamente alta. A contagem de picos soma é atribuída ao detector, que não consegue identificar dois fótons que o atingem ao mesmo tempo, resolvendo estes dois sinais como apenas um. Sua identificação é relativamente simples, pois sua energia é combinação linear da dos picos mais intensos.

Um pico escape ocorre quando raios-X são apenas parcialmente detectados, isto é, a fluorescência do Si, induzida pelos raios-X incidentes no detector, ao invés de ser “captada” pelo cristal, lhe “escapa” originando uma coleta incompleta de carga. O raio-X assim detectado possui 1,74 keV (energia da linha $K\alpha$ do Si) a menos que o incidente.

A superposição de picos ocorre ao se detectarem linhas de elementos diferentes com energias semelhantes. Os casos mais freqüentes no PIXE são as interferências $K\beta$ (Z) nas linhas $K\alpha$ (Z+1).

Os espectros de PIXE sempre apresentam espectro contínuo de fundo devido ao bremsstrahlung do elétron e do próton do feixe incidente, além dos picos característicos. Entender esta contribuição é tão importante é determinante no cálculo do limite de detecção da técnica.

A.1.2. Arranjo experimental

A relação entre a quantidade de raios-X emitidos (dX_i) e a quantidade do elemento químico i presente no alvo em um elemento de volume dv é a dada pelo produto da densidade atômica elementar referente ao elemento químico no elemento de volume (m_n) com a seção de choque de produção de raios-X, ($\sigma_{x_i}(E)$), feixe de partículas de energia (E) e com a densidade superficial (P) de seção transversal é a seguinte:

$$dX_i = \sigma_{x_i}(E)m_n.P.dv \quad (57)$$

Já a quantidade de raios-X detectados, é uma fração dos raios-X produzidos devido a reduzida área do detector, definido pela fração do ângulo sólido $\Omega/4\pi$, a eficiência de detecção ε_i (detector e absorvedores) e a auto absorção (T – transmitância) dos raios-X ao longo do caminho d , como mostrado na Figura A.3. Dessa forma, o número de raios-X detectados proveniente do elemento de volume dv é dada pela seguinte equação:

$$dN_i = \frac{\Omega}{4\pi}.\varepsilon_i.T.dX_i \quad (58)$$

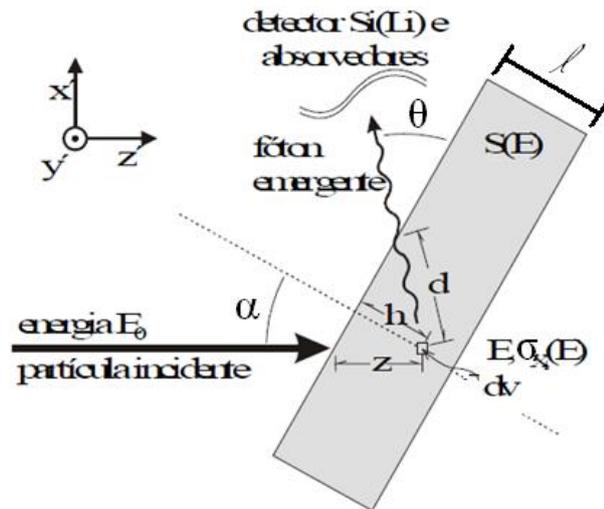


Figura A.3. Geometria do arranjo PIXE.

A fração da intensidade de raios-X que partem de um elemento de volume da amostra ao detector é dada por:

$$T = e^{-\mu_i d} \quad (59)$$

Onde μ_i é o coeficiente total de absorção para uma dada linha de raios-X devido a composição do alvo (matriz) e d pode ser escrito em função de z , do ângulo incidência das partículas e o ângulo de saída da radiação.

$$d = \frac{\cos \alpha}{\sin \theta} \cdot z \quad (60)$$

Considerando um feixe homogêneo, e supondo a carga total Q depositada sobre o alvo, tem-se a expressão para densidade superficial como:

$$P = \frac{Q}{q \cdot e \cdot s \cdot \cos \alpha} \quad (61)$$

Onde q é o estado de carga do íon incidente, e é o valor da carga elétrica elementar e s representa a área da seção transversal do feixe de partículas.

