

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO EM ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GUSTAVO HENRIQUE FIDELIS DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DE METAIS
PESADOS UTILIZANDO A MACRÓFITA *Egeria densa***

MARINGÁ – PR – BRASIL

MARÇO DE 2016

GUSTAVO HENRIQUE FIDELIS DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE BIODSORÇÃO DE METAIS
PESADOS UTILIZANDO A MACRÓFITA *Egeria densa***

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração: Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani
Coorientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

MARINGÁ – PR – BRASIL

MARÇO DE 2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S237a Santos, Gustavo Henrique Fidelis dos
Avaliação do processo de bioissorção de metais pesados utilizando a macrófita *Egeria densa* / Gustavo Henrique Fidelis dos Santos. -- Maringá, 2016.
130 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani.
Coorientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.

1. Bioissorção. 2. Íons metálicos. 2. *Egeria densa*. 3. Metais pesados - Mecanismos de bioissorção. 4. Troca iônica. I. Ravagnani, Mauro Antonio da Silva Sá, orient. II. Aparecido Nivaldo Módenes, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.


CDD 23.ed. 660.28423


GVS-002710


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

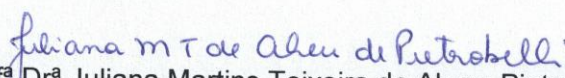
Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Gustavo Henrique Fidelis dos Santos perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 19 de fevereiro de 2016.


COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani
Orientador / Presidente


Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes
Coorientador


Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba
Membro


Profª Drª Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
Membro


Prof. Dr. Esdras Penêdo de Carvalho
Membro


Profª Drª Caliane Bastos Borba Costa
Membro

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho de tese a quatro
pessoas muito especiais em minha vida.
A minha eterna companheira Raquel Borin.
A minha mãe Denise, a meu irmão Gabriel e
a minha “tata” “Preta”.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é resultado da dedicação e trabalho de um coletivo.

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus, pela dádiva da vida, pelo Seu infinito amor, por tudo o que tenho e pelo que sou. Pai, agradeço a oportunidade que só o Senhor nos dá, a oportunidade de corrigirmos nossos erros e imperfeições a cada dia. Agradeço também por todas as pessoas que o Senhor me proporcionou conhecer e conviver, pois todas me ajudaram em meu crescimento profissional e pessoal.

À Raquel Borin, minha namorada, minha companheira, minha melhor amiga, o meu GRANDE AMOR. Saiba que você me completa, você me faz feliz, me faz sentir-se amado e a traçar objetivos. Você é a pessoa que mais amo, em quem mais confio e rezo para que possa estar ao meu lado todos os dias. Enfim, te agradeço por todo amor, carinho, apoio, companheirismo, confiança, paciência, conselhos e orações.

À minha mãe Denise, pelo amor incondicional, ser um exemplo de pessoa do bem, me apoiar em todos os momentos, por me permitir existir, pelo estímulo ao estudo, pelos conselhos e pelas orações. Você foi responsável por cada etapa e obstáculos que superei em minha vida.

À Preta, minha “tata”, irmã, segunda mãe, “babá” e tantas outras denominações, pelo amor incondicional, por fazer parte de nossas vidas, pelo esforço e dedicação em minha criação, pela ajuda nos momentos necessários e por todo carinho.

Ao meu irmão Gabriel, pelo amor fraterno, pela parceria, por sua sinceridade que me permitiu crescer, pelos momentos que me fez rir, por ser um irmão incrível e que admiro muito.

À minha vó Ivanise pelo apoio, pelo amor e por ajudar a me tornar a pessoa que hoje sou.

Aos meus familiares pelo incentivo e carinho.

Ao professor e meu orientador, Dr. Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani, pela oportunidade, disponibilidade, credibilidade, confiança e conselhos dados ao longo deste trabalho. Agradeço por todos os ensinamentos prestados, indispensáveis para a concretização de mais esta etapa de minha vida.

Ao Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes, coorientador desta tese, pela confiança em mim depositada, pelos enriquecedores ensinamentos prestados no decorrer do trabalho, pelas oportunidades concedidas, por ser exemplo de profissional, pela dedicação em me tornar um profissional qualificado, pelas brincadeiras, por todos seus conselhos e pela sua paciência para conclusão deste trabalho. Enfim, por ser além de orientador, um amigo.

Ao prof. Carlos Eduardo Borba, pelo apoio, pela confiança, pela disponibilidade constante, por me ajudar em todos os momentos, por confiar em mim e me aconselhar em momentos importantes, e principalmente pela amizade. A sua competência, modelo de profissionalismo e exemplo de ser humano cultivou minha admiração e me ajudaram a crescer como pessoa e como profissional. Desde a graduação, você me acompanhou e participou de todas as etapas de minha carreira. Jamais me esquecerei de tudo que fez para eu chegar aonde cheguei.

Aos professores doutores membros da banca, Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli, Esdras Penêdo de Carvalho e Caliane Bastos Borba Costa, pela disponibilidade de avaliação do trabalho e pelas contribuições tão válidas.

Ao prof. Dr. Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones pela importante colaboração neste trabalho, pela oportunidade dada para realização das análises no LNLS, pelos enriquecedores ensinamentos e por toda colaboração em minha vida profissional.

Ao Alan Rober Taschin, pela colaboração e dedicação nos testes experimentais, pela confiança, pela amizade e por ter contribuído de maneira indispensável para a concretização deste trabalho.

Aos jovens Fabiano e Caroline, por toda a amizade e companheirismo, por tanto carinho e preocupação comigo em todas as circunstâncias, pelo acolhimento em sua casa, por tornarem inesquecíveis todas as viagens, a trabalho e a passeio que fizemos, pela parceria nos momentos de alegria e principalmente nos momentos mais difíceis. É bom saber que temos amigos em quem podemos confiar e que podemos contar sempre! Pessoas que nos apóiam e nos acolhem com tanto carinho.

Ao meu grande amigo e cumpadre Lucas, por estar sempre ao meu lado, me dando apoio e conselhos, por ser uma pessoa em quem confio muito, por escutar meus desabafos e pelos vários momentos divertidos que passamos. “Ao

longo do caminho muitas pessoas vêm e vão, mas algumas vêm e ficam para sempre presentes em nossa vida”.

Aos grandes amigos que fizeram parte desta jornada, a dupla dinâmica Pricila e Priscila e ao Tcheco, também conhecido como Diego, por tanto apoio, por me ajudarem sempre, pelas longas conversas produtivas, pelas risadas, gargalhadas e companheirismo. “A amizade é um presente especial para quem dá e, principalmente, para quem recebe”. Obrigado por tudo.

Aos amigos Ana Paula, Pedro Suzaki, Vilmar, Claudinéia, pelo apoio, pela ajuda prestada nos momentos em que precisei e pela parceria incondicional.

À Universidade Estadual de Maringá e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade de realizar o curso, pelo suporte como instituição, por todos os apoios fornecidos para realização desse trabalho e a todos os professores que contribuíram para minha qualificação profissional.

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

Ao Laboratório Controle e Monitoramento de Poluição e ao Núcleo de Biotecnologia e Desenvolvimento de Processos Químicos (NBQ) por terem fornecido subsídios necessários ao desenvolvimento do trabalho, e a todos que fizeram parte deste grupo de pesquisa, pelas idéias e trocas de experiência, por tornarem o ambiente de trabalho descontraído, pelas confraternizações e churrascos.

Aos funcionários da Secretária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Marilza e Daiana, pela ajuda em todos os momentos.

Aos professores que contribuíram para a minha formação acadêmica, seja na graduação ou na pós-graduação, pela paciência e boa vontade que sempre tiveram em transmitir suas disciplinas de forma clara e precisa.

Aos colegas da turma da Pós-graduação em Engenharia Química, guardo a lembrança de momentos importantes de nossa caminhada no doutorado.

À Universidade Federal da Fronteira Sul pelo incentivo, oportunidade e condições para finalização deste trabalho.

A todos que, de alguma forma, fizeram parte e contribuíram para a conclusão de mais uma etapa em minha vida, o meu sincero MUITO OBRIGADO!

SANTOS, Gustavo Henrique Fidelis. **Avaliação do processo de bioissorção de metais pesados utilizando a macrófita *Egeria densa***. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá. 2016. 130 p.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a bioissorção de cádmio e zinco utilizando a macrófita *Egeria densa* e identificar as principais interações físico-químicas e mecanismos de bioissorção envolvidos na captura destes metais pesados. Foram realizados ensaios em sistema fechado para avaliação da cinética, do equilíbrio e dos mecanismos de bioissorção em diferentes temperaturas por meio da mistura de 50 mL de solução mono e bicomponente de cádmio e zinco com 0,3 g de bioissorvente *in natura* e pré-tratado quimicamente com diferentes reagentes (ácidos, bases e sais) e diferentes formas de operação (sistema fechado e em coluna de leito fixo). Foram também realizados experimentos de bioissorção de cádmio e de zinco nas concentrações de 0,5 mequiv/L e pH 5,0 em coluna de leito fixo utilizando a biomassa *in natura* e pré-tratada quimicamente na temperatura de 30 °C e vazões volumétricas de 2, 4 e 6 cm³ min⁻¹. Nas temperaturas investigadas (30, 40 e 50 °C), o tempo de equilíbrio de bioissorção foi aproximadamente 15 minutos. A concentração de íons removidos foi maior em 30 °C. O modelo de Weber-Morris ajustou-se aos dados cinéticos, indicando que a bioissorção mono e bicomponente de cádmio e zinco é controlada pela difusão intrapartícula. Nas temperaturas avaliadas, a isoterma de Langmuir ajustou-se aos dados de equilíbrio, apresentando maior valor de capacidade máxima de remoção de cádmio (1,05 mequiv g⁻¹) e de zinco (1,17 mequiv g⁻¹) na temperatura de 30 °C. A análise termodinâmica comprovou que a bioissorção de cádmio e zinco é um processo espontâneo, favorável, exotérmico, reversível e está envolvida pelo processo de quimissorção. Espectros do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da biomassa antes e após a bioissorção mostraram que a superfície do bioissorvente possui grupos funcionais hidroxil, carboxil, amida e fosfato que contribuiriam na captura íons metálicos por meio de interações eletrostáticas. Desta forma, verificou-se que o principal mecanismo de captura dos íons Cd²⁺/CdCl⁺ e Zn²⁺ foi a troca iônica com os cátions Ca²⁺ > Mn²⁺ > K⁺ > Na⁺ ligados aos grupos funcionais da biomassa. A

dessorção de cádmio e zinco com solução eluente CaCl_2 recuperou os íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ e Zn^{2+} devido a troca iônica ser o mecanismo de bioissorção predominante. Modificações químicas da biomassa com diferentes reagentes foram investigadas a fim de aumentar a sua capacidade de remoção de íons metálicos. Os pré-tratamentos combinados de $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaCl}$ e com solução CaCl_2 mostraram aumento na taxa de remoção pela *Egeria densa* em aproximadamente 19% para cádmio e 25% para zinco, porque aumentaram a quantidade de íons trocadores (Na^+ e Ca^{2+}) ligados aos grupos funcionais, favorecendo o mecanismo de troca iônica. A bioissorção de cádmio e zinco em coluna de leito fixo utilizando a biomassa pré-tratada com solução CaCl_2 aumentou a capacidade de bioissorção e reduziu a zona de transferência de massa do leito. Estes resultados indicaram que a biomassa *Egeria densa* comporta-se como um trocador iônico na remoção de íons metálicos e as suas propriedades adsorptivas podem ser elevadas com pré-tratamentos químicos que favoreçam o mecanismo de troca iônica.

Palavras-chave: Bioissorção. Íons metálicos. *Egeria densa*. Metais pesados – Mecanismos de bioissorção. Troca iônica.

SANTOS, Gustavo Henrique Fidelis. **Evaluation of biosorption process of heavy metals using *Egeria densa* macrophyte.** Doutoral Thesis in Chemical Engineering. State University of Maringá. 2016. 130 p.

ABSTRACT

The purpose of this study was to evaluate the cadmium and zinc biosorption by macrophyte *Egeria densa* and identify the main physical-chemical interactions and biosorption mechanisms involved in the capture of these heavy metals. Experimental tests were performed in batch system for evaluation of kinetics, equilibrium and biosorption mechanisms at different temperatures from mixing 50 mL of mono and bi-component cadmium and zinc solution with 0.3 g of biomass *in natura* and chemically pre-treated with different reagents (acids, bases and salts) and different modes of operation (batch system and fixed bed column). Experiments of biosorption of cadmium and zinc at concentrations of 0.5 mequiv L⁻¹ and pH 5.0 were also performed in a fixed bed column using biomass *in natura* and chemically pre-treated at a temperature of 30°C and volumetric flow 2.4 and 6 cm³ min⁻¹. At all temperatures investigated (30, 40 e 50 °C), the equilibrium biosorption time was approximately 15 minutes, but the concentration of ions removed was higher at 30 °C. Weber-Mortis model fitted to kinetic data, which indicated that mono and bi-component biosorption of cadmium and zinc is controlled by intraparticle diffusion. In the evaluated temperature, Langmuir isotherm fitted to equilibrium data, with higher maximum removal capacity for cadmium (1.05 mequiv g⁻¹) and zinc (1.17 mequiv g⁻¹) at 30 °C. The thermodynamic analysis proved that cadmium and zinc biosorption is a spontaneous, favorable, exothermic, reversible and chemisorption process. Fourier transform Infrared (FTIR) spectra of biomass before and after the biosorption showed that the surface of the biosorbent has functional groups like hydroxyl, carboxyl, amide and phosphate that were responsible to the metallic ions capture through electrostatic interactions. Thus, it was found that the main biosorption mechanism of Cd²⁺/CdCl⁺ e Zn²⁺ ions was the ion exchange with Ca²⁺ > Mn²⁺ > K⁺ > Na⁺ bonded to functional groups of the biomass. The cadmium and zinc desorption with CaCl₂ eluent solution recovered the Cd²⁺/CdCl⁺ and Zn²⁺ ions because the ion exchange is the predominant biosorption mechanism. Chemical

modifications of biomass with different reagents were investigated in order to increase the removal capacity of metal ions. Pretreatments combined with H_3PO_4 + NaCl solution and with CaCl_2 solution increased the rate of removal of *Egeria densa* in approximately 19% for cadmium and 25% for zinc, as they increased the amount of exchanger ions (Na^+ and Ca^{2+}) connected to the functional groups, favoring the ion exchange mechanism. Cadmium and zinc biosorption in fixed bed column using pre-treated biomass with CaCl_2 solution increased the biosorption capacity and reduced the mass transfer zone of the bed. These results indicated that the *Egeria densa* biomass behaves as an ion exchanger to remove metal ions and its adsorptive properties can be increased with chemical pre-treatments that favor the ion exchange mechanism.

Keywords: Biosorption. Metal ions. *Egeria densa*. Heavy metal – Biosorption mechanism. Ion exchange.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama esquemático do processo de bioissorção.....	9
Figura 2.2. Macrófita <i>Egeria densa</i>	14
Figura 2.3. Formação de um complexo entre um ácido carboxílico e um íon metálico.....	24
Figura 2.4. Estrutura do EDTA na forma totalmente desprotonada (a), estrutura EDTA-metal divalente com número de coordenação 6 (b).....	25
Figura 2.5. Esquema de funcionamento de um sistema de bioissorção em colunas de leito fixo.....	32
Figura 2.6. Curva de ruptura para coluna de leito fixo.....	34
Figura 2.7. Esquema para o efeito fotoelétrico.....	37
Figura 2.8. Esquema do funcionamento da análise XRF.....	37
Figura 2.9. Esquema de arranjo experimental para TXRF.....	38
Figura 3.1. Sensibilidade elementar para as linhas K α (a) e L α (b) em função do número atômico.....	52
Figura 4.1. Diagramas de especiação de soluções monocomponente de cádmio (a) e zinco (b).....	55
Figura 4.2. Diagramas de especiação da mistura bicomponente de íons cádmio (a) e zinco (b).....	55
Figura 4.3. Cinética de bioissorção monocomponente de íons (a) cádmio e (b) zinco pela biomassa <i>Egeria densa</i> nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.....	56
Figura 4.4. Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para bioissorção monocomponente de íons (a) cádmio e (b) zinco pela biomassa <i>Egeria densa</i> na temperatura de 30 °C com as etapas I, II e III.....	57
Figura 4.5. Dados de equilíbrio experimentais da bioissorção de (a) cádmio e (b) zinco ajustados pela isoterma de Langmuir nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.....	59
Figura 4.6. Correlação entre a constante de equilíbrio e o inverso da temperatura de bioissorção dos íons (a) cádmio e (b) zinco.....	61
Figura 4.7. Espectros FTIR da resina Amberlite IR 120 antes e após a remoção de íons (a) cádmio e (b) zinco em pH 5.....	74
Figura 4.8. Grupos orgânicos que constituem a resina Amberlite IR 120.....	76
Figura 4.9. Esquema da reação de troca iônica entre íons (a) cádmio e (b) zinco com íons cálcio pela resina Amberlite IR 120.....	76
Figura 4.10. Espectros FTIR da biomassa <i>Egeria densa</i> antes e após a bioissorção de íons (a) cádmio e (b) zinco em pH 5.....	77
Figura 4.11. Esquema da reação de troca iônica entre íons (a) cádmio e (b) zinco com íons presentes na superfície da biomassa <i>Egeria densa</i>	80
Figura 4.12. Espectros FTIR da biomassa <i>Egeria densa in natura</i> , da biomassa TS antes e após a bioissorção de íons cádmio e zinco.....	89
Figura 4.13. Espectros FTIR da biomassa <i>Egeria densa in natura</i> , da biomassa TB antes e após a bioissorção de íons cádmio e zinco.....	90
Figura 4.14. Espectros FTIR da biomassa <i>Egeria densa in natura</i> e da biomassa TA1.....	94
Figura 4.15. Espectros FTIR da biomassa <i>Egeria densa in natura</i> e da biomassa TA2.....	96
Figura 4.16. Espectros FTIR da biomassa TA2 antes e após a bioissorção de íons cádmio e zinco.....	97
Figura 4.17. Espectros FTIR da biomassa TA2, da biomassa TAS antes e após a bioissorção de íons cádmio e zinco.....	100
Figura 4.18. Curvas de ruptura experimentais de cádmio nas vazões 2 (a), 4 (b) e 6 (c) cm ³ min ⁻¹ e de zinco nas vazões 2 (d), 4 (e) e 6 (f) cm ³ min ⁻¹ utilizando a biomassa <i>Egeria densa in natura</i> e pré-tratada com solução CaCl ₂ 0,05 M.....	103

Figura 4.19. Cinética de bioissorção da mistura bicomponente de íons cádmio (a) e zinco (b) pela biomassa <i>Egeria densa</i>	107
Figura 4.20. Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para bioissorção da mistura bicomponente de íons (a) cádmio e (b) zinco pela biomassa <i>Egeria densa</i> na temperatura de 30 °C com as etapas I, II e III.....	107
Figura 4.21. Espectros FTIR da biomassa <i>Egeria densa in natura</i> antes e após a bioissorção bicomponente de cádmio e zinco.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Principais fontes de poluição e impactos na saúde do homem causados por zinco e cádmio.....	6
Tabela 2.2. Principais grupos orgânicos encontrados na superfície de biomateriais susceptíveis de participar na captura de metais pesados.....	12
Tabela 2.3. Plantas aquáticas utilizadas na bioissorção de cádmio e zinco.....	14
Tabela 2.4. Mecanismos de bioissorção para diferentes tipos de bioissorvente e metais pesados.....	23
Tabela 2.5. Soluções eluentes testadas na regeneração de plantas aquáticas utilizadas como bioissorvente de íons metálicos.....	28
Tabela 2.6. Relação entre comprimentos de onda, número de onda e frequência.....	40
Tabela 2.7. Características dos picos de absorção do espectro FTIR para diferentes grupos funcionais encontrados em bioissorventes.....	41
Tabela 4.1. Parâmetros do modelo de difusão de Weber-Morris para a bioissorção de cádmio e zinco pela biomassa <i>Egeria densa</i> na temperatura de 30 °C.....	57
Tabela 4.2. Parâmetros da isoterma de Langmuir obtidos nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C na remoção de cádmio e zinco pela biomassa <i>Egeria densa</i>	59
Tabela 4.3. Parâmetros termodinâmicos da bioissorção de cádmio e zinco pela biomassa <i>Egeria densa</i>	60
Tabela 4.4. Valores das concentrações médias de cada elemento (quintuplicata) nas soluções aquosas (fase líquida) antes e após o processo de remoção de cádmio em pH 2, 5 e 8 pela resina Amberlite IR 120.....	63
Tabela 4.5. Valores das concentrações médias de cada elemento (quintuplicata) nas soluções aquosas (fase líquida) e no bioissorvente (fase sólida), antes e após o processo de remoção de cádmio em pH 2, 5 e 8 pela biomassa <i>Egeria densa</i>	64
Tabela 4.6. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados na fase líquida antes e após o processo de remoção de cádmio em pH 2, 5 e 8 pela resina Amberlite IR 120.....	65
Tabela 4.7. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de remoção de cádmio em pH 2, 5 e 8 pela biomassa <i>Egeria densa</i>	66
Tabela 4.8. Valores das concentrações médias de cada elemento (quintuplicata) nas soluções aquosas (fase líquida) antes e após o processo de remoção de zinco em pH 2, 5 e 8 pela resina Amberlite IR 120.....	68
Tabela 4.9. Valores das concentrações médias de cada elemento (quintuplicata) nas soluções aquosas (fase líquida) e no bioissorvente (fase sólida), antes e após o processo de remoção de zinco em pH 2, 5 e 8 pela biomassa <i>Egeria densa</i>	69
Tabela 4.10. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados na fase líquida antes e após o processo de remoção de zinco em pH 2 e 5 pela resina Amberlite IR 120.....	71
Tabela 4.11. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de remoção de zinco em pH 2 e 5 pela biomassa <i>Egeria densa</i>	72
Tabela 4.12. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados na fase líquida antes e após o processo de dessorção do cádmio retido na resina Amberlite IR 120.....	81
Tabela 4.13. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de dessorção do cádmio retido na biomassa <i>Egeria densa</i>	82
Tabela 4.14. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados na fase líquida antes e após o processo de dessorção do zinco retido na resina Amberlite IR 120.....	83
Tabela 4.15. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de dessorção do zinco retido na biomassa <i>Egeria densa</i>	84

Tabela 4.16. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de bioissorção de cádmio utilizando a biomassa TS e TB.....	86
Tabela 4.17. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de bioissorção de zinco utilizando a biomassa TS e TB.....	87
Tabela 4.18. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de bioissorção de cádmio utilizando a biomassa TA1 e TA2.....	92
Tabela 4.19. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de bioissorção de zinco utilizando a biomassa TA1 e TA2.....	93
Tabela 4.20. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de bioissorção de cádmio e de zinco utilizando a biomassa TAS.....	98
Tabela 4.21. Condições experimentais de operação da bioissorção de cádmio e zinco utilizando a biomassa <i>Egeria densa in natura</i> e pré-tratada com solução de CaCl ₂ 0,05 M em coluna de leito fixo.....	102
Tabela 4.22. Parâmetros das curvas de ruptura experimentais na bioissorção de cádmio e zinco utilizando a biomassa <i>E. densa in natura</i> e pré-tratada com solução CaCl ₂ 0,05 M.....	105
Tabela 4.23. Parâmetros do modelo de difusão de Weber-Morris para a bioissorção bi-componente de cádmio e zinco pela biomassa <i>Egeria densa</i>	108
Tabela 4.24. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de bioissorção bi-componente de cádmio e de zinco utilizando a biomassa <i>Egeria densa</i>	109
Tabela A.1. Limites de detecção elementares da técnica SR-TXRF.....	130

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Problema Ambiental: Poluição do meio aquático	5
2.2. Metais pesados	5
2.3. Processos de tratamento	7
2.4. Biossorção.....	8
2.5. Biossorventes.....	10
2.5.1. Plantas aquáticas.....	11
2.5.1.1. Macrófita aquática <i>Egeria densa</i>	13
2.6. Fatores que influenciam na biossorção	15
2.7. Mecanismos de biossorção.....	22
2.7.1. Microprecipitação	22
2.7.2. Complexação	24
2.7.3. Quelação	24
2.7.4. Adsorção	25
2.7.5. Troca iônica.....	25
2.8. Regeneração da biomassa	27
2.9. Equilíbrio de biossorção.....	28
2.10. Termodinâmica do processo de adsorção.....	30
2.11. Biossorção em coluna de leito fixo.....	32
2.11.1. Curva de ruptura	33
2.11.2. Cálculo da ZTM.....	34
2.12. Técnicas analíticas.....	35
2.12.1. Fluorescência de Raio-X por Reflexão Total (TXRF)	36
2.12.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR.....	39
3 – Materiais e Métodos	42
3.1. Reagentes	42
3.2. Preparo das soluções	42
3.3. Especiação de zinco e cádmio.....	42
3.4. Preparo da biomassa	43
3.4.1. Pré-tratamento da biomassa em coluna de leito fixo.....	43
3.4.2. Pré-tratamento da biomassa em sistema fechado	44
3.5. Preparo da resina de troca ionica Amberlite IR 120	44
3.6. Cinética de biossorção.....	45
3.7. Equilíbrio de biossorção.....	46
3.8. Avaliação da termodinâmica de biossorção	47
3.9. Avaliação do mecanismo de biossorção.....	47

3.10. Bioissorção em coluna de leito fixo.....	48
3.10.1. Determinação da Porosidade.....	48
3.10.2. Cálculo da capacidade de bioissorção do leito.....	49
3.11. Irradiação das amostras pela técnica SR-TXRF.....	49
3.11.1. Preparo das amostras para análise por SR-TXRF	49
3.11.2. Determinação da concentração elementar pela técnica SR-TXRF	50
3.11.3. Conversão da concentração elementar para amostras digeridas	51
3.11.4. Determinação do limite de detecção elementar.....	51
3.11.5. Sensibilidade relativa	52
3.12. Irradiação pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR	52
3.13. Carbono Orgânico Dissolvido – DOC	53
4. Resultados e Discussões	54
4.1. Especificação de zinco e cádmio.....	54
4.2. Cinética de bioissorção.....	56
4.3. Equilíbrio de bioissorção.....	59
4.4. Avaliação da termodinâmica de bioissorção	60
4.5. Avaliação do mecanismo de bioissorção.....	62
4.5.1. Avaliação do mecanismo de bioissorção utilizando o bioissorvente <i>in natura</i>	62
4.5.2. Avaliação do mecanismo de bioissorção por meio da dessorção do bioissorvente	80
4.5.3. Avaliação do mecanismo de bioissorção utilizando o bioissorvente modificado por meio de pré-tratamentos da biomassa em coluna de leito fixo	85
4.5.4. Avaliação do mecanismo de bioissorção utilizando o bioissorvente modificado por meio de pré-tratamentos da biomassa em sistema batelada	91
4.6. Bioissorção em coluna de leito fixo.....	101
4.7. Bioissorção em sistema bicomponente	106
5. CONCLUSÕES	112
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115
APÊNDICE A.....	130

1. INTRODUÇÃO

O acentuado desenvolvimento industrial e conseqüente crescimento populacional têm gerado elevados volumes de águas residuárias provenientes de diversas atividades antropogênicas. Efluentes de origem doméstica, industrial ou agrícola devem passar por tratamentos de descontaminação antes de serem lançados nos corpos receptores.

Os metais pesados representam um dos tipos de poluentes mais persistentes presentes em efluentes industriais (AKPOR et al., 2014). O despejo de elevadas quantidades de metais pesados em corpos d'água resultam em sérios problemas ao meio ambiente e à saúde do homem devido aos seus efeitos tóxicos às várias formas de vida do ecossistema, incluindo crescimento e desenvolvimento reduzidos, câncer, mutações e em casos extremos, morte (AKPOR e MUCHIE, 2010). Além da toxicidade, os metais pesados são elementos que possuem lenta biodegradabilidade e elevada solubilidade e mobilidade em ambientes aquáticos, bioacumulando-se nas cadeias alimentares e causando alterações na estrutura e na função de qualquer espécie do ecossistema (BARAKAT, 2011; MÓDENES et al., 2011a).

Setores industriais de metalurgia, de ligas metálicas, de bateria, de síntese de corantes, de minérios, de fertilizantes, de cerâmica, de petróleo, entre outros, despejam efluentes contaminados com metais pesados (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2009b; MÓDENES et al., 2011b; HALNOR, 2015). Por essa razão, existe a necessidade de estudos em processos de remoção de metais pesados em soluções aquosas, buscando tornar o descarte de efluentes industriais em rios, lagos e córregos mais seguro para o meio ambiente e de acordo com a legislação (Resolução do CONAMA nº 430) que estabelece as condições e padrões de despejo de metais pesados em efluentes (BRASIL, 2011).

Vários métodos podem ser utilizados no tratamento de efluentes para remoção de metais pesados. Os métodos comumente utilizados incluem a precipitação química, a coagulação, os tratamentos eletroquímicos, as tecnologias utilizando membranas, a adsorção, a troca iônica e a biossorção (FU e WANG, 2011). O crescimento de pesquisas em torno do processo de biossorção está relacionado às limitações de alguns métodos convencionais de tratamento, por

exemplo, custos operacionais elevados, operação complexa ou baixa eficiência de remoção (YAN et al., 2010). A biossorção apresenta bom desempenho na remoção de diferentes espécies metálicas, não gera custos elevados, possibilita a regeneração dos metais pesados e a reutilização do biossorvente, apresenta vantajosa relação custo-benefício e, por isso, vem sendo considerada uma técnica promissora no tratamento de efluentes contaminados com metais pesados em efluentes industriais (DAS, 2010).

A biossorção envolve o uso de qualquer tipo de material biológico, desde micro-organismos inativos (como bactérias, fungos e algas), vegetais (como plantas) até resíduos agroindustriais (KRATOCHVIL et al., 1998). Na seleção de um biossorvente é importante que o potencial de remoção de metais pesados seja elevado. Para isso, a avaliação das interações que ocorrem na captura destes elementos por uma biomassa é um fator importante a ser compreendido.

Estas interações ocorrem nos grupos orgânicos presentes na superfície dos biossorventes, que funcionam como sítios ligantes (ou sítios ativos) nos quais os íons metálicos ficam retidos (KAPOOR e VIRARAGHAVAN, 1995). Destacam-se alguns grupos como carboxil, hidroxil, sulfato, amina, amida, fosfato, sulfidril, acetamido, entre outros (WANG e CHEN, 2009). De acordo com as interações físico-químicas entre os metais pesados e os sítios ativos, que dependem da origem e do processamento da biomassa e também das espécies metálicas, a biossorção pode ocorrer por diferentes mecanismos, como troca iônica, quelação, adsorção, complexação e microprecipitação. (VOLESKY & HOLAN, 1995).

Um dos principais desafios no estudo do processo de biossorção é a compreensão dos mecanismos envolvidos na captura de metais pesados por diferentes biossorventes (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2013). Este conhecimento possibilita condições para aperfeiçoamento do processo em nível molecular, desenvolvimento de processo economicamente mais viável, utilização de materiais biossorventes mais baratos e eficientes, e compreensão completa do processo, fator importante para a modelagem do sistema (VOLESKY, 2001).

Uma das variáveis que afetam o mecanismo de biossorção é o pH da solução. Este parâmetro influencia na especiação dos metais e na disponibilidade de sítios ativos do biossorvente (SCHIEWER e VOLESKY, 2000). A realização de pré-tratamentos químicos na biomassa é outro fator que influencia o mecanismo de biossorção, uma vez que causam variações na estrutura da biomassa

(JAVANBAKHT et al., 2014). A competitividade de duas ou mais espécies metálicas pelos sítios ativos da biomassa interfere nas interações entre os metais e os grupos funcionais, e, conseqüentemente, no mecanismo de bioissorção (LODEIRO et al., 2006).

Para avaliação do mecanismo de bioissorção foi utilizado o princípio de conservação de massa e o princípio de eletroneutralidade dos elementos envolvidos no processo. A concentração dos elementos presentes na fase fluida (solução aquosa) e na fase sólida (bioissorvente) foi determinada utilizando uma técnica analítica confiável e multielementar. Dentre as técnicas analíticas disponíveis, a Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF) é extremamente atrativa, pois possibilita a detecção simultânea de vários elementos numa ampla faixa de número atômico ($Z > 13$). Estas características são importantes no desenvolvimento deste trabalho devido ao interesse em se detectar todos os elementos que participam do processo de bioissorção. Além disso, a SR-TXRF também possui elevado grau de sensibilidade e baixos limites de detecção, característica importante para esta pesquisa, pois alguns elementos que possam participar do processo de bioissorção podem encontrar-se em baixas concentrações (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2010b).

Para identificação dos grupos funcionais presentes na *Egeria densa*, avaliação das interações entre os metais pesados e os grupos funcionais e compreensão das transformações que os pré-tratamentos químicos possam causar na superfície e nos sítios ativos da biomassa, é necessário técnicas instrumentais que analisem a estrutura orgânica do biomaterial. A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) possibilita estas análises por ser um método rápido e sensível em estabelecer diferenças sutis nas estruturas de materiais orgânicos (MOVASAGHI et al., 2008).

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a bioissorção dos metais cádmio e zinco utilizando a biomassa *Egeria densa*, buscando compreender as interações físico-químicas e os mecanismos envolvidos na captura destes metais por este bioissorvente. Tais objetivos serão atingidos por meio da avaliação termodinâmica do processo, da identificação dos principais grupos funcionais presentes na superfície da biomassa, da influência do pH da solução, da competitividade dos metais pelos sítios ativos e das modificações que pré-tratamentos utilizando ácidos, bases e sais possam causar na estrutura química

do biomaterial, na capacidade de remoção e nos mecanismos de bioissorção. Na literatura não se encontram trabalhos que propuseram modificações na biomassa *Egeria densa* por meio de pré-tratamentos químicos baseando-se no entendimento dos mecanismos de bioissorção de metais pesados.

A macrófita *Egeria densa* foi escolhida como material bioissorvente, pois é uma planta aquática que tem se proliferado na região oeste do estado do Paraná, principalmente no Lago de Itaipu próximo ao Recanto Biológico. Cádmiio e zinco foram escolhidos como os metais pesados a serem bioissorvidos, pois são contaminantes presentes em efluentes de indústrias de produção de baterias e de galvanoplastia presentes na região do oeste do Paraná. Além disso, encontram-se trabalhos na literatura que investigaram a capacidade de bioissorção da macrófita *Egeria densa* na remoção deste metais. A escolha de cádmio e zinco também se deu por serem elementos que possuem mesmo estado de oxidação, porém possuem propriedades físicas e químicas muito diferentes (LEE, 2000).

No Capítulo 2 é apresentada breve revisão bibliográfica na qual são abordados temas como a poluição do ambiente aquático por metais pesados, as técnicas de tratamento de efluentes contaminados com metais pesados, a descrição do processo de bioissorção, o uso de macrófitas aquáticas como bioissorventes, os fatores que influenciam o mecanismo de bioissorção, a termodinâmica do processo, a bioissorção em coluna de leito fixo e as técnicas analíticas TXRF e FTIR. O Capítulo 3 aborda a metodologia experimental utilizada para alcançar os objetivos propostos, sendo descritos os ensaios laboratoriais realizados e o tratamento dos dados obtidos no estudo. No Capítulo 4 são apresentados os resultados e as discussões sobre o estudo cinético e de equilíbrio em diferentes temperaturas, a influência do pH da solução no mecanismo de bioissorção e a dessorção dos metais pesados utilizando soluções de sais. Também será apresentada a avaliação do mecanismo de bioissorção utilizando a biomassa pré-tratada quimicamente, a avaliação da bioissorção em coluna de leito fixo utilizando a biomassa pré-tratada quimicamente e a influência da competição de cádmio e de zinco pelos sítios ativos da *Egeria densa* no mecanismo de bioissorção. No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões gerais do trabalho e sugestões para pesquisas futuras. No final da tese estão listadas as referências bibliográficas e um apêndice com a apresentação dos limites de detecção elementar da técnica SR-TXRF.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para embasamento desta pesquisa, esta seção está dividida em doze subseções que introduzirão aspectos teóricos e conceitos fundamentais dos principais temas abordados no trabalho e o estado atual dos conhecimentos relacionados ao processo de bioabsorção de metais pesados.

2.1. Problema Ambiental: Poluição do meio aquático

Os sistemas aquáticos possuem papel fundamental na produção de bens indispensáveis à vida e ao bem-estar de uma sociedade. Estes sistemas estão envolvidos na produção de energia, na navegação, na produção de alimentos, no desenvolvimento industrial, agrícola e econômico (TUNDISI, 2003).

Historicamente, o desenvolvimento das civilizações e das indústrias ocorreu ao redor de rios devido à disponibilidade de água para abastecimento e à possibilidade de utilizá-los como corpos receptores de rejeitos. A diversidade de atividades industriais resulta na geração de resíduos líquidos contaminados com poluentes orgânicos e inorgânicos. Estes rejeitos são despejados nos corpos d'água com seus poluentes característicos causando alterações na qualidade dos corpos receptores (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2013).

A poluição hídrica é definida como qualquer alteração física, química ou biológica da qualidade de um corpo d'água, que modifique sua composição ou seu estado de tal modo que não reúna as condições necessárias para a utilização às quais estava destinada no seu estado natural. Os metais pesados são um dos principais poluentes lançados nos corpos receptores pela atividade industrial (MÓDENES et al., 2011a). No Brasil, a legislação que estabelece as condições e padrões de despejo de metais pesados em efluentes é a Resolução do CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011).

2.2. Metais pesados

O termo metal pesado é utilizado para elementos químicos inorgânicos com densidade superior a 6 g cm^{-3} à temperatura de 300 K ou elementos que possuem número atômico superior a 20 (THEODORE e THEODORE, 2009; AKPOR et al., 2014).

Os metais pesados, ou elementos-traços, estão presentes naturalmente em baixas concentrações em solos, em sistemas aquáticos superficiais e subsuperficiais, nas plantas e animais, e nos seres humanos. Muitos elementos metálicos são essenciais às funções dos organismos vivos, podendo constituir uma necessidade nutricional ou desempenhar um papel fisiológico (SHERAMETI e VARMA, 2010). Porém, quando encontrados em concentrações superiores às condições naturais do meio ambiente, um processo de degradação dos recursos naturais é iniciado, tendo por consequência sérios prejuízos ao bem-estar dos seres vivos e à saúde humana. Outro problema é que devido à solubilidade e mobilidade, estes elementos bioacumulam-se em toda cadeia alimentar (MÓDENES et al., 2011b).

Dentre todas as espécies metálicas, o mercúrio, o chumbo e o cádmio estão em evidência, sendo o cádmio associado ao desenvolvimento de células cancerígenas em seres humanos (O'CONNELL et al., 2008; AKPOR et al., 2014). Na Tabela 2.1 são apresentados alguns dos principais setores industriais responsáveis pela contaminação do meio ambiente com os metais zinco e cádmio e os respectivos impactos que podem provocar na saúde do homem.

Tabela 2.1. Principais fontes de poluição e impactos na saúde do homem causados por zinco e cádmio.

Metal	Indústria	Impacto na saúde
Zinco	Revestimento e processamento metálico; Galvanização; Extração de minério; Baterias; Pinturas e tintas; Produção de aço;	Sensação de paladar adocicado e secura na garganta, tosse e fraqueza, dor generalizada, arrepios, febre, náusea e vômito, dor de estômago, enjôo, irritação na pele, anemia e esterilidade.
Cádmio	Indústria automobilística Fundição e refinação de metais; Produção de pigmentos; Formulação de tintas e cerâmicas; Galvanização; PVC e estabilização de plásticos; Baterias e fungicidas; Mineração; Indústria de equipamentos eletrônicos; Fertilizantes fosfatados.	Agente cancerígeno, teratogênico e da doença "Itai-Itai", hipertensão, deprime o sistema imunológico e está associado a problemas ósseos, doenças renais, digestivo, náusea, cólica, diarreia, problemas de reprodução e danos ao sistema nervoso central.

(AKPOR e MUCHIE, 2010; FAROOQ et al., 2010; BARAKAT, 2011; ABBAS et al., 2014).

No Brasil, segundo a legislação do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, resolução nº 430 (BRASIL, 2011), os teores máximos permitidos de cádmio e de zinco despejados pelas águas residuárias nos corpos receptores são $0,2 \text{ mg Cd L}^{-1}$, e $5,0 \text{ mg Zn L}^{-1}$.

Em função desta preocupação com os problemas ambientais causados pelo lançamento dos efluentes industriais contaminados com metais pesados, muitos estudos buscam desenvolver tecnologias capazes de minimizar a concentração destes elementos dos efluentes industriais (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2010a).

2.3. Processos de tratamento

Atualmente, diversos métodos têm sido sugeridos e investigados para o tratamento de resíduos industriais contaminados com metais pesados, por exemplo, a precipitação química, a coagulação-floculação, as tecnologias de separação utilizando membranas, os tratamentos eletroquímicos, a troca iônica, a adsorção e a biossorção (BILAL et al., 2013).

A seleção de uma destas técnicas depende de inúmeros fatores, como o tipo de resíduo, a concentração do metal a ser tratado, a concentração desejada ao final do tratamento, a praticidade na implementação e o custo-benefício (AL-RASHDI et al., 2011).