A partir da seguinte relação:

$$m_n \cdot dv = \frac{N}{A} \cdot \rho_n \cdot s \cdot dz \quad (62)$$

Onde N é o número de Avogadro, A é a massa molar do elemento e ρ_n é a densidade, substituindo as Equações (57), (59), (60), (61) e (62) na Equação (58) e integrando a mesma, tem-se que:

$$N_i = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{N}{A} \cdot \rho_n \cdot \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \int_0^z \sigma_{X_i}(E) \cdot e^{-\mu_i \cdot \frac{\cos \alpha}{\sin \theta} \cdot z} dz \quad (63)$$

A dependência de z em função da energia E é dada pelo poder de freamento.

$$dz = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dE}{S(E)} \quad (64)$$

Onde S(E) é o poder de freamento total. Substituindo a Equação (64) na Equação (63), tem-se a expressão geral para a análise PIXE, em função da energia do íon incidente.

$$N_i = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{N}{A} \cdot \frac{\rho_n}{\rho} \cdot \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \int_E^E \frac{\sigma_{X_i}(E) \cdot e^{-\frac{\mu_i \cdot \cos \alpha}{\rho \cdot \sin \theta} \int_{E_0}^E \frac{dE}{S(E)}}}{S(E)} \cdot dE \quad (65)$$

O limite de integração é a energia mínima que possui a partícula ao atravessar toda a amostra ao longo da direção z.

Para alvos finos, considera-se que a auto absorção é desprezível, ou seja, ,

$$T \approx e^{-\frac{\mu_i \cdot \cos \alpha}{\rho \cdot \sin \theta} \int_{E_0}^E \frac{dE}{S(E)}} \approx 1, \text{ assim:}$$

$$\int_E^E \frac{\sigma_{X_i}(E) \cdot e^{-\frac{\mu_i \cdot \cos \alpha}{\rho \cdot \sin \theta} \int_{E_0}^E \frac{dE}{S(E)}}}{S(E)} \cdot dE \approx \sigma_{X_i}(E) \cdot \rho \cdot l \quad (66)$$

Onde l é a espessura do alvo fino e ρ é a massa específica da amostra.

E a equação geral para análise de PIXE em alvos finos, substituindo a Equação (66) na Equação (65), tem-se que:

$$N_i = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{N}{A} \cdot \rho_n \cdot \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \sigma_{X_i} \rho_n(E) l \quad (67)$$

A relação do número de raios-X detectados de uma particular linha, e a concentração do elemento químico presente no alvo, normalizado pela carga total acumulada pode ser reescrita como:

$$N_i = Y_{ef} \cdot Q \cdot (\rho_n \cdot l) \quad (68)$$

Onde é igual a:

$$Y_{ef} = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{N}{A} \cdot \frac{1}{q.e. \cos \alpha} \sigma_{X_i}(E) \quad (69)$$

O termo r_i equivale ao fator resposta nominal para alvos finos para determinada linha espectral e engloba os parâmetros do particular arranjo experimental, como geometria, eficiência de detecção e eletrônica. Este fator pode ser determinado experimentalmente utilizando alvos finos padrão, onde a grandeza $(\rho_n \cdot l)$ é a espessura do filme.

Conhecendo-se o fator resposta de cada elemento e a área total do feixe, pode-se determinar a massa elemental da amostra desconhecida uma vez que:

$$m_n = (\rho_n \cdot l) \cdot S_a \quad (70)$$

Uma vez que S_a equivale a área total do feixe.

Uma técnica simples para realizar medidas quantitativas de massa consiste em dopar as amostras a serem analisadas com quantidades conhecidas de um elemento padrão interno. As concentrações elementares encontradas na amostra são obtidas em relação a massa irradiada do elemento padrão dopante. Para isso, é necessário que se conheça o número de contagens de raios-X que se detecta dos elementos tanto os de interesse como o elemento usado como padrão interno. Denotando-se por p o índice ao padrão interno e i o índice relativo ao elemento de interesse, tem-se para alvos finos:

$$\frac{m_i}{m_p} = \frac{(\rho_n \cdot l) \cdot S_a}{(\rho_n \cdot l) \cdot S_a} = \frac{\frac{N_i}{Y_{ef,i} \cdot Q}}{\frac{N_p}{Y_{ef,p} \cdot Q}} \quad (71)$$

$$m_i = \frac{N_i}{N_p} \cdot \frac{Y_{ef,p}}{Y_{ef,i}} \cdot m_p \quad (72)$$

Uma vez realizada a calibração, podem-se medir quantidades absolutas de concentração dos elementos presentes nas amostras.