Dentre esses tratamentos, a biossorção destaca-se por ser uma tecnologia ecoamigável, pois utiliza materiais biodegradáveis que provêm de recursos renováveis, são eficientes na remoção de metais em solução aquosa e apresentam baixo custo (DEMIRBAS, 2008; SARASWAT e RAI, 2010). As outras tecnologias citadas podem apresentar inviabilidades, como elevados custos, geração de grande quantidade de lodo e ineficiência quando a concentração de metais encontra-se na faixa de 1 a 100 mg L^{-1} (MÓDENES et al., 2012; ABDOLALI et al., 2014).

Desta forma, a biossorção vem se consolidando como alternativa viável no tratamento de águas contaminadas por metais pesados (AHULWALIA e GOYAL, 2007; DEMIRBAS, 2008; PIETROBELLI et al., 2009a; MÓDENES et al., 2013; ABBAS et al., 2014; JAVANBAKHT et al., 2014; HALNOR, 2015).

2.4. Biossorção

O termo *biossorção* é definido como um processo em que sólidos de origem natural ou seus derivados são usados na retenção de metais pesados presentes em um meio aquoso (MURALEEDHARAN et al., 1991).

O estudo das interações entre biomateriais e os metais pesados tem despertado grande interesse da comunidade científica e começou a ser realizado no início da década de 1980 (VIJAYARAGHAVAN e YUN, 2008). Pesquisas foram realizadas sobre a capacidade de remoção de urânio e tório utilizando diferentes biomassas, como os fungos *Rhizopus arrhizus* e *Saccharomyces cerevisiae* e a bactéria *Pseudomonas aeruginosa* (STRANDBERG et al., 1981; TSEZOS e VOLESKY, 1981).

As interações entre materiais biológicos e os íons metálicos podem ser divididas em duas principais categorias: bioacumulação e biossorção. A bioacumulação é um processo que utiliza a biomassa em sua forma ativa, uma vez que envolve a atividade metabólica de suas células. A biossorção é um processo passivo, em que a captura e acúmulo do íon metálico são realizados com a biomassa em sua forma inativa, não dependendo do metabolismo celular (CHOJNACKA, 2010).

O processo de biossorção está fundamentado na capacidade de alguns tipos de biomassa, de origem vegetal ou animal, em concentrar e ligar metais de soluções aquosas diluídas através de seu envoltório celular (VOLESKY e NAJA, 2007). A captura dos íons metálicos é executada por meio de interações físico-químicas entre as espécies metálicas em solução e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa (KAPOOR e VIRARAGHAVAN, 1995).

A biossorção é um processo relativamente rápido, não é afetada pela toxicidade dos metais pesados e pode ser reversível, mostrando-se ser adequada para a remoção de íons metálicos (AKSU, 2005). Esta técnica também é viável na extração de íons metálicos de grandes volumes de água e pode ser seletiva, logo vem sendo considerada uma tecnologia promissora na recuperação de metais preciosos (DAS, 2010).

O processo de biossorção ocorre seguindo as seguintes etapas. Primeiramente, é necessário o contato entre a solução aquosa com metais e a biomassa. Em seguida, ocorre a separação sólido-líquido, ou seja, a transferência

do metal da fase líquida para fase sólida. E por fim, dependendo da biomassa, há a possibilidade da etapa de regeneração do bioissorvente, que resulta na recuperação dos metais em menor volume.

Entretanto, se a regeneração da biomassa não for possível e/ou compensadora, o metal poderá ser recuperado por meio de técnicas destrutivas, como incineração ou exposição a bases/ácidos fortes. No entanto, estas técnicas aumentarão a quantidade de lamas e conseqüentemente os custos associados (ATKINSON et al., 1998). Na Figura 2.1 são ilustradas as etapas que compõem o processo de bioissorção descrito acima.

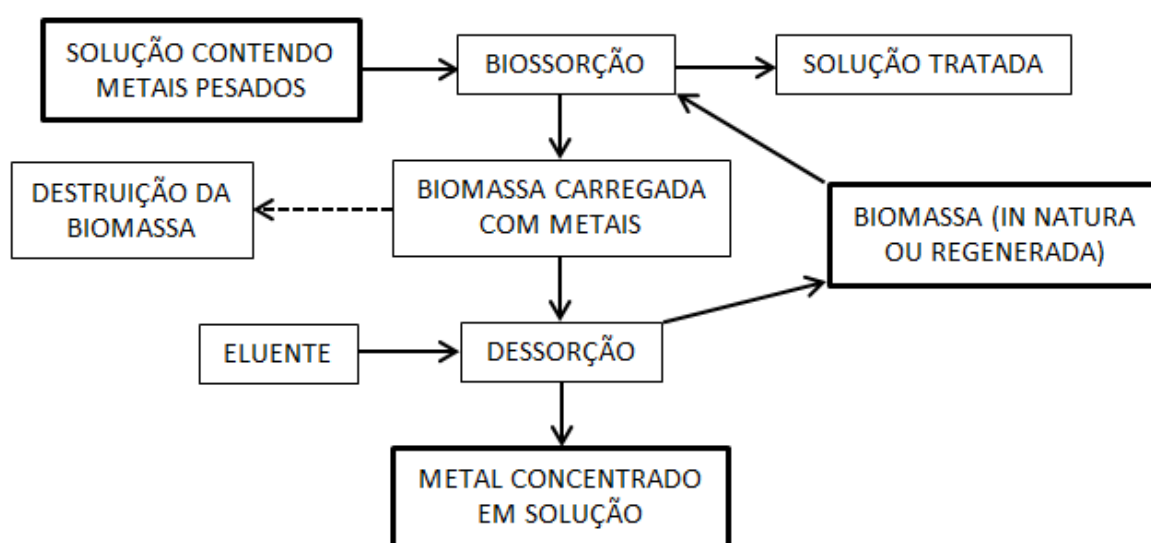


Figura 2.1. Diagrama esquemático do processo de bioissorção (CHOJNACKA, 2010).

Portanto, a regeneração do bioissorvente é uma etapa fundamental no processo de bioissorção, pois além de concentrar os metais em um pequeno volume, possibilita o reuso do bioissorvente em subseqüentes ciclos de bioissorção/regeneração (O'CONNELL et al., 2008).

Segundo AKSU (2005), a eficiência da bioissorção metálica depende de alguns fatores como o tipo de biomassa a ser utilizada no tratamento, a preparação realizada na biomassa antes de ser utilizada para remoção dos metais, a composição química do efluente a ser tratado e as condições ambientais.

Desta forma, segundo WANG e CHEN (2006), as investigações na área da bioissorção estão focadas em três principais áreas: (1) busca por materiais bioissorventes promissores, que possuam elevado potencial na remoção de íons metálicos em solução aquosa, estejam prontamente disponíveis em larga escala e

sejam de baixo custo; (2) compreensão dos mecanismos de bioadsorção e identificação das interações físico-químicas envolvidas na remoção de íons metálicos; (3) aplicação em larga escala.

2.5. Bioadsorventes

Bioadsorventes são materiais sólidos de origem biológica, utilizados para adsorção de compostos iônicos e orgânicos em soluções aquosas. Dentre os bioadsorventes estudados, destacam-se as bactérias (YE et al., 2013), os fungos (VERMA et al., 2013), as algas (GULER e SARIOGLU, 2013), as plantas aquáticas (MÓDENES et al., 2012), polpa e casca de frutas (FIORENTIN et al., 2010; ACHEAMPONG et al., 2013), bagaço de cana-de-açúcar (ALOMÁ et al., 2012), leveduras (CARMONA et al., 2012), casca e polpa de vegetais (MATA et al., 2009), casca e pó de grãos secos (WITEK-KROWIAKA e REDDY, 2013), os resíduos agrícolas (YUVARAJA et al., 2014) e outros polissacarídeos (MOON et al., 2006).

Segundo AHULWALIA e GOYAL (2007), o uso de bioadsorventes no tratamento de efluentes com metais pesados apresentam vantagens como:

- Baixo custo com material, pois as biomassas são geralmente resíduos de processos produtivos ou estão disponíveis em grandes quantidades;
- Baixo custo com transporte, pois normalmente busca-se estudar biomassas de origem regional;
- Garantia de reabastecimento do material, pois as biomassas são oriundas de fontes renováveis.

Porém, para a utilização de um novo bioadsorvente na captura de metais pesados, alguns requisitos devem ser avaliados. Por exemplo, a biomassa deve:

- Ter capacidade de acumulação elevada;
- Remover os íons metálicos de forma rápida e eficiente;
- Apresentar baixo custo, ser reutilizável, e ser adaptável a diferentes configurações operacionais;
- Ser regenerável, sendo que este processo deve ser rápido, eficiente e de baixo custo (RANGABHASHIYAM et al., 2014).

Além destes requisitos, na seleção de um bioadsorvente deve-se levar em conta a abundância, a facilidade de obtenção, o custo, a versatilidade, a seletividade e a tolerância a substâncias orgânicas (FU e WANG, 2011).

Segundo LESMANA et al. (2009), no estudo de novos bio sorventes deve-se avaliar as moléculas orgânicas que constituem sua estrutura celular. Os principais constituintes presentes no envoltório celular de um biomaterial são proteínas, carboidratos, lipídeos e compostos fenólicos (AKSU e DÖNMEZ, 2006).

Estas biomoléculas contêm diferentes grupos funcionais negativamente carregados que podem atrair e sequestrar elementos que possuem carga positiva, como os íons metálicos (CHOJNACKA, 2010). Segundo DAS et al. (2008), os grupos funcionais (ou sítios ativos) frequentemente encontrados em bio sorventes são os grupos carboxilatos, os grupos hidroxil em polissacarídeos, os grupos sulfidril e carboxil em proteínas, os grupos aminas e fosfatos em ácidos nucleicos, o grupo carbonil, os grupos fenólicos e os grupos amidas. A Tabela 2.2 ilustra os diferentes grupos funcionais envolvidos na captação de metais pesados e as respectivas classes orgânicas.

A porosidade e a área superficial também possuem grande relevância na seleção de um bio sorvente. A área superficial está diretamente relacionada com a porosidade do material. Na remoção de metais pesados, a quantidade de metais que podem ser removidos por unidade de área superficial de bio sorvente é pequena, logo, quanto maior for sua área superficial, maior será sua eficiência.

Apesar de todo material biológico ter uma habilidade bio sortiva, o uso de plantas aquáticas mortas como material bio sorvente tem se mostrado promissor (VIEIRA e VOLESKY, 2000). Estes biomateriais são vantajosos, pois apresentam elevada capacidade de captação e acúmulo de diversos metais, elevada área superficial, facilidade no acesso e no transporte, e são encontradas em abundância (MÓDENES et al., 2012). Assim, as macrófitas aquáticas tornaram-se fontes renováveis e potencialmente viáveis ao tratamento de efluentes contaminados com metais pesados.

2.5.1. Plantas aquáticas

Segundo WEAVER e CLEMENTS (1983), as plantas aquáticas, também conhecidas como macrófitas aquáticas, são constituídas por um conjunto de espécies herbáceas que habitam em ambiente aquático, solos cobertos ou saturados por água.

Tabela 2.2. Principais grupos orgânicos encontrados na superfície de biomateriais susceptíveis de participar na captura de metais pesados.

Fórmula do Grupo Funcional	Nome do Grupo Funcional	Classes Orgânicas
$R - \text{O} - \text{H}$	Hidroxil	Álcoois, carboidratos
$R - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$	Carboxil	Ácidos graxos, proteínas, ácidos orgânicos
$R - \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \\ \text{N} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Amina	Proteínas, ácidos nucleicos
$R - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} - \text{R}' \end{array}$	Éster	Lipídeos
$R - \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \\ \text{S} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Sulfidril	Cisteína (aminoácido), proteínas
$R - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	Carbonil, fim terminal	Aldeídos, polissacarídeos
$R - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$	Carbonil, interno	Cetonas, polissacarídeos
$R - \text{O} - \text{P} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Fosfato	DNA, RNA, ATP
$R - \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \\ \text{S} = \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Sulfonato	Polissacarídeos sulfatados
$R - \text{N} - \text{H}$	Amino secundário	Peptideoglicana
$R - \text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Amida	Aminoácidos
$R - \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \\ \text{P} = \text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Fosfonato	Fosfolipídeos
$R - \text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$	Fosfodiéster	Ácido teicóico, polissacarídeos, diéster, lipopolissacarídeos

VOLESKY (2003, 2007); WANG e CHEN (2009); JAVANBAKHT et al., 2014.

No Brasil, devido ao clima apropriado, diversas espécies apresentam altos índices de reprodução. Algumas macrófitas encontradas nos corpos d'água brasileiros são: *Eichhornia crassipes*, *Salvinia* sp., *Potamogeton lucens*, *Pistia stratiotes*, *Egeria densa*, *Egeria najas*, *Utricularia foliosa*, *Utricularia amethystina*, *Cabomba australis*, *Limnobium laevigatum*, *Eichhornia azurea*, *Cabomba piauhyensis*, *Ceratophyllum submersum*, *Ricciocarpus natans*, *Scirpus cubensis*, *Cyperus giganteus*, *Ludwigia* sp., entre outras (COOK e URMI-KÖNIG, 1984).

O crescimento rápido destas plantas pode obstruir rios, lagos e represas, impedindo a navegação, alterando o ecossistema aquático, e em alguns casos ocasionando o fenômeno da eutrofização (KISSMANN, 1991). Estudos têm mostrado que muitas destas plantas têm a habilidade de acumulação de poluentes, seja por interações físico-químicas ou por mecanismos dependentes do metabolismo (KUMAR et al. 2007; MÓDENES et al., 2009; ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2009a; ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2009b; MÓDENES et al., 2011b; MEITEI e PRASAD, 2013).

As vantagens de se utilizarem as plantas aquáticas mortas são a possibilidade de embalar, armazenar, transportar, usar a granel e não sofrer com intoxicação dos metais (SCHNEIDER e RUBIO, 1999). Além disso, estas plantas mesmo biologicamente inativas mantêm muitas de suas propriedades químicas, como a elevada porosidade e a composição dos tecidos vegetais, que são ricas em grupos funcionais (RUBIO et al., 2004; MÓDENES et al., 2013).

Diversos estudos foram realizados investigando o potencial de plantas aquáticas em remover metais pesados como zinco e cádmio em solução aquosa, conforme apresentado na Tabela 2.3.

2.5.1.1. Macrófita aquática *Egeria densa*

A *Egeria densa*, também conhecida por Elódea, é classificada como planta submersa enraizada, monocotiledônea, angiosperma, perene e dióica, pertencente à família Hydrocharitaceae, com origem na América do Sul, sendo nativa a leste dos rios Paraná e Paraguai (BINI e THOMAZ, 2005).

Esta planta possui como características raiz simples, adventícia, caule monomórfico, alongado, podendo chegar a 3 m de comprimento, ou mais, com folhas simples não diferenciadas em pecíolo e lamina (YARROW et al., 2009). Na Figura 2.2 é ilustrada uma imagem da macrófita *Egeria densa*.

Tabela 2.3. Plantas aquáticas utilizadas na bio sorção de cádmio e de zinco.

Metal	Biossorbentes	q _{max} (mmol g ⁻¹)	Referências
Cd	<i>Ulva lactuca</i>	0,26	SARI e TUZEN, 2008
	<i>Eichhornia crassipes</i>	0,33	MÓDENES et al., 2011a
	<i>Sargassum</i> sp.	0,66-0,79	DAVIS et al. 2000
	<i>Gracillaria</i> sp	0,30	SHENG et al. 2004
	<i>Ascophyllum nodosum</i>	0,75	CHONG e VOLESKY, 1995
	<i>Phragmites australis</i>	0,09	SOUTHICHAK et al., 2006
	<i>Spirodela polyrhiza</i>	0,28	MEITEI e PRASAD, 2013
	<i>Lemna minor</i>	0,70	SAYGIDEGER et al., 2005
	<i>Hydrilla verticillata</i>	0,13	BUNLUESIN et al., 2007
	<i>Fontinalis antipyretica</i>	0,25	MARTINS et al., 2004
	<i>Caulerpa lentillifera</i>	0,04	PAVASANT et al., 2006
	<i>Egeria densa</i>	0,64	PIETROBELLI et al., 2009b
Zn	<i>Ulva fasciata</i> sp.	0,21	KUMAR et al. 2007
	<i>Gracillaria</i> sp.	0,40	SHENG et al. 2004
	<i>Sargassum</i> sp.	0,50	SHENG et al. 2004
	<i>Ceratophyllum demersum</i>	0,21	KESKINKAN et al., 2004
	<i>Myriophyllum spicatum</i>	0,24	KESKINKAN et al., 2003
	<i>Ascophyllum nodosum</i>	0,68	CHONG e VOLESKY, 1995
	<i>Phragmites australis</i>	0,09	SOUTHICHAK et al., 2006
	<i>Fontinalis antipyretica</i>	0,18	MARTINS et al., 2004
	<i>Eichhornia crassipes</i>	0,19	MAHAMADI e NHARINGO, 2010
	<i>Caulerpa lentillifera</i>	0,04	PAVASANT et al., 2006
		<i>Egeria densa</i>	0,46

**Figura 2.2.** Macrófita *Egeria densa* (<http://www.tropicalfishsite.com/egeria-densa>).

A *Egeria densa* é uma planta que apresenta flores no seu período reprodutivo que, depois de fecundadas, se tornam frutos (angiosperma). Porém, sua principal forma de reprodução é por fragmentação do caule. Neste tipo de

reprodução cada fragmento que sai do caule desenvolve-se originando uma nova planta, que é um clone, pois tem material genético idêntico àquela planta de origem (RODELLA et al., 2006). Este tipo de reprodução facilita o rápido desenvolvimento da planta em ambientes favoráveis, tornando-se um problema em lagos e represas (OLIVEIRA et al., 2005). No Brasil, a macrófita *Egeria densa* é uma das espécies que mais tem causado prejuízos na navegação e, principalmente na geração de energia elétrica (BINI et al., 1999).

Além do conhecimento das características físico-químicas e biológicas da biomassa, no estudo de viabilidade de um bioissorvente em recuperar metais pesados, uma análise dos fatores que afetam a capacidade de remoção dos metais e uma avaliação dos mecanismos de bioissorção deve ser realizada (AHALYA et al., 2003; KHANI et al., 2008).

2.6. Fatores que influenciam na bioissorção

O desempenho do processo de bioissorção de metais pesados é influenciado por diferentes condições experimentais como pH da solução, tempo de bioissorção, temperatura, força iônica e o efeito da presença de outros íons, concentração da biomassa e do íon metálico, tamanho de partícula, velocidade de agitação e realização de pré-tratamento químico na biomassa (RAMELOW et al., 1992; NAJA et al., 2010).

Um dos fatores de maior importância na bioissorção de metais pesados é o valor do pH da solução. É comum que a captura de metais seja mais efetiva com o aumento do pH da solução (TSEZOS e VOLESKY, 1981). Apenas íons metálicos que possam ser encontrados em solução na forma de complexos carregados negativamente ou que possuam forte tendência em formar ligações covalentes, podem apresentar redução na quantidade de metal removido com o aumento do pH da solução (RAMELOW et al., 1992).

O pH da solução pode influenciar a bioissorção de metais pesados de três formas. Primeiramente, a variação do pH modifica o estado dos sítios ativos do bioissorvente, uma vez que para baixos valores de pH, os sítios ativos encontram-se protonados, resultando em competição entre prótons (H^+) e os íons metálicos pelos grupos funcionais da biomassa, diminuindo a capacidade de sorção dos metais (TOBIN et al., 1984). Além disso, a natureza ácida fraca dos sítios ativos

também favorece a captação dos metais em pH's elevados (PAGNANELLI *et al.*, 2003).

Em segundo lugar, para soluções com pH's muito ácidos ou básicos, como no caso de algumas soluções eluentes testadas para regeneração do bioissorvente, podem ocorrer danos à estrutura do biomaterial. O contato entre a biomassa e soluções com pH's extremos pode resultar em perda de massa significativa, redução na capacidade de sorção e distorção das células (KUYUCAK e VOLESKY, 1989a).

E em terceiro lugar, a especiação dos metais em solução varia de acordo com o pH, que influencia o processo de bioissorção, uma vez que íons livres geralmente são capturados com mais facilidade do que espécies complexas, que precipitam mais facilmente (PAGNANELLI *et al.*, 2003). Quando o pH da solução é baixo, os metais podem ser encontrados como íons ou íons hidratados, enquanto para pH mais elevado podem ser encontrados como complexos. A formação de complexos na forma de óxidos e hidróxidos metálicos é chamada de hidrólise (BAES e MESMER, 1976). Além disso, a elevação do pH pode resultar na diminuição da solubilidade dos complexos metálicos, ocasionando sua precipitação (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998). Desta forma, por mais que a remoção de metais seja mais efetiva conforme aumento do pH da solução, muitos estudos de bioissorção de metais pesados são conduzidos em baixos valores de pH a fim de evitar a formação de precipitados (VOLESKY e HOLAN, 1995, PIETROBELLI *et al.*, 2009b; MALAMIS e KATSOU, 2013).

Outro importante parâmetro a ser inicialmente estudado é o tempo de bioissorção (ou tempo de equilíbrio), que determina o tempo mínimo de contato entre o bioissorvente e a solução metálica em que a concentração residual dos metais não se altere. Para diferentes condições operacionais o tempo de equilíbrio pode variar (FAROOQ *et al.*, 2010).

O processo de bioissorção de metais utilizando plantas aquáticas é usualmente rápido. Dependendo das condições experimentais, o tempo de equilíbrio pode variar de 20 minutos a 2 horas, para diferentes tipos de macrófitas (BUNLUESIN *et al.*, 2007; PAVASANT *et al.*, 2006; KUMAR *et al.* 2007; SARI e TUZEN, 2008; MÓDENES *et al.*, 2011b; MEITEI e PRASAD, 2013). Segundo PIETROBELLI *et al.* (2009a), o tempo de equilíbrio da macrófita *Egeria densa* na remoção de cádmio e zinco variou entre 30 minutos e 1 hora.

A temperatura também influencia o processo de bioissorção (NAJA et al., 2010). Segundo SAG e KUTSAL (2000), variações na temperatura de bioissorção podem afetar vários fatores como a estabilidade das espécies metálicas inicialmente presentes em solução, a estabilidade do complexo metal-bioissorvente dependendo dos sítios ativos, a configuração da membrana celular da biomassa e a ionização dos grupos químicos no envoltório celular.

A remoção dos metais pode ser favorecida pelo aumento da temperatura, pois com a elevação da energia do sistema pode ocorrer a ruptura de ligações no bioissorvente que possivelmente podem aumentar o número de sítios ativos disponíveis ou pode aumentar a afinidade dos sítios ativos por metais (MEHTA e GAUR, 2005). Além disso, a elevação da energia do sistema facilita o ataque dos metais na superfície do bioissorvente, pois a camada limite ao redor da partícula torna-se mais fina, reduzindo a resistência à transferência de massa e facilitando a difusão intrapartícula (MALAMIS e KATSOU, 2013).

No entanto, a elevação da temperatura pode ocasionar redução na capacidade de bioissorção da biomassa devido aos danos físicos que o aumento da energia do sistema possa causar na estrutura do bioissorvente (MAMERI et al., 1999; SARI et al., 2011). Logo, a avaliação da bioissorção em uma faixa de temperatura pode indicar se o processo é endotérmico ou exotérmico.

Estudos mostram ser razoável operar o processo de bioissorção em temperatura ambiente (entre 20 a 35 °C), pois nesta faixa de temperatura, a influência sobre a bioissorção é mínima, é uma condição fácil de ser replicada e que não exige muitos custos, pois muitas vezes não há a necessidade de se fornecer energia (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997; SUHASINI, et al., 1999; ARIEF et al., 2008; PIETROBELLI et al., 2009b; ABBAS et al., 2014; ZABOCHNICKA-ŚWIĄTEK e KRZYWONOS, 2014). Entretanto, para cada estudo da bioissorção deve-se determinar qual a melhor temperatura de operação e avaliar o seu efeito sobre o processo.

Outro importante parâmetro na bioissorção de metais pesados é o efeito da força iônica (DAUGHNEY e FEIN, 1998; BORROK e FEIN, 2005). Ela é a medida da concentração de íons (cátions e ânions) dissolvidos em solução e pode afetar significativamente as propriedades da dupla camada elétrica que é formada na interface da partícula com o líquido, no contato entre a superfície da biomassa com os íons em solução (SCHIEWER e WONG, 2000).

Segundo SPOSITO (1984), o aumento da força iônica reduz a espessura da dupla camada elétrica, aumentando a neutralização da superfície da biomassa carregada negativamente, resultando na redução da quantidade de metais capturados. Portanto, o aumento da força iônica reduz a capacidade de bioissorção.

A força iônica também pode afetar a competição entre os íons dissolvidos pelos sítios ativos da biomassa. Os efeitos combinados de retenção de dois ou mais metais também depende da quantidade de elementos que competem pelos sítios de ligação e a concentração de cada um em solução (SAG e KUTSAL, 1996). A forte competitividade entre diferentes espécies metálicas pelos sítios ativos da biomassa reduz a capacidade de remoção do metal de interesse, sendo que sua capacidade de remoção dependerá de sua força de ligação com os grupos funcionais da biomassa (LODEIRO et al., 2006).

Segundo VOLESKY (2003), metais *leves* (alcalinos e alcalinos terrosos) formam ligações mais fracas com os sítios ativos presentes na biomassa do que metais *pesados* (transição). Estudos mostram que a interferência que metais leves (como sódio, potássio e magnésio) causam na remoção de metais pesados é pequena, ao contrário do cálcio que compete com os metais pesados pelos sítios ativos (SANDAU et al., 1996; KAEWSARN, 2002; FRANÇA et al., 2002; DENG et al., 2007).

A afinidade dos ânions pelos sítios ativos segue a seguinte ordem decrescente: SO_4^{2-} , I^- , NO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, SCN^- , Br^- , Cl^- , F^- . Logo, considerando os ânions de três ácidos fortes (ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido clorídrico), observa-se que o ânion cloreto (Cl^-) é o que apresenta menor afinidade com grupos funcionais. Portanto, é o mais apropriado para se usar como eletrólito no controle da força iônica, uma vez que não afeta significativamente a remoção de metais pesados.

A concentração inicial de metais em solução é outro fator que influencia o processo de bioissorção. A taxa de remoção de metais pesados se eleva juntamente ao aumento de sua concentração inicial quando a quantidade de bioissorvente é mantida constante. No entanto, a capacidade de sorção é limitada pelo número de sítios ligantes do bioissorvente. Assim, a partir deste limite, a taxa de remoção de metais é reduzida com o aumento da concentração inicial dos metais em solução (SANDAU et al., 1996; SAHIN et al., 2013).

A quantidade de bioissorvente também influencia o processo de bioissorção. Em teoria, aumentando-se a quantidade de biomassa, eleva-se o número de sítios ativos e por consequência a quantidade de metais removidos. No entanto, a capacidade bioissorativa de metais é inversamente proporcional à quantidade inicial de biomassa quando a concentração inicial dos metais é mantida constante (WANG e CHEN, 2006; SARI e TUZEN, 2008). Os motivos para este comportamento incluem disponibilidade limitada de soluto, alterações nas interações eletrostáticas, interferências entre os sítios ativos e redução da mistura em quantidades mais elevadas de biomassa, que dificulta a transferência dos metais para o bioissorvente (MEHTA e GAUR, 2001).

As forças eletrostáticas entre as partículas podem influenciar a eficiência da bioissorção, sendo que quanto maior for a distância entre as partículas, maior poderá ser a quantidade de metal removida (ITOH et al., 1975). Para KARTHIKEYAN et al. (2007), elevadas concentrações de biomassa podem formar agregados de partículas, reduzindo a área superficial disponível para a bioissorção.

Portanto, na investigação desse processo é importante identificar o potencial máximo de remoção do bioissorvente para cada espécie metálica a ser estudada, para depois conduzir os experimentos com a concentração inicial de soluto mais alta possível com a menor quantidade de biomassa.

A influência do tamanho das partículas do bioissorvente na captura de metais pesados depende do tipo de biomassa e do tipo de metal a serem estudados. Geralmente, partículas com baixa granulometria possuem maior área superficial, que favorecem a bioissorção e resultam em menores tempos de equilíbrio (VIJAYARAGHAVAN e YUN, 2008). Porém, este comportamento não se repete para todos os tipos de bioissorvente. Para as macrófitas *Sargassum fluitans* e a *Ascophyllum nodosum*, tratadas com formaldeído e glutaraldeído, as capacidades de remoção de cádmio, cobre, níquel, zinco e chumbo melhoraram com o aumento do tamanho das partículas (LEUSCH et al., 1995).

Em contrapartida, o tamanho das partículas da macrófita *Egeria densa* não apresentou influência na capacidade de remoção de cobre, zinco e cádmio em uma faixa de granulometria estudada (MÓDENES et al., 2011a; MÓDENES et al., 2011b). Nesse caso, considerando a geometria do bioissorvente como lâminas finas, a redução da granulometria não proporcionou aumento da capacidade de

bioissorção, pois esta redução ocorreu na largura e comprimento, sendo que a espessura, que determina a distância para a difusão, se mantém constante para as diferentes granulometrias (COSSICH et al., 2002).

Os trabalhos citados mostram que a variação da granulometria de um bioissorvente pode ou não influenciar em sua capacidade de remoção de metais pesados, mostrando que a avaliação do tamanho das partículas do bioissorvente é um parâmetro importante a ser estudado. Neste sentido, deve-se buscar uma granulometria que favoreça ao máximo a remoção de metais e que também seja suficientemente resistente para suportar as pressões e as condições extremas aplicadas durante os ciclos de bioissorção/regeneração (VIJAYARAGHAVAN e YUN, 2008).

A velocidade de agitação é outro importante parâmetro no processo de bioissorção, pois influencia na distribuição dos metais pesados no seio da solução e na formação do filme estagnado (filme externo) na interface sólido-líquido (CRINI e BADOT, 2008). A taxa de difusão dos metais pode aumentar conforme aumento da velocidade de agitação, devido há geração de maior turbulência na solução, elevação da mobilidade dos metais e diminuição da espessura da camada limite do filme externo (DAS, 2010).

No entanto, a taxa de difusão dos metais começa a reduzir ao momento que a velocidade de agitação é tão elevada que a turbulência gerada é muito alta e dificulta o contato entre o metal e a superfície do bioissorvente. Portanto, o estudo da agitação mais adequada é significativa no processo de bioissorção (MAMERI et al., 1999).

Alguns trabalhos mostraram que a velocidade de agitação considerada suficiente para assegurar que todos os sítios ativos da biomassa fiquem disponíveis para a remoção dos metais, variaram entre 100 a 300 rpm (MAMERI et al., 1999; CRUZ et al., 2004; MARTINS et al., 2006; YE et al., 2013; YUVARAJA et al., 2014).

Por fim, a realização de pré-tratamentos químicos na biomassa tem por finalidade modificar as características e os grupos funcionais de sua superfície de forma a facilitar a ligação dos metais com o bioissorvente. Estas modificações podem ocorrer por meio da remoção/criação de grupos orgânicos ou pela maior exposição dos sítios ativos (WANG e CHEN, 2009).

Na literatura, os reagentes já utilizados no tratamento de biomassas foram:

- Sais como cloreto de cálcio: podem gerar novos locais para a ligação dos íons metálicos por induzir reações de reticulação entre as cadeias poliméricas dos exopolissacarídeos da biomassa (MATHEICKAL et al., 1999; KUMAR e GAUR, 2011) ou podem prevenir a lixiviação de componentes adsorvíveis da biomassa para a solução, elevando a estabilidade do biossorbente (CAZÓN et al., 2012).
- Compostos orgânicos como formaldeído e glutaraldeído: favorecem modificações químicas entre os grupos funcionais adjacentes, induzindo a formação de ligações de reticulação entre os grupos funcionais, principalmente os grupos hidróxidos (CHONG e VOLESKY, 1995; LEUSCH et al., 1995; YANG e VOLESKY, 1996; BHATTI et al., 2009; CAZÓN et al., 2012);
- Bases como hidróxido de sódio: podem diminuir a protonação da superfície do biossorbente, permitindo a ligação do sódio aos grupos funcionais, promovendo aumento da atração eletrostática da biomassa pelos íons metálicos, facilitando a troca iônica (MEHTA e GAUR, 2001; KUMAR e GAUR, 2011) ou podem destruir enzimas autolíticas, causando a putrefação da biomassa e a liberação de biopolímeros que encobriam sítios ativos (BHATTI et al., 2009; GULER e SARIOGLU, 2013).
- Ácidos como ácido clorídrico e ácido nítrico: podem promover a troca entre metais leves e íons hidrogênio na superfície da biomassa (DAVIS et al., 2000; MEHTA e GAUR, 2001; YAZICI et al., 2008) ou podem dissolver os polissacarídeos da parede celular externa e modificar a estrutura do biossorbente, criando novos grupos funcionais ou aumentando a porosidade e a área superficial do biossorbente (BHATTI et al., 2009; KUMAR e GAUR, 2011).

Nos trabalhos citados acima, nos quais foi investigado o comportamento do biossorbente na remoção de metais pesados após o pré-tratamento da biomassa, o potencial de remoção do biossorbente pré-tratado foi superior ao biossorbente *in natura*. Porém, alguns estudos elucidam que o uso de pré-tratamentos no biossorbente pode também reduzir o desempenho da biomassa (KUYUCAK e VOLESKY 1989b; FIGUEIRA et al., 2000; MEHTA e GAUR, 2001; GULER e SARIOGLU, 2013).

Apesar da aplicação contínua e crescente de diversos biomateriais, e do estudo dos fatores que influenciam o processo de remoção de metais pesados, os mecanismos de bioissorção devem ser compreendidos para se atingir as melhores condições no processo de tratamento.

2.7. Mecanismos de bioissorção

Os mecanismos de bioissorção diferem-se quantitativa e qualitativamente de acordo com a espécie de biomassa, a sua origem e o seu processamento, e também de acordo com as condições experimentais do processo (DAS et al., 2008). Estudos relacionados à bioissorção de metais pesados mostraram que a avaliação dos mecanismos é por vezes complexa (VOLESKY, 2001). A captura de metais pesados pode ocorrer pelos mecanismos de microprecipitação, complexação, quelação, adsorção e troca iônica.

Devido à complexidade dos biomateriais, estes mecanismos podem ocorrer individualmente ou simultaneamente. Em muitos estudos, a troca iônica tem sido referida como o mecanismo predominante na bioissorção de metais pesados (CHOJNACKA, 2010; MÓDENES et al., 2013; ABDOLALI et al., 2014; HE e CHEN, 2014). No entanto, a maioria dos estudos de bioissorção mantém a análise de dados experimentais utilizando modelos originalmente desenvolvidos para adsorção com carvão ativado granular (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998). A Tabela 2.4 apresenta os mecanismos de captação de diferentes metais pesados por parte de diferentes bioissorventes.

2.7.1. Microprecipitação

A microprecipitação consiste na deposição de material eletricamente neutro na superfície da biomassa e não necessariamente envolve uma ligação entre a biomassa e o metal depositado. O aprisionamento físico de metais precipitados na matriz polimérica da biomassa é uma forma importante de remoção de metais pesados (AHALYA et al., 2003).

A microprecipitação pode ocorrer por meio da variação das condições ambientais próximas à superfície do bioissorvente, levando à variação do pH do meio aquoso, resultando na formação de precipitados metálicos que se depositarão na superfície da biomassa. Embora os biopolímeros sejam constituídos principalmente de polissacarídeos neutros, eles podem também

conter compostos tais como ácido urônico, hexoaminas e fosfatos ligados organicamente, que também podem complexar e precipitar metais pesados (MURALEEDHARAN et al., 1991).

Tabela 2.4. Mecanismos de bio sorção para diferentes tipos de bio sorvente e metais pesados.

Metal	Bio sorvente	Mecanismo de remoção	Referência
Cd	<i>Rhizoclonium</i>	Troca iônica	CRIST et al., 1994
	<i>Sargassum fluitans</i>	Quelação	FOUREST e VOLESKY, 1996
	<i>Polpa de beterraba</i>	Troca iônica	REDDAD et al., 2002
	<i>Sargassum vulgaris</i>	Quelação	RAIZE et al., 2004
	<i>Sargassum sp. e Padina sp.</i>	Quelação	SHENG et al., 2004
	<i>Spirulina sp</i>	Adsorção química	CHOJNACKA et al., 2005
	<i>Egeria densa</i>	Troca iônica	MÓDENES et al., 2013
Cu	<i>Aspergillus niger</i>	Quelação	MUZZARELLI et al., 1980
	<i>Vaucheria</i>	Troca iônica	CRIST et al., 1994
	<i>Chlorella vulgaris</i>	Adsorção química	DARNALL et al., 1986
	<i>Polpa de beterraba</i>	Troca iônica e complexação	REDDAD et al., 2002
	<i>Sargassum sp. e Padina sp.</i>	Quelação	SHENG et al., 2004
	<i>Spirulina sp</i>	Adsorção química	CHOJNACKA et al., 2005
	<i>Egeria densa</i>	Troca iônica	ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2013
Zn	<i>Chlorella vulgaris</i>	Adsorção química	DARNALL et al., 1986
	<i>Polpa de beterraba</i>	Troca iônica e complexação	REDDAD et al., 2002
	<i>Sargassum sp. e Padina sp.</i>	Quelação	SHENG et al., 2004
	<i>Egeria densa</i>	Troca iônica	MÓDENES et al., 2013
Ni	<i>Ecklonia maxima</i>	Troca iônica	WILLIAMS e EDYVEAN, 1997
	<i>Sargassum vulgaris</i>	Troca iônica	RAIZE et al. 2004
	<i>Sargassum sp. e Padina sp.</i>	Quelação	SHENG et al., 2004
Pb	<i>Rhizoclonium</i>	Troca iônica	CRIST et al., 1994
	<i>Sargassum fluitans</i>	Quelação	FOUREST e VOLESKY, 1996
	<i>Sargassum sp. e Padina sp.</i>	Quelação	SHENG et al., 2004

A microprecipitação pode ser facilitada pela ligação dos metais pesados aos sítios ativos da biomassa, o qual serve como sítio de nucleação para adicional precipitação (MAYERS e BEVERIDGE, 1989). Este mecanismo não está

limitado a uma monocamada ou à saturação dos sítios ativos, pois as células podem acumular várias vezes seu peso seco em metal (MURALEEDHARAN et al., 1991).

2.7.2. Complexação

A remoção de metais em solução pode ocorrer por meio da formação de complexos na superfície da célula da biomassa após a interação entre o metal e os sítios ativos (AHALYA et al., 2003). A complexação tem papel importante na interação metal-ligante. Um complexo, também denominado como um composto de coordenação, é uma molécula poliatômica, que consiste de um ou mais átomos centrais, usualmente cátions metálicos, rodeados e adjuntados por outros ligantes (WESTALL, 1987). Quando uma das espécies é um íon metálico, o resultado é conhecido como complexo metálico.

Segundo NAJA (2010), os complexos podem ser neutros, positivamente ou negativamente carregados. O número de átomos ligantes, que estão diretamente adjuntados ao átomo central, é chamado de número de coordenação, e pode ser maior que a valência do átomo central. Os números de coordenação mais comuns são 4 e 6.

Este mecanismo de bioissorção pode envolver a coordenação de um íon metálico com um grupo funcional da parede celular como, por exemplo, o ácido carboxílico. Este fenômeno pode trocar os estados de oxidação dos metais tanto para torná-los solúveis como insolúveis. Na Figura 2.3 é apresentada a complexação de um íon metálico mediante um ácido carboxílico.

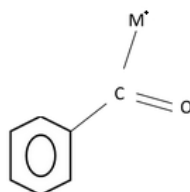


Figura 2.3. Formação de um complexo entre um ácido carboxílico e um íon metálico (Adaptado de VÁSQUEZ, 2005).

2.7.3. Quelação

O quelato é um complexo que tem a facilidade de ter dois átomos diferentes coordenados com o íon metálico, facilitando a formação de um semianel que seqüestra o íon de interesse. Micro-organismos podem produzir

ácidos orgânicos (ácido cítrico, ácido oxálico, ácido láctico, ácido málico, etc) que podem produzir quelatos com os íons metálicos resultando na formação de moléculas metalo-orgânicas (AHALYA et al., 2003).

A quelação baseia-se na formação de um quelato constituído por um composto orgânico unido ao íon metálico de interesse por pelo menos dois sítios ativos. Alguns exemplos de agentes quelantes são: citrato de sódio, politrifosfato de sódio, ácido nitrilotriacético (NTA) e ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). Na Figura 2.4 tem-se a ilustração da formação de um quelato entre EDTA e um íon metálico.

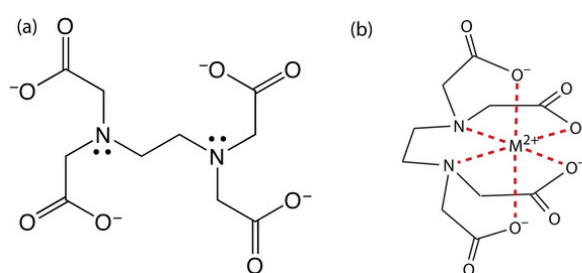


Figura 2.4. Estrutura do EDTA na forma totalmente desprotonada (a), estrutura EDTA-metal divalente com número de coordenação 6 (b) (Adaptado de VÁSQUEZ, 2005).