Para alvos espessos, considera-se um fator de correção F_i junto a Equação (63) devido aos raios-X característicos que quando emitidos, podem não ser detectados, pois percorrem uma trajetória interna, interagem e perdem energia. Esse fator pode ser calculado quando a matriz do alvo é conhecida. Para isso, utiliza-se uma matriz padrão referenciada que seja semelhante a matriz da

amostra. Como concentração elementar em uma matriz padrão referenciada é conhecida, pode-se estimar o fator de correção que mais se aproxime do fator real.

Análogo a Equação (68), a relação do número de raios-X detectados de uma particular linha observada e a concentração do elemento químico presente no alvo espesso, é dada por:

$$N_i = R_i \cdot Q \cdot C_n \quad (73)$$

Onde o fator resposta R_i para alvo espesso não despreza a auto absorção.

$$R_i = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{N}{A} \cdot \frac{1}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \int_E^E \frac{\sigma_{X_i}(E) \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \cdot \sin \theta} \int_{E_0}^E \frac{dE}{S(E)}}}{S(E)} \cdot dE \quad (74)$$

O termo C_n é a concentração do elemento químico, geralmente utilizado em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Este parâmetro é dado por:

$$C_n = \frac{\rho_n}{\rho} \quad (75)$$

O fator de correção F_i proposto para cálculo de rendimento de produção de raios-X para alvos espessos é a grandeza que relaciona Y_{ef} com R_i .

$$F_i = \frac{R_i}{Y_{efi}} = \frac{1}{\sigma_i(E_0)} \int_E^E \frac{\sigma_{X_i}(E) \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \cdot \sin \theta} \int_{E_0}^E \frac{dE}{S(E)}}}{S(E)} \cdot dE \quad (76)$$

Deste modo, o fator de correção considera os esforços anteriores, na calibração do arranjo experimental e intercalibrações com outros laboratórios de pesquisa e análise PIXE de alvos finos cujo fator de resposta tem incertezas na ordem de 3% (TABACNIKS, 1983)

Assim, a concentração C_n do elemento químico para alvo espesso pode ser determinada por:

$$C_n = \frac{N_i}{R_i \cdot Q} = \frac{N_i}{F_i \cdot Y_{ef} \cdot Q} \quad (77)$$

Sendo necessário além do fator resposta para alvos finos (Y_{ef}) e do fator de correção F_i , o conhecimento da área do pico de cada elemento e a carga total depositada sobre o alvo.

APÊNDICE A

Para cálculo dos fatores de correção (F_i) de cada elemento para a matriz orgânica (biomassa), os parâmetros iniciais utilizados, no *software* CLARA, foram: composição da matriz (53% oxigênio, 40% carbono e 6% hidrogênio), densidade da amostra de $1,5 \text{ g cm}^3$ e energia inicial 2400 keV. Na Tabela A.A.1 são apresentados os valores de F_i calculados utilizando o *software* CLARA.

Tabela A.A.1. Valores dos fatores de correção elementares, calculados pelo *software* CLARA.

Elementos	Fator de correção - F_i
Fósforo	$2,409.10^{-3}$
Enxofre	$3,0833.10^{-3}$
Potássio	$4,417.10^{-3}$
Cálcio	$4,6088.10^{-3}$
Manganês	$4,6831.10^{-3}$
Ferro	$4,6293.10^{-3}$
Cobre	$4,45.10^{-3}$
Zinco	$4,3915.10^{-3}$

Nas Figuras A.A.1 e A.A.2 são ilustradas imagens das telas iniciais do *software* CLARA.