2.7.4. Adsorção

A adsorção é um processo no qual substâncias solúveis presentes em solução aderem-se a uma superfície sólida, ocorrendo transferência seletiva de um ou mais solutos de uma fase fluida para uma fase sólida (TOBIN et al., 1994). Na adsorção, a atração entre os metais pesados e o biossorvente geralmente baseia-se nas cargas eletrostáticas.

Para a ocorrência da adsorção, os sítios ativos do biossorvente devem estar livres para aceitar os íons metálicos. Basicamente, podem existir dois tipos de interações entre o biossorvente e os íons metálicos, interações do tipo física ou química (PUMPEL e SCHINNER, 1997). A nível molecular, dependendo da energia envolvida na interação entre a superfície do biossorvente e o soluto a ser adsorvido, o processo pode ser classificado em termos como fisiossorção e quimiossorção (YADLA et al., 2012).

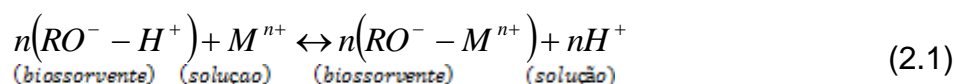
2.7.5. Troca iônica

A troca iônica é definida como o intercâmbio de íons (cátion ou ânion) na superfície de um sólido. Na transição do íon da fase fluida para a fase sólida, ele

liga-se no sólido ao deslocar outro íon de espécie diferente, porém com o mesmo tipo de carga, que estava inicialmente ligado à fase sólida (FU e WANG, 2011).

A parede celular dos micro-organismos contém polissacarídeos que são basicamente blocos que envolvem íons de maior e menor afinidade ligados aos sítios ativos. Ao contrário da adsorção, não é necessário que estes sítios estejam livres, pois este mecanismo se baseia na troca de íons com diferentes afinidades pelo bioissorvente. Dependendo das condições do meio, o íon de maior afinidade é capaz de trocar de posição com o íon que estava ligado no sítio ativo (AHALYA et al., 2003).

Segundo KURNIAWAN et al. (2006), a reação de troca de íons positivos (cátions) pode ser descrita genericamente pela Equação (2.1).



Em que (-RO⁻) representa o grupo aniônico (sítio ativo) que inicialmente estava ocupado pelo próton H⁺. Na reação, o próton H⁺ é trocado pelo íon metálico M. O termo n representa o coeficiente do componente de reação, que depende do estado de oxidação do íon metálico.

Por meio do entendimento dos tipos de interações que ocorrem entre os metais pesados e os sítios ativos da biomassa, e conseqüentemente a identificação dos mecanismos de bioissorção, surge a possibilidade de:

- Otimizar o processo de bioissorção a nível molecular;
- Manipular a seletividade dos bioissorventes por metais de interesse;
- Manipular as propriedades de bioissorção da biomassa no momento em que estão sendo biosintetizadas durante o crescimento celular;
- Desenvolver materiais bioissorventes eficientes e economicamente atrativos;
- Simplificar a avaliação e a investigação do processo, que poderão ser mais focadas;
- Ativar biomateriais que não exibem comportamento bioissorativo atrativo (VOLESKY, 2001).

Desta forma, o conhecimento dos mecanismos de bioissorção é essencial para o entendimento do processo, possibilitando a especificação e controle de parâmetros que possam aumentar a velocidade, a quantidade e a especificidade

da acumulação metálica, que servem como base para considerações estequiométricas que constituem o fundamento da modelagem matemática do processo de bioissorção (FOUREST e VOLESKY, 1996).

2.8. Regeneração da biomassa

O processo de regeneração (ou dessorção) consiste basicamente em submeter a biomassa ao contato com certas soluções ou a condições específicas e adversas ao processo de bioissorção de determinado soluto, promovendo sua liberação e a restituição da forma original do bioissorvente. Desta forma, a biomassa regenerada pode ser reutilizada para remoção do soluto.

Os estudos de bioissorção/dessorção auxiliam na compreensão de como os metais se ligam ao bioissorvente, fornecendo informações sobre o mecanismo de bioissorção de metais pesados.

A possibilidade de regeneração da biomassa carregada com metais auxilia a minimização de custos do processo, possibilita a recuperação dos metais removidos da fase líquida e permite que o biomaterial possa ser utilizado em subsequentes ciclos de bioissorção/dessorção (FOMINA e GADD, 2014).

A seleção da solução regeneradora (ou solução eluente) é o primeiro passo no estudo da dessorção. O eluente selecionado deverá concentrar o metal pesado em um pequeno volume sem danificar a biomassa, para que seja mantida a eficiência do processo de bioissorção.

Estudos de dessorção têm fornecido dados sobre a reversibilidade do processo de bioissorção utilizando ácidos como eluente. Além do HCl, que constitui um dos ácidos mais utilizados, são usados $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$, $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ e o ácido orgânico $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$. Contudo, deve-se considerar que elevadas concentrações ácidas podem danificar os bioissorventes, limitando o seu uso em ciclos consecutivos.

Além dos ácidos, sais como nitrato de cálcio e carbonato de cálcio têm sido utilizados como soluções regeneradoras (DINIZ e VOLESKY, 2006). Contudo, os carbonatos formam complexos com os metais, podendo também danificar a biomassa devido à possibilidade de originarem elevados valores de pH de equilíbrio. O $\text{EDTA}_{(\text{aq})}$, forte agente quelante, também é normalmente utilizado como eluente (FERRAZ et al., 2004). Na Tabela 2.5 são apresentados estudos que têm sido efetuados em busca da regeneração de plantas aquáticas.

Estes estudos indicam que a eficiência na regeneração do biossorvente depende do agente eluente, da espécie de planta e dos metais a serem dessorvidos.

Tabela 2.5. Soluções eluentes testadas na regeneração de plantas aquáticas utilizadas como biossorvente de íons metálicos.

Biomassa	Eluente	Metais	Referências
<i>Sargassum fluitans</i>	HCl	Cd	YANG E VOLESKY, 1996
<i>Spirulina</i> sp.	EDTA e HNO ₃	Cr, Cd e Cu	CHOJNACKA et al., 2005
<i>Ascophyllum nodosum</i>	H ₂ SO ₄ , HCl, KCl, NH ₄ OH, EDTA, CaCl ₂ , KHCO ₃ e KSCN	Co	KUYUCAK e VOLESKY, 1989a
<i>Ecklonia maxima</i>	HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , CH ₃ COOH, NaHCO ₃ , NaCl, CaCl ₂ , K ₂ CO ₃ e Na ₂ EDTA	Cd	STIRK e STADEN, 2002
<i>Ecklonia maxima</i>	NaCl	Cu, Pb e Cd	FENG e ALDRICH, 2004

A regeneração do biossorvente pode requerer o uso de diferentes metodologias. A recuperação dos metais poderia ser realizada pela aplicação contínua de ciclos de biossorção/dessorção em processos fechados (batelada) ou em processos de coluna de leito fixo. Segundo WHEATON e LEFEVRE (2000), ao longo dos últimos anos diversas tecnologias de regeneração têm sido desenvolvidas e aprimoradas, em especial para serem aplicadas em sistemas de biossorção em colunas.

2.9. Equilíbrio de biossorção

A remoção de um soluto de uma fase fluida para a superfície de um sólido biossorvente conduz à distribuição termodinamicamente definida deste soluto entre as fases líquida e sólida, quando o sistema alcança o equilíbrio. A forma mais comum de apresentar esta distribuição é expressando a quantidade de soluto por unidade de massa de adsorvente, q_e (mg g⁻¹), como função da concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida, C_e (mg L⁻¹), em uma temperatura constante (SLEJKO, 1985). Por meio das informações relativas a esta função obtêm-se as isotermas de adsorção, que são apresentadas na forma de gráficos q_e x C_e .

Existem diversos tipos de modelos de isotermas para descrever o processo de biossorção, como as isotermas de Langmuir, de Freundlich, de Redlich Peterson, de Dubinin Kaganer Radushkevich (DKR), de Tempkin e de Sips. Estes

modelos, que foram originalmente desenvolvidos para descrever o processo de adsorção de gases, têm sido amplamente utilizados para descrever o equilíbrio de bioadsorção de metais pesados (YDLA et al., 2012; HE e CHEN, 2014). Dentre estes modelos, a isoterma de Langmuir fornece parâmetros que são utilizados na avaliação termodinâmica do processo de bioadsorção. Este modelo assume as seguintes hipóteses (LANGMUIR, 1918):

- A superfície é tratada como uniforme, ou seja, todos os sítios de adsorção são equivalentes;
- Cada sítio ativo pode acomodar somente um soluto;
- Somente uma espécie de soluto pode ser adsorvida (ausência de competitividade);
- A adsorção é limitada a monocamada;
- A energia de adsorção, para todos os sítios é idêntica e independente da presença de espécies adsorvidas nos sítios vizinhos.

O modelo da isoterma de Langmuir é descrito pela Equação 2.2.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.2)$$

Em que:

K_L : constante de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$);

q_{\max} : capacidade máxima de remoção (mg g^{-1}).

A capacidade máxima de remoção de metais é importante característica na avaliação de bioadsorventes, pois é indicativo da eficiência de remoção de metais do processo de bioadsorção. Na Tabela 2.3 foram apresentados os valores da capacidade máxima de remoção de cádmio e zinco para diferentes macrófitas. A constante de Langmuir está relacionada à energia de adsorção e à constante de equilíbrio, e seu valor indica se a adsorção é ou não favorável. Quanto maior o valor de K_L maior é a afinidade do adsorvente pelo adsorbato (FEBRIANTO et al., 2009).

Segundo HUA et al. (2012), o modelo de Langmuir pode apresentar desvios em relação às condições reais para vários bioadsorventes devido à heterogeneidade da superfície e às diferentes interações que ocorrem devido à diferença de afinidade com cada sítio ativo, sugerindo a existência de mais de um

tipo de grupo funcional na superfície dos biossorventes. No entanto, o modelo de Langmuir, mesmo não sendo capaz de prever o mecanismo de biossorção, consegue prever os dados experimentais na maioria dos estudos de biossorção com soluções diluídas (SARI e TUZEN, 2008; PIETROBELLI et al., 2009b; MÓDENES et al., 2011b; REDDY et al., 2012; MEITEI e PRASAD, 2013; HE e CHEN, 2014; YUVARAJA et al., 2014; ANASTOPOULOS e KYZAS, 2015; LIMCHAROENSUK et al., 2015). Além disso, os parâmetros q_{max} e K_L são de fácil obtenção e interpretação. Logo, este modelo tem sido amplamente utilizado nos estudos de biossorção (MALAMIS e KATSOU, 2013).

2.10. Termodinâmica do processo de adsorção

Do ponto de vista termodinâmico, o processo de biossorção ocorre devido à presença de forças atrativas na superfície do biossorvente. Os mecanismos de biossorção citados anteriormente podem ser classificados de acordo com o tipo de interação que produzem com o biossorvente, da seguinte forma:

- Quimissorção: troca iônica, complexação e quelatação;
- Adsorção física;
- Microprecipitação (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997).

Dentre estas interações, o conhecimento de parâmetros termodinâmicos de adsorção como a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), a variação da entalpia de adsorção (ΔH) e a variação de entropia (ΔS) são importantes para compreensão de algumas características do processo (LESMANA et al., 2009).

A energia livre de Gibbs é uma grandeza que define o estado de equilíbrio de um sistema e carrega consigo informações a cerca da espontaneidade do processo. Assim, pode ser entendida como a energia que está disponível no sistema para a realização de trabalho (ATKINS e PAULA, 2004). A variação da energia livre de Gibbs pode ser calculada pela seguinte equação.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2.3)$$

Em que:

R = constante universal dos gases perfeitos $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$;

T = temperatura absoluta (K);

K = constante de equilíbrio;

Em sistemas onde $\Delta G > 0$, assume-se que houve absorção de energia pela reação e por isso o processo de bioadsorção não ocorre de forma espontânea. Quando $\Delta G < 0$, significa que houve liberação de energia, indicando que a bioadsorção é rápida e de natureza espontânea (ALOMÁ et al., 2012).

A constante K_L obtida pelo modelo de isoterma de Langmuir tem sido frequentemente considerada a constante de equilíbrio (K) e utilizada nos cálculos da variação da energia livre de Gibbs (CRUZ et al., 2004). Porém, a unidade de concentração utilizada no modelo de Langmuir deve ser mol L^{-1} para que na determinação de K_L , a unidade resultante seja L mol^{-1} . Apenas nesta unidade, a constante de Langmuir pode ser utilizada como a constante da energia livre de Gibbs.

Por meio dos valores da variação de entalpia, é possível conhecer a quantidade de energia envolvida no processo de bioadsorção. Se esses valores forem negativos, o processo é classificado como exotérmico, uma vez que durante o processo energia foi liberada. De forma contrária, se houver absorção de energia, os valores calculados serão positivos e o processo será classificado como endotérmico (ATKINS e PAULA, 2004).

A variação da entalpia de sorção pode ser estimada pela equação de van't Hoff (Equação 2.5). Esta equação é obtida pela substituição da equação da energia livre de Gibbs (Equação 2.3) na função termodinâmica que relaciona entropia e entalpia com a energia livre de Gibbs (Equação 2.4).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.4)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.5)$$

Nesta forma, a equação de van't Hoff torna-se útil visto que ao graficar a curva $\ln(k)$ em função de $1/T$ obtém-se uma reta, cujo coeficiente angular permite o cálculo da variação de entalpia de sorção e o coeficiente linear permite o cálculo da variação de entropia de sorção (TASAR et al., 2014).

Por meio do cálculo da variação da entalpia de adsorção, valores, em módulo, de ΔH superiores a 10 kJ mol^{-1} indicam que as interações entre os íons metálicos e os sítios ativos são químicas. Já valores inferiores indicam que o processo de adsorção corresponde a uma adsorção física (SCHMAL, 2014).

2.11. Biossorção em coluna de leito fixo

Na biossorção em coluna de leito fixo, o biossorvente é empacotado dentro de uma coluna e o fluido que contém o soluto a ser removido atravessa-o continuamente (em fluxo ascendente ou descendente) ao longo do tempo. As partículas do biossorvente são empacotadas entre suportes porosos de forma que o fluido permeie no leito sem movimentá-lo. A distribuição do biossorvente na coluna deve ser homogênea de forma que o fluido não atravesse o leito por vias preferenciais (TREYBAL, 1980). Na Figura 2.5 é ilustrado um esquema de funcionamento de um sistema biossorção em coluna de leito fixo com fluxo ascendente.

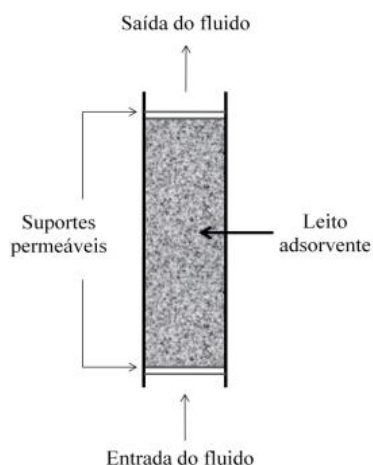


Figura 2.5. Esquema de funcionamento de um sistema de biossorção em colunas de leito fixo (Adaptado de TOWLER e SINNOTT, 2012).

No decorrer da operação, o soluto é continuamente removido do fluido e acumulado na fase sólida. Inicialmente, a concentração do soluto na saída da coluna é baixa devido à alta taxa de remoção. Conforme as partículas do biossorvente ficam saturadas, a concentração do soluto no efluente aumenta até atingir a concentração do soluto no afluente (CHASE, 1984). Portanto, na biossorção em colunas de leito fixo, as concentrações do soluto nas fases líquida e sólida variam com o tempo e com a posição no interior do leito.

O estudo da dinâmica da biossorção em coluna de leito fixo é complexo devido aos seguintes fatores:

- Isotermas de equilíbrio não serem lineares;
- Ocorrência de dispersão fluidodinâmica;

- Resistência na transferência de massa entre as diferentes fases sólida e fluida (KACZMARSKI et al., 1997).

Geralmente, na implantação de colunas de adsorção em processos industriais, várias colunas de leito fixo são operadas simultaneamente. Enquanto em algumas colunas é realizada a remoção do soluto de interesse, outras colunas (que já estão saturadas com o soluto de interesse) são submetidas ao processo de dessorção, que promove a regeneração das partículas do biossorvente, para novamente serem utilizadas na remoção dos solutos.

O dimensionamento de colunas de leito fixo baseia-se no comportamento das curvas de ruptura experimentais. A previsão e a interpretação destas curvas são uma etapa fundamental no projeto de engenharia de colunas de leito fixo.

2.11.1. Curva de ruptura

Na biossorção em colunas de leito fixo, a região do leito na qual o soluto presente em solução é transferido para a fase sólida é delineada pelas curvas de ruptura, que usualmente apresentam comportamento sigmoidal. Esta região é definida como zona de transferência de massa (ZTM) do leito. A ZTM é a região curvilínea da curva de ruptura que delinea uma extensão do leito na qual a concentração passa do ponto útil para o ponto de exaustão do leito (McCABE et al., 1993).

O acompanhamento da forma da ZTM é realizado por meio da monitoração da concentração do soluto na saída da coluna. Na Figura 2.6 é ilustrada uma representação da curva de ruptura, em que a ordenada corresponde à razão entre a concentração do soluto no efluente e no afluente (C/C_0) e a abscissa corresponde ao tempo de fluxo (RAMALHO, 1983).

Dois pontos importantes a serem analisados na curva de ruptura são o ponto de ruptura (PR) e o ponto de exaustão (PE) ou tempo de saturação (t_{sat}). O ponto de ruptura representa a máxima concentração do soluto que pode ser descartado, sendo frequentemente definido por algum órgão regulamentador, como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) no caso de metais pesados. Já o ponto de exaustão corresponde ao tempo em que ocorre o completo esgotamento da coluna, o tempo em que a concentração do soluto na saída da coluna iguala-se ao valor da concentração inicial da solução ($C/C_0 = 1$) (COONEY, 1999; HATZIKIOSEYIAN et al., 2001). Outro parâmetro avaliado nas

curvas de ruptura é o tempo útil da coluna (t_b), frequentemente definido como o tempo em que a concentração do soluto na saída da coluna atinge de 0 a 5% da concentração inicial.

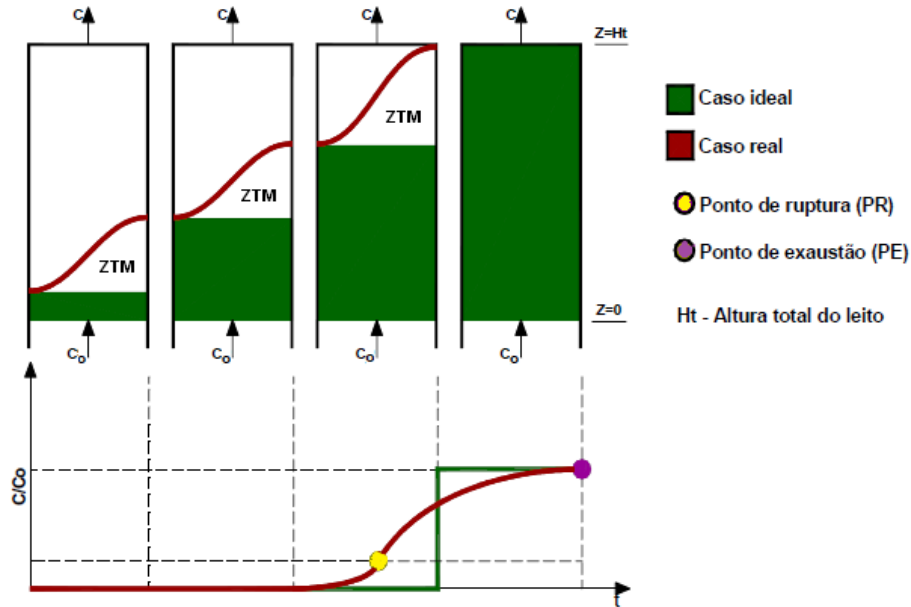


Figura 2.6. Curva de ruptura para coluna de leito fixo (SANHUEZA, 2016).

Conforme visualizado na Figura 2.6, a inclinação da curva de ruptura está relacionada com a zona de transferência de massa, em que quanto menor for a ZTM, mais inclinada será a curva e mais próximo da idealidade o sistema se encontrará, indicando maior eficiência de sorção e menor resistência difusional (KLEINÜBING et al., 2012).

2.11.2. Cálculo da ZTM

Para cálculo da zona de transferência de massa do leito, os parâmetros tempo equivalente à capacidade útil da coluna (t_u) e tempo equivalente à capacidade total da coluna (t_t) devem ser inicialmente calculados.