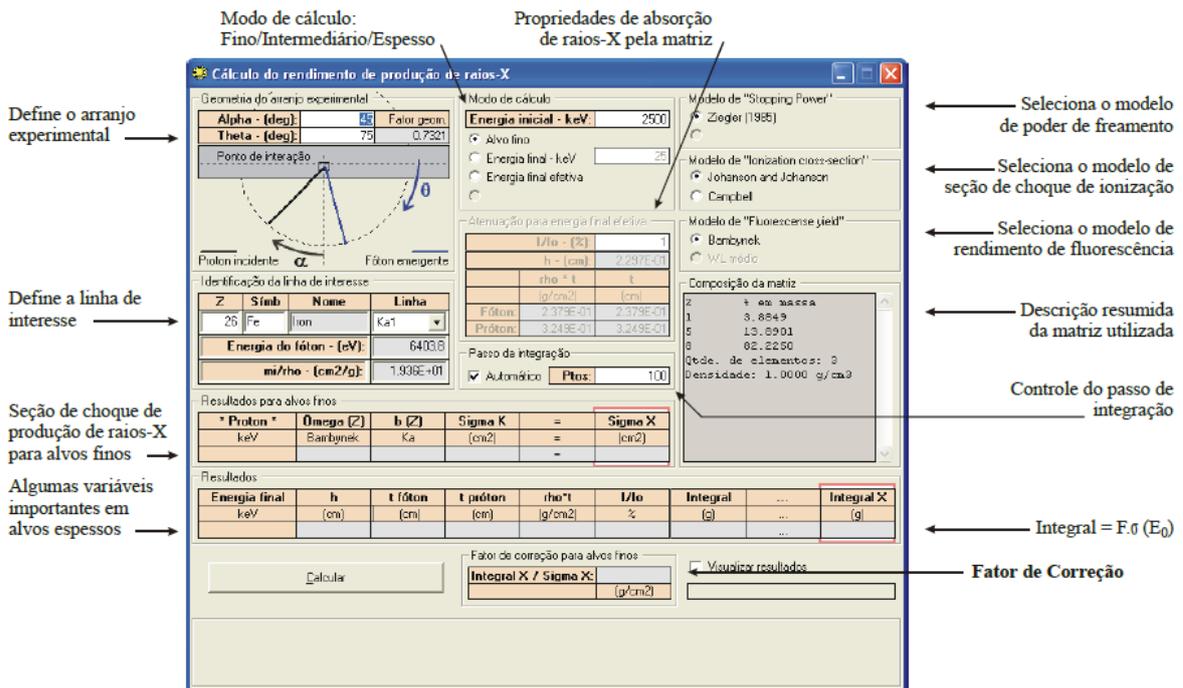


Figura A.A.1. Tela inicial do software CLARA com as possíveis configurações (ABURAYA, 2005).

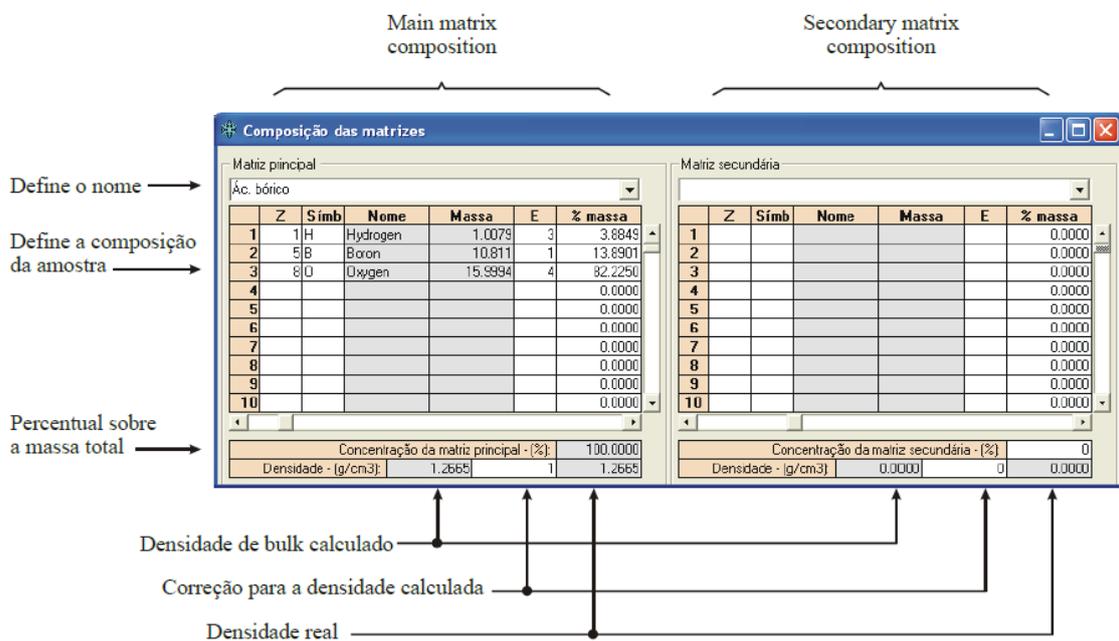


Figura A.A.2. Definição das matrizes principal e secundária (ABURAYA, 2005).