O tempo equivalente à capacidade útil da coluna é frequentemente definido como a região da curva de ruptura até tempo útil da coluna (t_b). Segundo GEANKOPLIS (1993), por meio de um balanço de massa na coluna, este parâmetro pode ser apresentado como proporcional à área entre a curva e a linha em que a concentração atinge t_b , e calculado utilizando a Equação (2.6).

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2.6)$$

Analogamente, pode-se determinar o tempo equivalente à capacidade total da coluna (Equação 2.7), como proporcional à área entre a curva e a linha em que a concentração atinge o equilíbrio.

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2.7)$$

O limite superior da integral corresponde ao tempo em que a concentração atinge o equilíbrio, ou seja, quando o valor da razão C/C_0 é igual a 1.

A razão entre a capacidade utilizável (t_u) e capacidade total (t_t) representa a fração útil da capacidade do leito. A partir desta razão, pode-se calcular o comprimento do leito utilizável (H_U), por meio da Equação (2.8).

$$H_U = \frac{t_u}{t_t} H_T \quad (2.8)$$

Em que H_T é o comprimento total da coluna (cm).

Desta forma, a zona de transferência de massa, também denominada como comprimento do leito não utilizável (H_{UNB}) pode ser calculada pela diferença entre a altura total do leito e a altura utilizável do leito, conforme a Equação (2.9).

$$ZTM = \left(1 - \frac{t_u}{t_t}\right) H_T \quad (2.9)$$

A zona de transferência de massa depende de fatores como a velocidade do fluido, o tipo de bioissorvente, o diâmetro da coluna, a concentração do soluto na alimentação e independe do comprimento total da coluna (GEANKOPLIS, 1993).

2.12. Técnicas analíticas

Para melhor compreensão dos mecanismos de bioissorção foram utilizadas técnicas analíticas para quantificação dos elementos envolvidos neste processo e identificação dos grupos orgânicos e das interações físico-químicas envolvidos na retenção dos metais pesados.

Nesta subseção serão discutidos, de forma sucinta, os princípios das técnicas empregadas para realização deste trabalho, que foram a Fluorescência de Raio-X por Reflexão Total e a Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.

2.12.1. Fluorescência de Raio-X por Reflexão Total (TXRF)

Para determinação dos metais pesados e demais elementos envolvidos no processo de bioacumulação foi utilizada a técnica de Fluorescência de Raio-X por Reflexão Total (TXRF). A utilização da fluorescência de raios-X para a análise química de elementos traços possui como vantagens a adaptabilidade para automação, a análise rápida multielementar (importante devido à interdependência entre os micronutrientes nos sistemas biológicos), a preparação simplificada da amostra e o limite de detectabilidade dentro do que é exigido por muitas amostras biológicas (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2009c).

A análise por Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total é um método quali-quantitativo capaz de fornecer informações sobre a composição elementar dos materiais sujeitos a radiação. A técnica TXRF é baseada na medida das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos que compõem a amostra quando devidamente excitada por uma fonte de raios-X.

Quando um átomo de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons dos níveis interiores dos átomos e, como consequência, os elétrons dos níveis mais externos realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma redução de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios-X, de energia característica bem definida para cada elemento. Este efeito de transição de camadas denomina-se efeito fotoelétrico, como ilustra a Figura 2.7.

Desta forma, a excitação dos elementos emitirá linhas espectrais com energias características e cujas intensidades estão relacionadas com sua concentração na amostra.

Assim, de modo resumido, a análise TXRF consiste em três fases: (1) excitação dos elementos que constituem a amostra, (2) dispersão dos raios-X característicos emitidos pelos elementos excitados e (3) detecção e medida destes raios-X, conforme ilustrado na Figura 2.8.

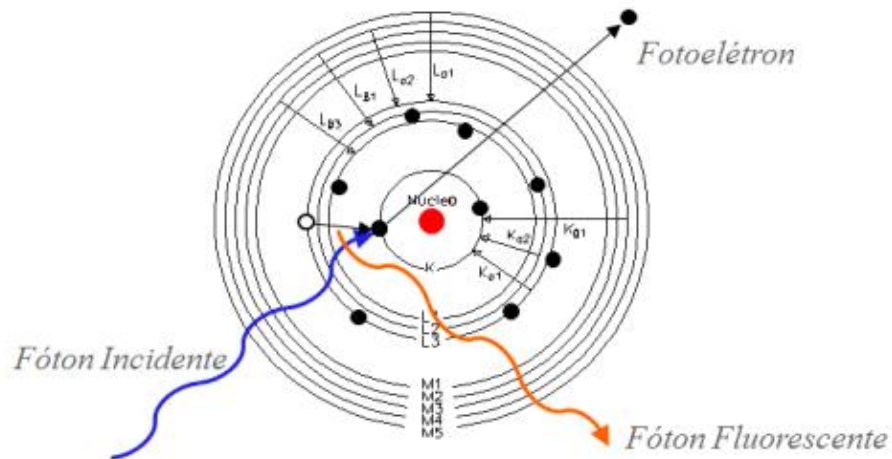


Figura 2.7. Esquema para o efeito fotoelétrico (CARVALHO et al., 2007).

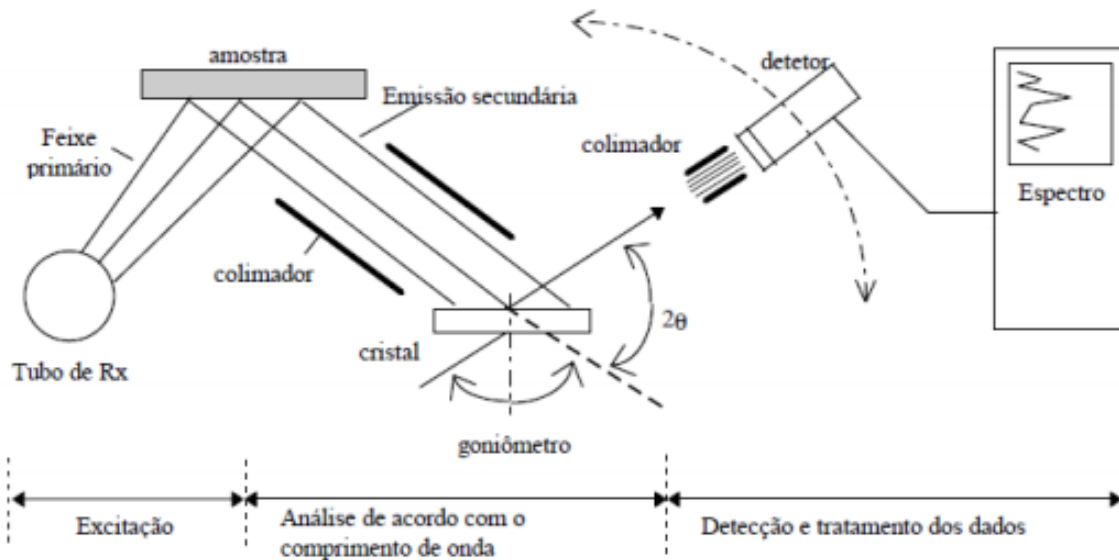


Figura 2.8. Esquema do funcionamento da análise XRF (SILVA, 2009).

Para excitação da amostra normalmente empregam-se tubos de raios-X, raios-X ou raios gama emitidos por fontes radioativas e, mais recentemente, radiação Síncrotron (SR).

A Radiação Síncrotron tem sido utilizada com grande sucesso em técnicas TXRF para análise de pequenas quantidades de elementos em aplicações biológicas (YUYING et al., 2001; CARVALHO et al., 2007). Esta radiação eletromagnética oferece características peculiares em detrimento das fontes convencionais de raios-X, sendo um modo ideal de excitação para a fluorescência de raios-X. Esta radiação proporciona um brilho excepcional, polarização linear e colimação natural, sendo adequada sua combinação com a técnica TXRF.

A teoria de SR-TXRF é baseada no fenômeno óptico de reflexão total como sugere o nome. A excitação da amostra é efetuada pela incidência do feixe de luz síncrotron por um ângulo de miliradianos. Esse ângulo está abaixo do ângulo crítico do material refletor quando ocorre o fenômeno de reflexão total e o feixe primário colimado é totalmente refletido. Essa geometria é alcançada pelo ajuste da amostra com uma inclinação em torno de 1mrad ($0,06^\circ$) para o feixe primário (Figura 2.9).

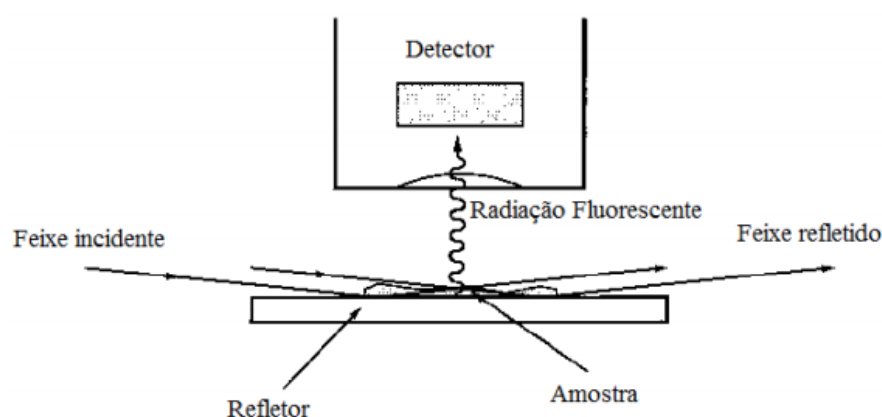


Figura 2.9. Esquema de arranjo experimental para TXRF (SILVA, 2009).

O feixe é refletido por meio da superfície plana polida do refletor, saindo com ângulo igual ao do feixe incidente e possui quase a mesma intensidade do feixe primário (intensidade totalmente refletida) exceto para uma pequena porção que é refratada e penetra o meio refletor. Essa onda infinitesimal perde intensidade exponencialmente uma vez que penetra mais profundamente no meio. Quanto menor a densidade do material refletor, menor a penetração da radiação no meio e mais refletido é o feixe primário (SILVA, 2009).

O resultado efetivo para uma análise realizada com SR-TXRF é uma geometria de reflexão total que permite a drástica redução do espalhamento da radiação de fundo (*background*) no espectro obtido.

A radiação síncrotron é produzida em um único acelerador, e é uma única fonte que produz faixas de energia do infravermelho aos raios-X. A energia utilizada na SR-TXRF abrange uma faixa de 4 keV – 25 keV. É permitida também a utilização de uma polarização linear (preferencial) no plano da órbita. O tamanho da fonte utilizada é pequeno e é determinado por um feixe de elétrons.

Na SR-TXRF utilizam-se larguras a meia altura na ordem de milímetros ($FWHM_x = 0.73 \text{ mm}$; $FWHM_y = 0,17 \text{ mm}$).

Quanto à amostra depositada no refletor, geralmente estão em pequenas quantidades (líquidas), 1-100 μL , pipetadas no centro do refletor para posterior análise. Como resultado do processo de secagem, em que parte do líquido das amostras seca e evapora, o resíduo é distribuído irregularmente no refletor, com área de poucos milímetros de diâmetro formando uma amostra extremamente fina (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2009c).

A SR-TXRF é uma técnica que necessita apenas da adição de um elemento químico (monoelemento) em uma concentração conhecida na amostra padrão. Isto caracteriza um padrão interno para todos os outros elementos presentes na amostra (SILVA, 2009). A relação entre intensidade e concentração na SR-TXRF apresenta-se linear para o elemento considerado. O padrão interno torna-se então referência para a calibração do espectrômetro, estabiliza a curva de relação entre intensidade e concentração deixando a curva referente ao padrão interno para possível determinação da sensibilidade para cada elemento presente na amostra (curva de sensibilidade), permitindo ainda, graças a sua concentração previamente conhecida, determinar a concentração dos elementos desconhecidos e suas intensidades em relação à intensidade do padrão interno (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2009b).

Desta forma, o uso da técnica analítica TXRF é relativamente simples e rápido. Esta técnica é capaz de identificar e quantificar elementos com número atômico superior a treze ($Z > 13$), pois os raios-X característicos dos elementos com baixo número atômico são fortemente absorvidos pela janela do detector.

2.12.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

Entre as técnicas instrumentais aplicáveis à análise da estrutura orgânica de um biomaterial, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier tem se destacado no estudo do processo de bioabsorção, por ser um método rápido e sensível em identificar possíveis grupos funcionais e em quais destes grupos orgânicos ocorre as ligações com os metais pesados.

A espectrometria FTIR mede a transição entre estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Na Tabela 2.6 é apresentada a divisão do espectro

eletromagnético que está situado entre as regiões do visível e das micro-ondas (SILVERSTEIN et al., 1994).

As características mais importantes de um espectro infravermelho são os valores das frequências de absorção (bandas de absorção), parâmetro fundamental para identificação das moléculas que compõem o biomaterial, uma vez que as ligações químicas possuem frequências de vibrações específicas, que dependem da geometria molecular, das massas dos átomos e do acoplamento vibrônico.

Tabela 2.6. Relação entre comprimentos de onda, número de onda e frequência.

Designação	Abreviação	Comprimento de onda (μm)	Número de onda (cm^{-1})	Frequência (Hz)
IR Próximo (região de harmônicos)	NIR	0,78 – 2,6	12800 – 4000	$3,8 \cdot 10^{14}$ – $1,2 \cdot 10^{14}$
IR Médio (região de vibração- rotação)	MIR	2,6 – 5,0	4000 – 200	$1,2 \cdot 10^{14}$ – $6,0 \cdot 10^{12}$
IR Distante (região de rotação)	FIR	5,0 – 1000	200 – 10	$6,0 \cdot 10^{12}$ – $3,0 \cdot 10^{11}$

SILVERSTEIN et al., 1994.

Por meio da análise dos espectros FTIR é possível identificar os grupos orgânicos presentes na estrutura do biomaterial e obter informações sobre os grupamentos funcionais responsáveis pela remoção dos metais pesados. Como os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações possuem frequências e intensidades de absorção distintas no infravermelho, a identificação da frequência de vibração correspondente à cada ligação química pode ser obtida por meio da comparação dos espectros experimentais com tabelas de espectroscopia encontradas na literatura (SILVERSTEIN, 1994). Na Tabela 2.7 são apresentados alguns grupos orgânicos tipicamente presentes na superfície das biomassas com a respectiva faixa de número de onda.

A análise da literatura mostra que a biomassa *Egeria densa* possui elevada capacidade de remoção de metais pesados como cádmio e zinco, e que, em determinada condição experimental, o mecanismo de bioabsorção monocomponente foi a troca iônica. Porém, não se encontram trabalhos que avaliaram o mecanismo de bioabsorção em diferentes condições operacionais

(variação do pH e solução multicomponente), que identificaram os grupamentos funcionais e as interações físico-químicas responsáveis pela remoção destes metais, e que baseando-se no entendimento destas interações e dos mecanismos de bioadsorção buscaram, por meio de pré-tratamentos químicos, modificar a estrutura da biomassa *Egeria densa*, visando ao aumento de sua capacidade bioadsorptiva. Desta forma, este trabalho tem como proposta suprir esta lacuna por meio da investigação da bioadsorção de cádmio e zinco utilizando a biomassa *in natura* e pré-tratada, em sistema fechado e em coluna de leito fixo.

Tabela 2.7. Características dos picos de adsorção do espectro FTIR para diferentes grupos funcionais encontrados em bioadsorventes.

Nome do grupo funcional	Grupo funcional	Faixa de número de onda (cm ⁻¹)
Hidroxil	-OH	3200-3600
Carboxil	-COOH	1640-1760 (C=O); 1000-1300 (C-O)
Amina	-NH ₂ , -R ₂ NH	3200-3500 (-NH); 1500-1650 (C-N e N-H)
Grupos sulfúricos	-SO-	1000-1400; 1000-1300 (-SO ₃)
Grupos fosfóricos	-PO-	1000-1400
Carbonil	-HC=O, R ₂ C=O	1680-1750 (C=O)
Grupos alcoólicos	-R ₃ C-OH	1000-1200 (C-O)
Íons carboxilato	-COOM	1400-1650
Grupo nitroso	-NO-	400-700
Metil, grupos metileno	-CH ₃ , -CH ₂ -	2800-3000

HE e CHEN, 2014.

3 – Materiais e Métodos

3.1. Reagentes

Os seguintes reagentes foram utilizados:

Sais de cloreto de zinco dihidratado ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ – Impex), cloreto de cádmio dihidratado ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ – Vetec), cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2_{(s)}$ – Vetec).

Ácido fosfórico (H_3PO_4 P.A. – Vetec), ácido clorídrico (HCl P.A. – Vetec), ácido nítrico (HNO_3 P.A. – Quimex).

Hidróxido de sódio (NaOH – Vetec) e hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ – Vetec).

Hexano (C_6H_{14} - Nuclear). Solução Padrão de Gálio, para AAS, $1,0 \text{ g L}^{-1}$ em 2% HNO_3 (Across organics), Solução Padrão de Cádmio e de Zinco, para AAS, $1,0 \text{ g L}^{-1}$ em 2% HNO_3 (SpecSol), Solução Padrão Multielementar Fluka 90243, para ICP, em 10% HNO_3 (Sigma-Aldrich).

Os reagentes utilizados neste trabalho possuem grau analítico > 99%.

3.2. Preparo das soluções

O preparo das soluções de cádmio e de zinco foi realizado solubilizando os sais cloreto de cada metal com água ultrapura obtida de um sistema Milli-Q (Milli-Q Plus[®], Milipore, $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Os sais foram solubilizados em uma faixa de concentração de 0,25 a 11 mequiv L^{-1} e armazenados em frascos volumétricos para os testes de bioabsorção. O ajuste do pH inicial das soluções foi realizado utilizando NaOH – hidróxido de sódio (0,1 e 1 M) e HCl – ácido clorídrico (0,1 e 1 M).

3.3. Especificação de zinco e cádmio

Os diagramas de especificação para as soluções de cádmio e zinco foram construídos utilizando o *software* HYDRA, plug-in do aplicativo Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA). Este *software* forneceu o diagrama de especificação da distribuição das espécies (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cl^-) presentes no meio aquoso em função do pH, considerando as concentrações de cada espécie. Os diagramas foram simulados na concentração de 4 mequiv L^{-1} (2 mM) para cádmio e zinco (concentração utilizada nos ensaios de bioabsorção). As

propriedades do biomaterial (forma, carga e massa), mesmo podendo influenciar a especiação metálica, não são consideradas na simulação dos diagramas de especiação pelo *software* HYDRA, que considera apenas as propriedades das soluções aquosas (concentração, pH, força iônica).

3.4. Preparo da biomassa

O preparo da macrófita *Egeria densa* empregada como material bioissorvente foi realizado conforme PIETROBELLI, 2012. Esta biomassa foi coletada em uma região do Lago de Itaipu próximo ao Recanto Biológico, localizado em Santa Helena/PR. Após a coleta, foi realizada a preparação do bioissorvente. Ela consistiu em primeiramente, lavar a planta com água corrente e enxaguá-la com água destilada, para remoção de impurezas. Em seguida, foi realizada a secagem da biomassa a uma temperatura controlada de 30 °C em estufa com circulação de ar para remoção da umidade. Após a secagem, a biomassa foi triturada em moinho e peneirada, selecionando o tamanho de partícula nas malhas de abertura de 0,147 a 0,589 mm (Mesh/Tyler 30 - 100). As partículas do bioissorvente *in natura* foram armazenadas para uso nos testes de bioissorção. Visando a melhorar o potencial de captura dos íons metálicos, foram realizados tratamentos químicos em parte da biomassa *in natura* obtida.

3.4.1. Pré-tratamento da biomassa em coluna de leito fixo

Amostras de 2 g da biomassa *in natura* foram empacotadas em coluna de vidro encamisada, acoplada a uma bomba peristáltica (Watson-Marlow) e a um banho termostático (Cienlab). A coluna de vidro possui 30 cm de altura e um diâmetro interno de 1,1 cm. O pré-tratamento consistiu em lavar as partículas do bioissorvente com diferentes reagentes como, cloreto de cálcio (0,05 M) e hidróxido de cálcio (0,05 M). Estas soluções foram percoladas por meio do leito em fluxo ascendente na vazão de 6 cm³ min⁻¹ por um período de 5 horas (tempo necessário para que a concentração de Ca²⁺ na saída da coluna fosse igual à concentração de alimentação). Amostras foram coletadas no topo da coluna para análise da concentração de cálcio realizada em fotômetro de chama (DM-61 – Digimed), calibrado e aferido com solução de 20 ppm.

Em seguida, as partículas da biomassa foram lavadas com água ultrapura para remoção do excesso de íons Ca^{2+} e, secas à temperatura de 30 °C para então serem utilizadas nos testes de bioissorção.