APÊNDICE B

Tabelas referentes ao fator de resposta para baixa e alta energia para a técnica PIXE realizada no laboratório LAMFI.

Tabela A.B.1. Fator de resposta baixa PIXE Julho 2010 (linhas $K\alpha$)

KeV	Z	elm	$\frac{1}{\left(\frac{\text{at}}{\text{cm}^2}\right)\mu\text{C}}$	$\frac{1}{\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}\right)\mu\text{C}}$
1.245	12.00	Mg	6.280E-14	1.555E+03
1.487	13.00	Al	2.716E-13	6.060E+03
1.740	14.00	Si	6.088E-13	1.305E+04
2.013	15.00	P	8.755E-13	1.702E+04
2.307	16.00	S	9.507E-13	1.785E+04
2.622	17.00	Cl	1.043E-12	1.771E+04
2.957	18.00	Ar	9.839E-13	1.483E+04
3.313	19.00	K	1.023E-12	1.574E+04
3.691	20.00	Ca	8.962E-13	1.346E+04
4.089	21.00	Sc	8.055E-13	1.079E+04
4.509	22.00	Ti	7.074E-13	8.890E+03
4.950	23.00	V	6.103E-13	7.213E+03
5.412	24.00	Cr	5.218E-13	6.041E+03
5.895	25.00	Mn	4.371E-13	4.789E+03
6.399	26.00	Fe	3.643E-13	3.927E+03
6.925	27.00	Co	3.011E-13	3.075E+03
7.472	28.00	Ni	2.471E-13	2.534E+03
8.041	29.00	Cu	2.022E-13	1.916E+03
8.631	30.00	Zn	1.639E-13	1.509E+03
9.243	31.00	Ga	1.325E-13	1.144E+03
9.875	32.00	Ge	1.067E-13	8.849E+02
10.532	33.00	As	8.570E-14	6.886E+02
11.208	34.00	Se	6.849E-14	5.222E+02
11.908	35.00	Br	5.440E-14	4.098E+02
12.632	36.00	Kr	4.348E-14	3.123E+02
13.375	37.00	Rb	3.478E-14	2.449E+02
14.142	38.00	Sr	2.782E-14	1.911E+02
14.932	39.00	Y	2.232E-14	1.511E+02
15.746	40.00	Zr	1.793E-14	1.184E+02
16.583	41.00	Nb	1.445E-14	9.360E+01
17.443	42.00	Mo	1.166E-14	7.315E+01

(incerteza recomendada $\pm 5\%$)

Tabela A.B.2. Fator de resposta baixa PIXE Julho 2010 (linhas $L\alpha$).

KeV	Z	elm	1	1
			$\left(\frac{\text{at}}{\text{cm}^2}\right)\mu\text{C}$	$\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}\right)\mu\text{C}$
1.009	30.00	Zn	2.617E-15	2.410E+01
1.096	31.00	Ga	1.243E-14	1.073E+02
1.186	32.00	Ge	3.940E-14	3.268E+02
1.282	33.00	As	9.711E-14	7.803E+02
1.379	34.00	Se	1.861E-13	1.419E+03
1.480	35.00	Br	3.103E-13	2.338E+03
1.587	36.00	Kr	4.578E-13	3.289E+03
1.694	37.00	Rb	6.085E-13	4.286E+03
1.806	38.00	Sr	7.525E-13	5.170E+03
1.922	39.00	Y	8.339E-13	5.647E+03
2.042	40.00	Zr	1.016E-12	6.703E+03
2.166	41.00	Nb	1.102E-12	7.141E+03
2.293	42.00	Mo	1.162E-12	7.289E+03
2.424	43.00	Tc	1.204E-12	7.323E+03
2.559	44.00	Ru	1.230E-12	7.324E+03
2.696	45.00	Rh	1.164E-12	6.809E+03
2.838	46.00	Pd	1.135E-12	6.424E+03
2.984	47.00	Ag	1.095E-12	6.108E+03
3.133	48.00	Cd	9.968E-13	5.338E+03
3.286	49.00	In	8.970E-13	4.703E+03
3.443	50.00	Sn	8.387E-13	4.254E+03
3.604	51.00	Sb	7.919E-13	3.916E+03
3.768	52.00	Te	7.445E-13	3.513E+03
3.937	53.00	I	6.980E-13	3.311E+03
4.110	54.00	Xe	6.534E-13	2.996E+03
4.285	55.00	Cs	6.101E-13	2.763E+03
4.464	56.00	Ba	5.697E-13	2.497E+03
4.651	57.00	La	5.307E-13	2.300E+03
4.838	58.00	Ce	4.946E-13	2.125E+03
5.032	59.00	Pr	4.604E-13	1.967E+03
5.228	60.00	Nd	4.289E-13	1.790E+03
5.431	61.00	Pm	3.993E-13	1.658E+03
5.633	62.00	Sm	3.716E-13	1.487E+03
5.843	63.00	Eu	3.455E-13	1.369E+03
6.054	64.00	Gd	3.213E-13	1.230E+03
6.269	65.00	Tb	2.987E-13	1.132E+03
6.491	66.00	Dy	2.768E-13	1.025E+03
6.718	67.00	Ho	2.563E-13	9.354E+02
6.945	68.00	Er	2.368E-13	8.522E+02
7.176	69.00	Tm	2.187E-13	7.794E+02
7.411	70.00	Yb	2.013E-13	7.003E+02
7.651	71.00	Lu	1.853E-13	6.374E+02
7.894	72.00	Hf	1.700E-13	5.735E+02
8.140	73.00	Ta	1.558E-13	5.183E+02
8.392	74.00	W	1.426E-13	4.669E+02

8.646	75.00	Re	1.308E-13	4.229E+02
8.905	76.00	Os	1.201E-13	3.801E+02
9.167	77.00	Ir	1.102E-13	3.450E+02
9.434	78.00	Pt	1.012E-13	3.124E+02
			1	1
KeV	Z	elm	$\left(\frac{\text{at}}{\text{cm}^2}\right)\mu\text{C}$	$\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}\right)\mu\text{C}$
9.707	79.00	Au	9.261E-14	2.830E+02
9.980	80.00	Hg	8.486E-14	2.547E+02
10.259	81.00	Tl	7.727E-14	2.276E+02
10.542	82.00	Pb	7.032E-14	2.043E+02
10.828	83.00	Bi	6.396E-14	1.842E+02

APÊNDICE C



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 1573a

Tomato Leaves

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in evaluating the reliability of analytical methods for the determination of major, minor, and trace elements in botanical materials, agricultural food products, and materials of similar matrix. A unit of SRM 1573a consists of 50 g of dried tomato leaves.

Certified and Noncertified Values of Constituent Elements: The certified values of the constituent elements are given in Table 1. These values are based on the agreement of results from at least two independent analytical methods or the mean of results from a method of known accuracy. Noncertified values of constituent elements are provided for information only in Table 2. All values are reported as mass fractions [1].

NOTICE AND WARNINGS TO USERS

Expiration of Certification: This certification is valid for five years from the date of shipment. Should any of the certified values change before the expiration of the certification, purchasers will be notified by NIST. Return of the attached registration card will facilitate notification.

Stability: This material was radiation sterilized at an estimated minimum dose of 25 kGy (2.5 Mrads) for microbiological control. However, its stability has not been rigorously assessed. NIST will monitor this material and will report any substantive changes to the purchaser.

Storage: The material should be kept tightly closed in its original bottle and stored in the dark at a temperature between 10 °C and 30 °C. It should not be exposed to intense sources of radiation. Ideally, the bottle should be kept in a desiccator under the conditions indicated above.

Use: The bottle contents should be thoroughly mixed by rotating and/or rolling the bottle before each use. Allow the contents to settle for one minute prior to opening. A minimum sample of 150 mg of (dry mass - see "Instructions for Drying"), should be used to relate analytical determinations to the certified values in this certificate. Volatile elements (e.g., arsenic, mercury, and selenium) should be determined on samples as received; separate samples from the same bottle should be dried according to these instructions to obtain a correction factor for moisture. This factor is then to be used to correct the analytical results to a dry mass basis.

Dissolution: Digestion procedures should be designed to avoid loss of volatile elements. Digestion of the SRM in nitric and perchloric acids was found to be incomplete with a small residue of siliceous material remaining. This residue must be considered an integral part of the SRM and should be treated with a small amount of hydrofluoric acid to obtain total dissolution.

Coordination of all analytical measurements used in the characterization of this SRM was performed by D.A. Becker of the NIST Analytical Chemistry Division formerly the Inorganic Analytical Research Division.

Statistical analysis of the experimental data was performed by W.F. Guthrie of the NIST Statistical Engineering Division.

The technical and support aspects involved in the certification and issuance of this SRM were coordinated through the Standard Reference Materials Program by R.A. Alvarez and T.E. Gills.

Gaithersburg, MD 20899
November 22, 1995
(Revision of certificate dated 10-19-93)

Thomas E. Gills, Chief
Standard Reference Materials Program

Instructions for Drying: Samples of this SRM must be dried only by one of the following two procedures.

1. Drying in a desiccator at room temperature (approximately 22 °C) for 120 h over fresh anhydrous magnesium perchlorate. The sample depth should not exceed 1 cm.
2. Freeze drying for 24 h at a pressure of 13.3 Pa or lower and a shelf temperature of -5 °C or lower after having frozen the sample (not to exceed 1 cm in depth) at -40 °C or lower for at least 1 h. At the end of the 24 h period, samples are placed immediately in a desiccator with fresh anhydrous magnesium perchlorate. Samples are weighed after allowing a minimum of 4 h to establish temperature equilibrium.

Note: Vacuum drying at room temperature and oven drying at elevated temperatures have resulted in excessive mass losses and therefore are not recommended.

Homogeneity Assessment: Homogeneity was assessed by careful evaluation of the analytical data used for certification. No evidence of chemically or statistically significant inhomogeneity was observed.

Table 1. Certified Mass Fractions (w_B)

Element	w_B (in %)		
Calcium	5.05	±	0.09
Nitrogen (Total)	3.03	±	0.15
Phosphorus	0.216	±	0.004
Potassium	2.70	±	0.05

Element	w_B (in mg/kg)			Element	w_B (in mg/kg)		
Aluminum	598	±	12	Mercury	0.034	±	0.004
Antimony	0.063	±	0.006	Nickel	1.59	±	0.07
Arsenic	0.112	±	0.004	Rubidium	14.89	±	0.27
Boron	33.3	±	0.7	Selenium	0.054	±	0.003
Cadmium	1.52	±	0.04	Sodium	136	±	4
Chromium	1.99	±	0.06	Vanadium	0.835	±	0.010
Cobalt	0.57	±	0.02	Zinc	30.9	±	0.7
Copper	4.70	±	0.14				
Iron	368	±	7				
Manganese	246	±	8				

Certified Values and Uncertainties: The certified values are equally weighted means of results from two or more different analytical methods or the mean of results from a method of known accuracy. In the case of two or more methods, each uncertainty is the sum of a 95 % confidence limit and an allowance for systematic error between the methods used. In the case of a method of known accuracy, each uncertainty is the sum of a 95 % confidence limit and the known systematic error of the method.

Table 2. Noncertified Mass Fractions (w_B)

Elements other than those certified are present in this material. Those that were determined but not certified are provided as additional information on the composition. Although total nitrogen is certified, nitrogen determined by the Kjeldahl procedure is not.

Element	w_B (in %)
Hydrogen	5.2
Magnesium	1.2
*Nitrogen (Kjeldahl)	2.92
Sulfur	0.96

Element	w_B (in mg/kg)	Element	w_B (in mg/kg)
Barium	63	Lanthanum	2.3
Bromine	1300	Molybdenum	0.46
Cerium	2	Samarium	0.19
Cesium	0.053	Scandium	0.1
Chlorine	6600	Silver	0.017
Gadolinium	0.17	Strontium	85
Hafnium	0.14	Thorium	0.12
Iodine	0.85	Uranium	0.035

*Method Reference: Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, 14th Ed., 1984, p.16, Nitrogen (Total) in Fertilizers, Kjeldahl Method (Final Action): Method 2.057, Improved Method for Nitrate Free Samples. Samples were dried as described in procedure 1 under "Instructions for Drying".

Source and Preparation of Material: The plant material for this SRM was collected and prepared under the direction of C.B. Smith, Plant Analysis Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, PA. The tomato leaves were selected from "Count II" tomato plants grown in three lime and fertilizer experiments covering about three acres at the Horticultural Research Farm at Rock Springs, PA. Mature leaves were selected primarily from guard plants which had not received any treatment in order to obtain as uniform material as possible. Twenty four batches of leaves were collected in paper or plastic containers. Since the leaves averaged only about 11 % dry mass, about three tons of leaves had to be collected. Fungicide sprays containing manganese, zinc, and copper were avoided in order to prevent trace element contamination of the leaves.

After each collection, the leaves were transported to the Plant Analysis Laboratory and washed as soon as possible (usually the same day). Most of the soil contamination was removed in a water spray and then the leaves were dipped in a detergent solution, and rinsed in tap water and three successive rinses of distilled water.

The washed leaves were drained and then placed in large pasteboard trays for drying in ovens at 60 °C to 70 °C. Drying had to be done quickly to avoid decomposition. The leaves were then ground to pass a 40-mesh screen in a Wiley Mill. A representative sample was taken from each batch for analysis using an autoanalyzer with manual digestion for nitrogen and an ICP emission spectrometer for twelve other elements. These analyses allowed for a check on each batch before it was mixed with others.

The leaves were placed in six 55-gallon drums with plastic liners for shipment to NIST. Each drum contained an equal portion from each of the 24 batches.

At NIST, the ground leaves were jet milled and air classified to a particle size of approximately 75 μm (200 mesh). After mixing in a large blender, the leaves in bulk were sent to a private company to be irradiated with cobalt-60 radiation to a minimum absorbed dose of 25 kGy for microbiological control then returned to NIST and bottled.

Table 3. Methods and Analysts for Certified Elemental Determinations

Element	Method Code	Element	Method Code
Aluminum	ICP-AES INAA	Mercury	CVAAS RNAA
Antimony	INAA RNAA	Nickel	ID-ICPMS RNAA
Arsenic	FIA-HAAS RNAA	Nitrogen	KJEL PGAA
Boron	ID-ICPMS PGAA	Phosphorus	COLOR ICP-AES
Cadmium	ID-ICPMS PGAA RNAA	Potassium	INAA PGAA
Calcium	ID-TIMS INAA	Rubidium	ID-TIMS INAA
Chromium	INAA RNAA	Selenium	FIA-HAAS INAA RNAA
Cobalt	INAA RNAA	Sodium	FAES INAA
Copper	ICP-AES RNAA	Vanadium	ID-TIMS INAA
Iron	ICP-AES INAA	Zinc	ICP-AES INAA
Manganese	LEAFS INAA		

Methods:

COLOR	Colorimetry
CVAAS	Cold-vapor atomic absorption spectrometry
FAES	Flame atomic emission spectrometry
FIA-HAAS	Flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry
ICP-AES	Inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry
ID-ICPMS	Isotope dilution, inductively coupled plasma mass spectrometry
ID-TIMS	Isotope dilution, thermal ionization mass spectrometry
INAA	Instrumental neutron activation analysis
KJEL	Kjeldahl nitrogen determination
LEAFS	Laser-excited atomic fluorescence spectrometry
PGAA	Prompt gamma activation analysis
RNAA	Radiochemical neutron activation analysis

NIST Analysts

E.S. Beary	K.E. Murphy
C.M. Beck II	P.J. Paulsen
D.A. Becker	T.A. Rush
D.S. Braverman	R. Saraswati
M.S. Epstein	J.M. Smeller
J.D. Fassett	G.C. Turk
K.M. Garrity	T.W. Vetter
R.R. Greenberg	R.D. Vocke
R.M. Lindstrom	R.L. Watter, Jr.
E. Mackey	L.J. Wood
J.R. Moody	

Cooperating Analysts

D.L. Anderson, Center for Food Safety and Applied Nutrition, U.S. FDA, Washington, DC
A.R. Byrne, Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia
J. Kucera, Nuclear Research Institute, Rez, Czech Republic
B. Smodis, Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia

REFERENCE

- [1] Taylor, B.N., Guide for the use of the International System of Units (SI), NIST Special Publication 811, 1995 Ed., (April 1995).