3.4.2. Pré-tratamento da biomassa em sistema fechado

Amostras de 10 g da biomassa *in natura* foram misturadas com 1 L de solução de ácido fosfórico nas concentrações de 0,1 e 1 M. A mistura foi mantida sob agitação constante de 100 rpm e aquecimento controlado em 80 °C durante 30 minutos em agitador magnético (Lucadema). Após a lavagem com solução ácida, o bioissorvente foi seco em estufa com circulação de ar a 100 °C. Para remoção do excesso de H_3PO_4 , a biomassa foi lavada com água destilada até ser atingido o pH neutro da água de lavagem. Em seguida, as partículas foram secas a 30 °C em estufa com circulação de ar, e armazenadas para uso nos testes de bioissorção. Visando a melhorar o potencial de captura dos íons metálicos, parte da biomassa tratada com H_3PO_4 (0,1 M) foi lavada com solução de cloreto de sódio (0,5 M). O bioissorvente foi misturado com solução de NaCl, na proporção de 1 g de bioissorvente para 0,1 L de solução, e foram mantidos sob agitação constante de 100 rpm durante 30 minutos. A biomassa pré-tratada com H_3PO_4 + NaCl foi seca a 30 °C, lavada com água destilada (até ser atingida a concentração de Na^+ da água de lavagem) e seca novamente a 30 °C, para então ser utilizada nos testes de bioissorção. A concentração de Na^+ foi analisada em fotômetro de chama (DM-61 – Digimed), calibrado e aferido com solução de 20 ppm.

3.5. Preparo da resina de troca iônica Amberlite IR 120

A resina Amberlite IR120[®], fabricada pela Companhia RohmHaas é uma resina catiônica microporosa, constituída por uma matriz de copolímero de divinilbenzeno estireno e com grupos funcionais sulfônicos (R-SO_3^-). As partículas da resina são esféricas, com tamanho médio de 0,5 mm e apresentam alta estabilidade física, química e térmica. A temperatura máxima de operação é de aproximadamente 120 °C.

O preparo da resina consistiu em primeiramente lavá-la com NaOH (1 M), em seguida com HCl (1 M) e finalmente com hexano com a finalidade de remover possíveis impurezas orgânicas e inorgânicas (JUANG et al., 2003). Entre cada etapa houve lavagem da resina com água ultrapura.

Em seguida, as partículas foram secas em estufa a temperatura de 100 °C, e então empacotadas em coluna de vidro. Solução de CaCl₂ (0,5 M) foi percolada através da resina por um período de 8 horas. Após este período, lavou-se novamente a resina com água ultrapura, visando a eliminar o excesso de íons Ca²⁺. A lavagem foi conduzida até o momento em que a concentração de íons Ca²⁺ na saída da coluna fosse igual a da água de lavagem. Por fim, as partículas foram novamente secas em estufa à temperatura de 100 °C e armazenadas para posterior uso em testes de remoção de cádmio e zinco.

3.6. Cinética de bioissorção

Para determinação do tempo de equilíbrio da bioissorção de cádmio e zinco utilizando o bioissorvente *in natura*, foram realizados ensaios experimentais misturando-se 50 mL de solução (concentração inicial de 4 mequiv L⁻¹ de cada metal e pH 5) com 0,3 g de bioissorvente em erlenmeyers de 125 mL. Os experimentos foram conduzidos em um agitador orbital (*shaker*) com agitação de 100 rpm, nas temperaturas de bioissorção de 30, 40 e 50 °C. Os períodos de agitação foram fixados em diferentes tempos de contato que variaram entre 0 a 360 minutos. Ao fim da agitação, a solução foi separada do bioissorvente por meio de filtração a vácuo em membrana com microporos de 0,45 µm. As soluções filtradas foram diluídas para ajustarem-se à faixa de concentração das curvas de calibração (0 a 1,0 mg Zn L⁻¹ e 0 a 3,0 mg Cd L⁻¹) da técnica analítica de absorção atômica (AAS). Soluções Padrões de cádmio e de zinco foram utilizadas para se obter as curvas de calibração. As análises foram realizadas no espectrofotômetro modelo SpectrAA 0700 (PerkinElmer).

Pela análise da concentração residual dos metais, C_e (mg L⁻¹), pode-se determinar a quantidade de metais removidos por unidade de massa de bioissorvente, q_e (mg g⁻¹) utilizando a Equação (3.1).

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (3.1)$$

Em que:

V: volume da solução carregada com o metal de interesse (L);

C₀: concentração inicial do metal na solução (mg L⁻¹);

m: massa do bioissorvente em base seca (g).

A concentração de íons em termos de massa foi convertida em termos de carga utilizando a Equação (3.2).

$$m_i = \frac{C_i q_i}{A_i} \quad (3.2)$$

Em que:

m_i : concentração de cargas de um íon na fase líquida (mequiv L⁻¹) ou na fase sólida (mequiv g⁻¹);

C_i : concentração de um elemento na fase líquida (mg L⁻¹) ou na fase sólida (mg g⁻¹);

q_i : estado iônico de um elemento;

A_i : massa atômica (mg mol⁻¹).

Os dados experimentais da cinética de bioadsorção foram analisados pelo modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris (1963). Este modelo segue uma relação entre a concentração dos íons metálicos na fase sólida (q_e) e a raiz quadrada do tempo do processo, expresso pela seguinte equação:

$$q_e = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (3.3)$$

Em que:

k_{dif} : coeficiente de difusão intrapartícula (mequiv g⁻¹ min^{-1/2});

C : constante relacionada com a resistência à difusão (mequiv g⁻¹).

3.7. Equilíbrio de bioadsorção

Os experimentos de equilíbrio da bioadsorção de cádmio e zinco foram realizados em sistema fechado utilizando erlenmeyers de 125 mL contendo 0,3 g de *Egeria densa* e 50 mL de solução com concentrações variando entre 0,25 a 11 mequiv L⁻¹ e com pH 5. Os experimentos foram conduzidos em um agitador orbital (*shaker*) por 2 horas, agitação de 100 rpm nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C. Após o término dos experimentos, as soluções com metais residuais foram filtradas em membrana com microporos de 0,45 µm, para realização das análises no espectrofotômetro de absorção atômica.

3.8. Avaliação da termodinâmica de biossorção

Para determinação dos parâmetros termodinâmicos do processo de biossorção de cádmio e zinco, inicialmente calculou-se a variação da energia livre de Gibbs (Equação 2.3) nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, utilizando os valores da constante de Langmuir (K_L) obtidos nos experimentos de equilíbrio de biossorção, como os valores das constantes de equilíbrio (K). Em seguida, construiu-se o gráfico do logaritmo neperiano da constante de Langmuir ($\ln K_L$) em função do inverso da temperatura ($1/T$). Segundo a Equação de van't Hoff (Equação 2.5), o ajuste linear desta curva fornece os valores das variações de entalpia e de entropia envolvidas nos processos de adsorção estudados.

3.9. Avaliação do mecanismo de biossorção

Amostras de 0,30 g do biossorvente *in natura* foram colocadas em contato com 50 mL de soluções de cádmio e zinco, com concentração de 4 mEq L⁻¹ de cada metal, em erlenmeyers de 125 mL. Os pH's iniciais das soluções foram ajustados em aproximadamente 2, 5 e 8. Ao final de cada experimento, o pH da solução foi mensurado. Os experimentos de biossorção em sistema fechado foram conduzidos em um agitador orbital (*shaker*) com temperatura constante de 30 °C e agitação de 100 rpm durante 2 horas. Após o período de agitação, a solução foi separada do biossorvente por meio de filtração à vácuo em membrana com microporos de 0,45 µm. As amostras sólidas não foram lavadas antes e após o processo de filtração. A solução (amostra líquida) e o biossorvente (amostra sólida) foram armazenados em frascos âmbar e frascos de acrílico, respectivamente. As amostras líquidas e sólidas foram analisadas pela técnica de SR-TXRF (Total Reflection X-Ray Fluorescence with Synchrotron Radiation) para determinação da concentração dos elementos detectados em cada amostra. A metodologia utilizada na análise das amostras por esta técnica é descrita no item 3.11.

Ensaio de remoção de cádmio e zinco também foram conduzidos utilizando a resina catiônica (Resina Amberlite IR 120), nas mesmas condições experimentais descritas acima, variando somente a massa de resina e o volume de solução para 0,1 g e 100 mL, respectivamente. Esta variação foi realizada,

baseando-se na capacidade máxima de remoção dos metais pesados pela resina catiônica.

3.10. Biossorção em coluna de leito fixo

Os ensaios de biossorção em coluna de leito fixo foram conduzidos em uma coluna de vidro encamisada de 1,1 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura, com 2 g de biomassa empacotada entre uma camada de vidro sinterizado no fundo da coluna, uma camada de algodão e uma camada de esferas de vidro no topo do leito. A coluna de vidro estava acoplada a uma bomba peristáltica (Watson-Marlow) para alimentação das soluções de cádmio e zinco (na concentração inicial de 0,5 mequiv L⁻¹ e pH 4,0) e a um banho termostático (Cienlab) para controle da temperatura em 30 °C ao longo da coluna. Para a avaliação da dinâmica de biossorção em coluna de leito fixo foram realizados ensaios nas vazões volumétricas de 2, 4 e 6 cm³ min⁻¹ utilizando a biomassa *in natura* e pré-tratada com solução de CaCl₂ 0,5 M. Amostras foram coletadas no topo da coluna em intervalos predefinidos até a concentração do efluente ser igual à concentração de alimentação ($C/C_0 = 1$). As análises da concentração de cádmio e zinco foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica.

3.10.1. Determinação da Porosidade

A porosidade total do leito (ε) foi determinada ao final de cada experimento por meio da medição do volume de vazios. Primeiramente, realizou-se o completo esgotamento da coluna através da base, por um período de 24 horas. Posteriormente, com o auxílio da bomba peristáltica a coluna foi novamente alimentada com água em volume conhecido. Este volume foi determinado pela diferença entre aquele inicialmente contido no recipiente e o volume restante após preenchimento do leito. A porosidade do leito foi determinada pela Equação (3.4):

$$\varepsilon = \frac{V_V}{V_L} \quad (3.4)$$

Em que:

V_V : volume de vazios do leito;

V_L : volume total do leito.

3.10.2. Cálculo da capacidade de bioissorção do leito

A capacidade de bioissorção da coluna foi determinada fazendo uso de um balanço de massa das curvas de rupturas experimentais, empregando a Equação (3.5):

$$q_{eq} = \frac{C_0 \dot{Q}}{m_r} \int_0^t (1 - C_{z=L} / C_0) dt - \frac{V_L \varepsilon C_0}{m_r} \quad (3.5)$$

Em que:

q_{eq} : concentração de íons metálicos na biomassa no equilíbrio (mequiv g^{-1});

$C_{z=L}$: concentração de íons metálicos na saída da coluna (mequiv L^{-1});

C_0 : concentração de íons metálicos na alimentação (mequiv L^{-1});

\dot{Q} : vazão volumétrica da alimentação ($cm^3 \text{ min}^{-1}$);

t : tempo de saturação do leito (min);

m_r : massa de bioissorvente em base seca (g);

V_L : volume do leito (L);

ε : porosidade do leito.

3.11. Irradiação das amostras pela técnica SR-TXRF

A técnica de SR-TXRF foi utilizada para análise de amostras líquidas e sólidas dos ensaios de bioissorção de cádmio e zinco. As irradiações de raios-X foram realizadas na linha de luz D09-XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) localizado em Campinas, São Paulo, Brasil. Neste laboratório existe uma linha instrumental dedicada à Fluorescência de Raios-X, em que podem ser realizados projetos de pesquisa previamente aprovados para determinação de elementos traço em diversos tipos de amostras.

3.11.1. Preparo das amostras para análise por SR-TXRF

As amostras líquidas foram preparadas adicionando-se a uma alíquota de 900 μL de amostra, 100 μL de solução Padrão de Gálio a 1 $g \text{ L}^{-1}$, resultando em concentração de 100 $mg \text{ L}^{-1}$ de Ga. Para análise das amostras sólidas, a macrófita seca foi digerida misturando-se 500 mg de biomassa com 5 mL de ácido nítrico 65% e 0,5 mL de peróxido de hidrogênio 35%. A digestão foi realizada em bloco digestor a 150 $^{\circ}\text{C}$ por 8 horas. Para uniformizar o resíduo da digestão,

aferiu-se este a 10 mL com água ultrapura. Na amostra sólida digerida, uma alíquota de 900 µL foi misturada com 100 µL de solução padrão de Gálio a 1 g L⁻¹, resultando em concentração de 100 mg L⁻¹ do padrão. O gálio foi utilizado como padrão interno de referência para as análises SR-TXRF por ser um elemento estável e não ser inicialmente detectado nas amostras.

Em seguida pipetou-se 5 µL das amostras com gálio em refletores retangulares de acrílico livre de impureza e quimicamente inerte. Os refletores-amostra foram secos em capela laminar, produzindo uma fina película sobre a superfície do suporte, com cerca de 5 mm de diâmetro. As amostras foram analisadas em quintuplicata.

Cada refletor-amostra foi irradiado por um período de 100 segundos sob reflexão total por um feixe policromático de raios-X, na faixa de 2 a 20 keV, extraído da fonte de Luz Síncrotron de 2,5 GeV. Os raios-X foram detectados por um detector Si(Li), com resolução de 165 eV na linha espectral de Mn-Kα, e um colimador de tântalo. Os sinais do detector foram obtidos por uma eletrônica padrão para espectrometria de raios-X. De cada refletor-amostra foi gerado um espectro SR-TXRF, sendo as intensidades de cada pico das linhas K e L calculadas pelo ajuste dos espectros com o programa computacional AXIL 3.6 (Analysis of X-ray spectra by Iterative Least-squares fitting). Este *software* determina as áreas líquidas dos picos de cada elemento detectado na amostra.

3.11.2. Determinação da concentração elementar pela técnica SR-TXRF

Como na análise SR-TXRF a amostra é considerada um filme fino, podem-se desprezar os efeitos de absorção da radiação, não sendo necessária a correção do efeito matriz. Na análise SR-TXRF a quantificação é geralmente realizada pelo método da adição do padrão interno. Este método é baseado na adição de um elemento que não está presente na amostra, como o gálio. Sendo assim, a concentração dos elementos contidos nas amostras é determinada pela relação entre a intensidade da radiação fluorescente emitida por um determinado elemento *i* (área dos picos) e a sensibilidade do sistema, de acordo com a Equação (3.6).

$$C_i = \frac{I_i}{I_{Ga}} \frac{C_{Ga}}{S_i} \quad (3.6)$$

Em que:

C_i : concentração elementar na fase líquida (mg L^{-1});

I_i : intensidade fluorescente (área do pico) das linhas de raios-X K e L de cada elemento i ;

I_{Ga} : a intensidade fluorescente (área do pico) das linhas de raios-X K e L do padrão interno gálio;

C_{Ga} : concentração de gálio na amostra (mg L^{-1});

S_i : sensibilidade elementar do sistema SR-TXRF;

3.11.3. Conversão da concentração elementar para amostras digeridas

Para determinação das concentrações dos elementos presentes na fase sólida ($C_{FS,i}$) foi utilizada a Equação (3.7), em que converte-se a concentração da fase líquida para fase sólida.

$$C_{FS,i} = C_i \frac{V}{M} \quad (3.7)$$

Em que M é a massa de biomassa digerida (g) e V é o volume aferido com água ultrapura (L).

3.11.4. Determinação do limite de detecção elementar

Em um espectro de pulsos de raios-X pode-se observar uma linha aproximadamente contínua sob os picos característicos dos elementos que compõem a amostra. Esta linha decorre principalmente das interações das radiações espalhadas pela amostra com o detector, e também das próprias radiações características emitidas pelos elementos.

Assim, em cada pico no espectro de pulsos, parte de sua área está relacionada à intensidade dos raios-X característicos (denominada intensidade líquida) de um elemento i , enquanto outra parte está relacionada ao *continuum* ou *background* (BG) naquela região i .

O *software* AXIL também faz o cálculo da área do pico do *background* dos elementos detectados pela técnica SR-TXRF. O limite de detecção LD_i para cada elemento i está diretamente relacionado com a intensidade do BG_i sob o pico desse elemento de acordo com a Equação (3.8).

$$LD_i = 3 \frac{C_{Ga}}{I_{Ga} S_i} \sqrt{\frac{I_{i(BG)}}{t}} \quad (3.8)$$

Em que:

LD_i = limite de detecção para o elemento i (mg L^{-1});

$I_{i(BG)}$ = intensidade do *background* sob o pico do elemento i ;

S_i = sensibilidade relativa ao elemento i ;

t = tempo de excitação/detecção (s).

Os valores de limite de detecção LD_i para cada elemento i são apresentados na Tabela A.1.

3.11.5. Sensibilidade relativa

Para obtenção das curvas de sensibilidade elementar da técnica SR-TXRF para as linhas espectrais K e L, foram preparadas soluções multielementares com 20 elementos diferentes utilizando a solução padrão multielementar Fluka 90243. Estas curvas com a respectiva equação ajustada são apresentadas nas Figuras 3.1(a) e 3.1(b), respectivamente.

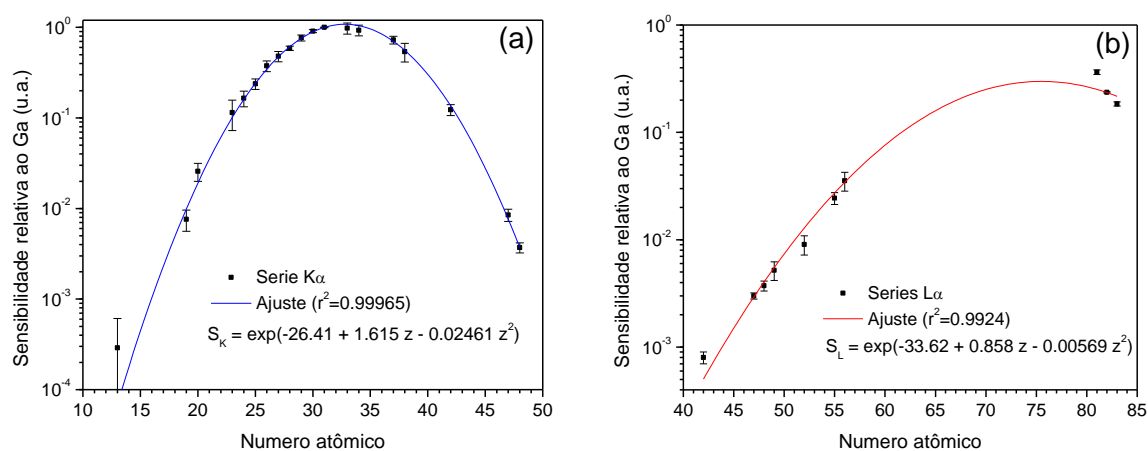


Figura 3.1. Sensibilidade elementar para as linhas K α (a) e L α (b) em função do número atômico.

3.12. Irradiação pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A biomassa *Egeria densa* (*in natura* e tratada quimicamente) e a resina Amberlite IR 120 foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para análise da biomassa *Egeria densa* (*in natura* e tratada quimicamente), as partículas do bioissorvente

foram primeiramente trituradas em almofariz e pistilo de ágata (capacidade de 50 mL). As partículas com granulometria abaixo de 50 μm foram selecionadas e secas em estufa a 100 °C, juntamente ao KBr, sendo posteriormente resfriadas em dessecador. Pastilhas de KBr foram preparadas misturando 100 mg de KBr e 1 mg de amostra em um almofariz e pistilo de ágata (capacidade de 5 mL), e compactadas à pressão de 5 kgf cm². As pastilhas foram introduzidas no porta-amostras e analisadas na região do infravermelho, à temperatura ambiente. As análises foram realizadas no espectrômetro modelo Spectrum (PerkinElmer), no modo de transmissão, com faixa de varredura entre 4000 e 450 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 scans.

Para análise da resina foi utilizado o método ATR (Refletância total atenuada) em cristal de SeZn (Selenito de zinco), com ajuste da linha de base em 105%. As análises foram realizadas no espectrômetro modelo Spectrum (PerkinElmer), utilizando o acessório de polarização UATR, com faixa espectral entre 4000 e 650 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 scans.

3.13. Carbono Orgânico Dissolvido – COD

Análises de carbono orgânico dissolvido (DOC) foram realizadas em amostras coletadas durante os tratamentos químicos no biossorvente e nas amostras líquidas após a biossorção de cádmio e zinco. As análises foram efetuadas em um analisador de carbono orgânico por combustão a elevadas temperaturas e detecção no infravermelho não dispersivo - NDIR (Non-dispersive infrared), o Analisador TC-TOC-TN Shimadzu - TOC-L. O equipamento mede os valores de carbono total (TC), carbono inorgânico (IC) e nitrogênio total (TN). O valor de carbono orgânico é calculado pela diferença entre TC e IC. As amostras foram diluídas 1:20 e o tempo de análise foi de aproximadamente 30 minutos para cada amostra.

4. Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados relativos à avaliação da bioissorção de cádmio e zinco pela biomassa *Egeria densa*, identificando as principais interações físico-químicas e mecanismos de bioissorção envolvidos na captura destes metais. Os resultados obtidos foram divididos em sete seções. Na primeira é apresentada a especiação de soluções mono e bicomponentes de cádmio e de zinco. Na segunda, na terceira e na quarta seção são apresentadas (para soluções monocomponentes de cádmio e zinco) as avaliações da cinética, do equilíbrio e da termodinâmica de bioissorção, respectivamente. A quinta seção mostra os resultados das avaliações do mecanismo de bioissorção em diferentes condições. Na sexta seção são mostrados os resultados obtidos para a bioissorção em coluna de leito fixo, e finalmente na última seção é apresentada a avaliação da bioissorção em sistema bicomponente.

4.1. Especiação de zinco e cádmio

Um fator importante na avaliação da bioissorção de metais pesados é a especiação química destes elementos. A distribuição das espécies presentes em meio aquoso varia de acordo com o pH da solução, e pode ser determinada por meio de diagramas teóricos de especiação metálica. Nas Figuras 4.1 e 4.2 são ilustrados os diagramas de especiação de cádmio e de zinco obtidos pelo *software* HYDRA para as soluções mono e bicomponente, respectivamente.

O diagrama de especiação da solução monocomponente de cádmio (Figura 4.1(a)) mostrou que até pH 8 há a presença das formas iônicas Cd^{2+} e CdCl^+ , na razão 3:1. A partir deste pH, ocorre a formação do precipitado $\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{cr})}$. De acordo com o diagrama de especiação da solução monocomponente de zinco (Figura 4.1(b)), os íons Zn^{2+} estarão presente em solução até pH 5, enquanto compostos iônicos como ZnOH^+ , $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ e $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ e precipitado $\text{ZnO}_{(\text{cr})}$ formam-se em pH superior a 5.

A diferença na especiação de cádmio na concentração de 4 mequiv L^{-1} , em solução mono (Figura 4.1(a)) e bicomponente (Figura 4.2(a)), foi a redução da forma iônica Cd^{2+} de 75% para 60% e o aumento da forma iônica CdCl^+ de 25% para 40% (razão 3:2).

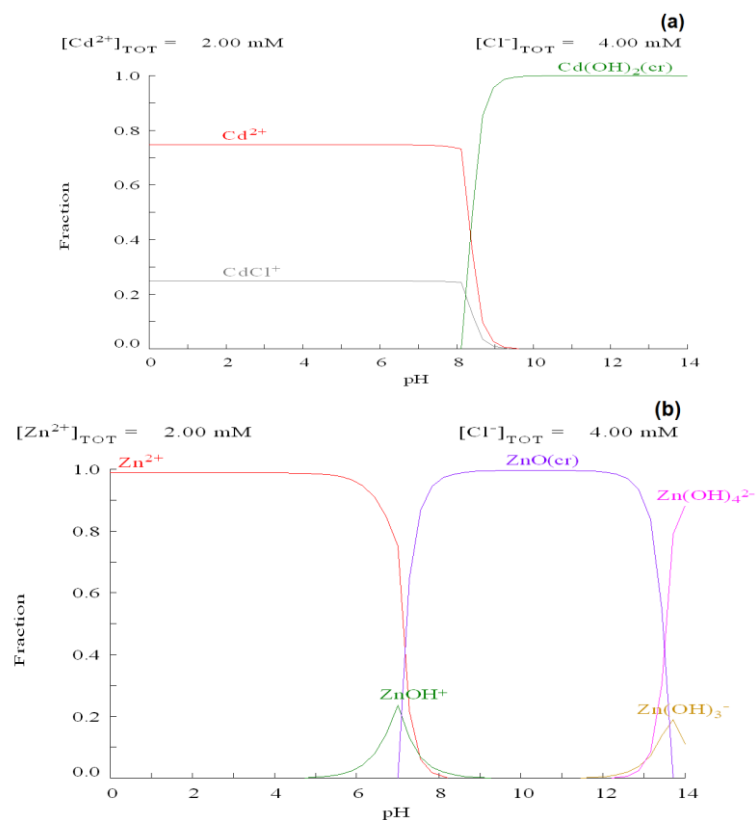


Figura 4.1. Diagramas de especiação de soluções monocomponente de cádmio (a) e zinco (b).

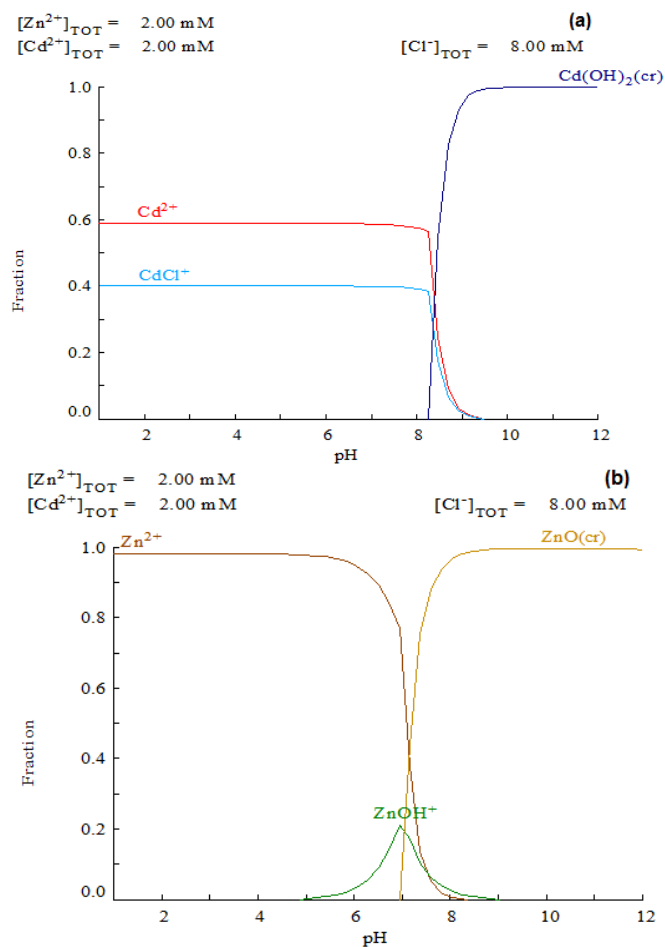


Figura 4.2. Diagramas de especiação da mistura bicomponente de íons cádmio (a) e zinco (b).

Em relação à especiação de zinco, a diferença entre a solução monocomponente (Figura 4.1(b)) e a mistura bicomponente (Figura 4.2(b)) foi a não formação dos compostos iônicos $Zn(OH)_3^-$ e $Zn(OH)_4^{2-}$.

4.2. Cinética de bioissorção

A avaliação da cinética de bioissorção de cádmio e zinco foi conduzida variando a temperatura do processo de bioissorção em 30, 40 e 50 °C. Primeiramente, realizou-se a determinação do tempo de equilíbrio de bioissorção para as três temperaturas. O cálculo da quantidade de cádmio e zinco removidos pelo bioissorvente foi realizado utilizando a Equação (3.1). Na Figura 4.3 são apresentados os resultados da cinética de bioissorção de cádmio e zinco.

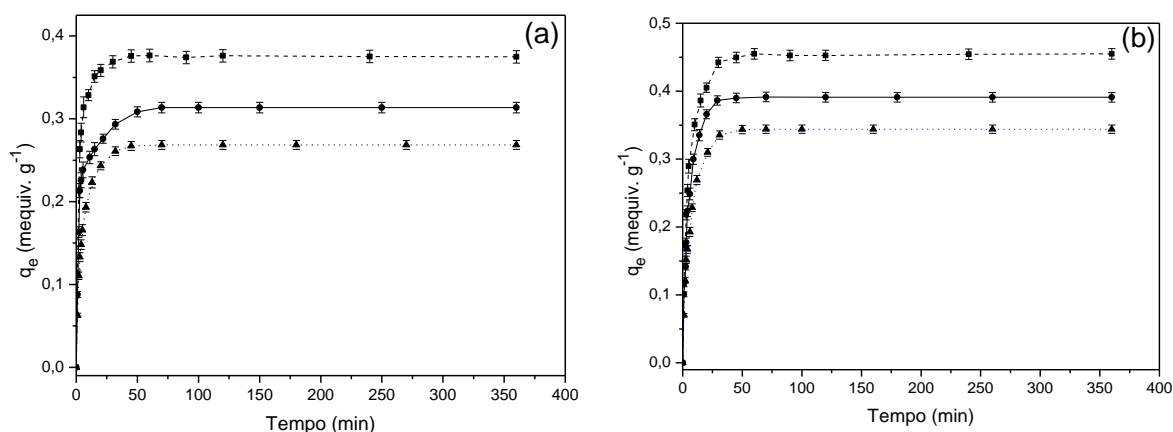


Figura 4.3. Cinética de bioissorção monocomponente de íons (a) cádmio e (b) zinco pela biomassa *Egeria densa* nas temperaturas de 30 (- - -), 40 (—) e 50 (.....) °C.

Pela Figura 4.3, a bioissorção de cádmio e zinco ocorreu, nos cinco minutos iniciais do processo, de forma rápida e, a partir deste momento tornou-se gradualmente mais lenta à medida que as concentrações dos íons metálicos se aproximavam do equilíbrio. O tempo de equilíbrio para a bioissorção de cádmio e de zinco foi aproximadamente 45 minutos para ambos os metais, nas três temperaturas avaliadas. Apesar de não alterar o tempo para se alcançar o equilíbrio, a variação da temperatura de bioissorção influenciou a capacidade de remoção dos íons metálicos. A concentração de cádmio e de zinco capturada pela biomassa na temperatura de 30 °C foi de 0,37 e 0,45 mequiv g^{-1} , respectivamente.

A quantidade de cádmio e zinco removida foi superior nos ensaios cinéticos conduzidos a temperatura de 30 °C. Por isto, os dados cinéticos de bioissorção nesta temperatura foram analisados pelo modelo de difusão intrapartícula

proposto por Weber e Morris (Eq. 3.3) para avaliação da influência da difusão dos íons metálicos no processo de bioadsorção. Na Figura 4.4 são ilustradas as curvas de q_e em função de $t^{1/2}$ para os íons cádmio e zinco.

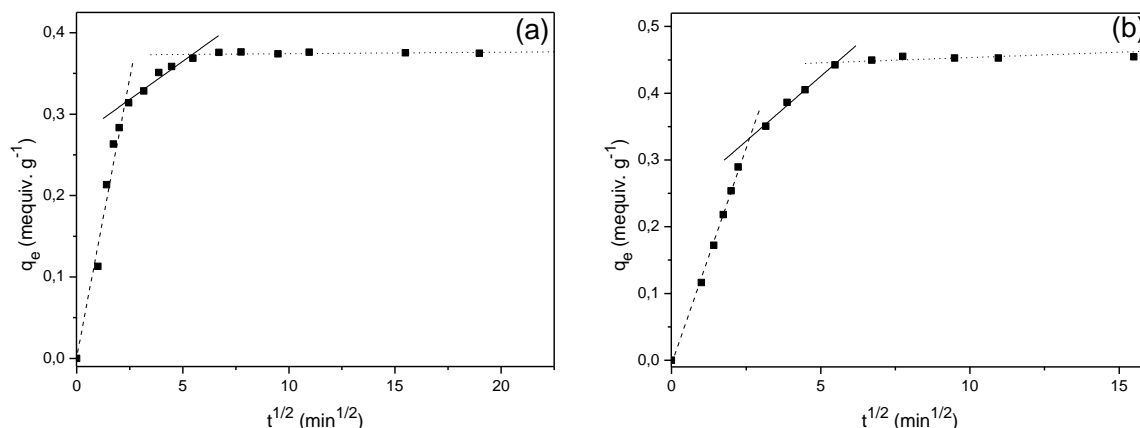


Figura 4.4. Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para bioadsorção monocomponente de íons (a) cádmio e (b) zinco pela biomassa *Egeria densa* na temperatura de 30 °C com as etapas I (- - -), II (—) e III (.....).

O modelo de Weber-Morris tem por objetivo examinar os estágios de bioadsorção dos íons metálicos, dividindo os dados por etapas, as quais são associadas à migração dos íons do seio da solução à superfície do bioadsorvente e ao movimento dos íons dentro dos poros do bioadsorvente (MA et al., 2012). A Figura 4.4 mostrou três etapas envolvidas na bioadsorção de cádmio e zinco pela *Egeria densa*. Pela Equação (3.3), a concentração (q_e) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$) resulta em relação linear, fornecendo os valores k_{dif} e C , os quais são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Parâmetros do modelo de difusão de Weber-Morris para a bioadsorção de cádmio e zinco pela biomassa *Egeria densa* na temperatura de 30 °C.

		k_{dif} (mequiv g ⁻¹ min ^{-1/2})	C (mequiv g ⁻¹)	R ²
Cádmio	Etapa I	0,147 ± 0,006	< 0,0001	0,985
	Etapa II	0,018 ± 0,002	0,271 ± 0,001	0,973
	Etapa III	0,0018 ± 0,0002	0,372 ± 0,003	0,987
Zinco	Etapa I	0,129 ± 0,003	< 0,0001	0,998
	Etapa II	0,039 ± 0,002	0,231 ± 0,009	0,996
	Etapa III	0,0016 ± 0,0001	0,438 ± 0,008	0,998

Os dados da Tabela 4.1 e da Figura 4.4 mostraram que a bioadsorção de cádmio e zinco apresentaram etapas multi-lineares e seguem o modelo de difusão intrapartícula ($R^2 > 0,97$). Porém, os valores de $C \neq 0$ nas etapas II e III indicaram que a velocidade de bioadsorção não é determinada somente pela difusão intrapartícula e que no processo de transferência de massa outras etapas influenciam o controle do processo de adsorção (REDDY et al., 2012).

As partículas de bioadsorvente apresentaram três etapas distintas no processo de bioadsorção de ambos os íons metálicos. Na etapa I, o coeficiente de difusão do cádmio ($0,147 \text{ mequiv g}^{-1} \text{ t}^{-1/2}$) foi maior que do zinco ($0,129 \text{ mequiv g}^{-1} \text{ t}^{-1/2}$) e os efeitos da camada limite foram nulos ($C = 0$). Usualmente, a primeira etapa corresponde à sorção na superfície externa do bioadsorvente. Desta forma, a velocidade de sorção do cádmio na superfície externa da biomassa foi maior que a do zinco. O tempo de duração desta etapa foi de 6 e 8 minutos para cádmio e zinco, respectivamente.

Na etapa II, a constante de difusão do cádmio ($0,018 \text{ mequiv g}^{-1} \text{ t}^{-1/2}$) e do zinco ($0,039 \text{ mequiv g}^{-1} \text{ t}^{-1/2}$) apresentaram valores inferiores aos encontrados na etapa I. O intervalo de tempo foi de 6 a 30 minutos para o cádmio e de 8 a 30 minutos para o zinco. A etapa II corresponde à fase de adsorção gradual e é atribuída à difusão nos macroporos do bioadsorvente. Como esta etapa apresentou maior intervalo de tempo, pode ser um indício de que seja a etapa limitante do processo. A espessura da camada limite é atribuída ao valor do coeficiente linear, que foram de $0,271$ e $0,231 \text{ mequiv g}^{-1}$ para cádmio e zinco, respectivamente. Estes resultados mostram que a velocidade de sorção do zinco nos macroporos foi superior à do cádmio.

A etapa III representa a fase de equilíbrio, em que a difusão intrapartícula começa a desacelerar devido à diminuição da concentração dos íons metálicos na solução. Esta etapa é associada à difusão em microporos. Os coeficientes de difusão para os íons cádmio ($0,0018 \text{ mequiv g}^{-1} \text{ t}^{-1/2}$) e zinco ($0,0016 \text{ mequiv g}^{-1} \text{ t}^{-1/2}$) não apresentaram diferença significativa e foram inferiores às etapas anteriores. A espessura da camada limite do cádmio ($0,372 \text{ mequiv g}^{-1}$) e do zinco ($0,438 \text{ mequiv g}^{-1}$) aumentou em relação à etapa II. Logo, a velocidade de difusão e sorção nos microporos do bioadsorvente reduziu para ambos os metais.

4.3. Equilíbrio de biossorção

Na Figura 4.5 são apresentados os dados de equilíbrio obtidos nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, e ajustados pela isoterma de Langmuir utilizando o *software* Origin 8.5[®]. Os parâmetros q_{\max} e K_L e os coeficientes de correlação (R^2) são apresentados na Tabela 4.2.

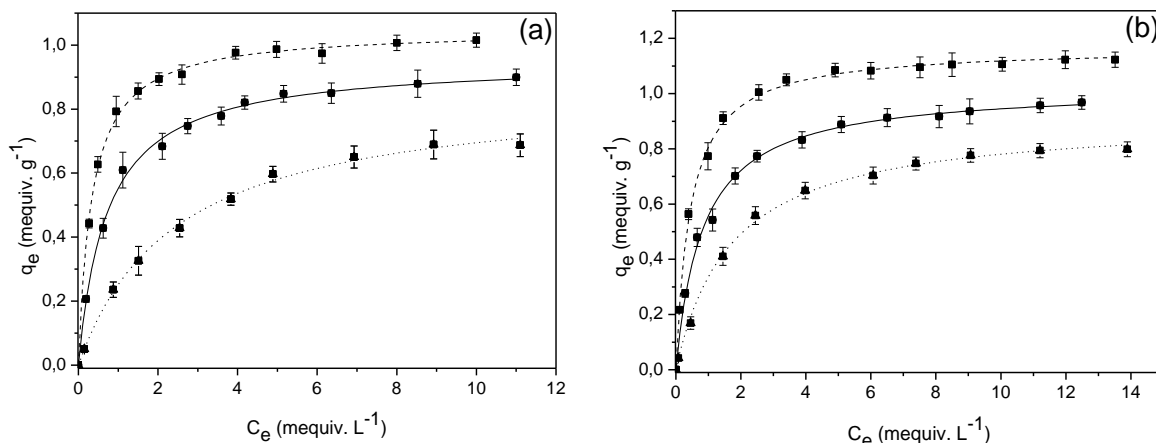


Figura 4.5. Dados de equilíbrio experimentais da biossorção de (a) cádmio e (b) zinco ajustados pela isoterma de Langmuir nas temperaturas de 30 (■), 40 (●) e 50 (▲) °C.

Tabela 4.2. Parâmetros da isoterma de Langmuir obtidos nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C na remoção de cádmio e zinco pela biomassa *Egeria densa*.

	Temperatura (° C)	q_{\max} (mequiv g ⁻¹)	K_L (L mequiv ⁻¹)	R^2
Cádmio	30	1,05 ± 0,03	2,93 ± 0,15	0,998
	40	0,95 ± 0,03	1,38 ± 0,07	0,997
	50	0,86 ± 0,02	0,41 ± 0,03	0,997
Zinco	30	1,17 ± 0,04	2,22 ± 0,11	0,998
	40	1,02 ± 0,03	1,19 ± 0,06	0,996
	50	0,91 ± 0,03	0,58 ± 0,04	0,998

Pela Tabela 4.2, os valores q_{\max} mostraram-se inversamente proporcionais à temperatura de biossorção, indicando que na faixa de temperatura investigada o processo é exotérmico. Para ambos os metais, a capacidade máxima de biossorção foi obtida na temperatura de 30 °C, mostrando que nesta temperatura o biossorvente foi mais efetivo na remoção dos íons metálicos. Os valores de K_L mostraram que a afinidade do biossorvente pelos íons cádmio foi maior do que pelos íons zinco, e também que a afinidade do biossorvente pelos metais reduziu com o aumento da temperatura.

4.4. Avaliação da termodinâmica de bioissorção

Os parâmetros termodinâmicos avaliados foram a energia livre de Gibbs, a entalpia e a entropia de bioissorção. Estes parâmetros foram calculados utilizando os parâmetros estimados pela isoterma de Langmuir nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) foi calculada para as três temperaturas investigadas utilizando a Equação (2.3) e considerando os valores da constante de Langmuir (K_L) como as constantes de equilíbrio (K). Os resultados da constante de equilíbrio e da energia livre de Gibbs são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Parâmetros termodinâmicos da bioissorção de cádmio e zinco pela biomassa *Egeria densa*.

	Temperatura (°C)	Temperatura (K)	1/T (K ⁻¹)	Constante de equilíbrio K (L mol ⁻¹)	ln(K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
Cd ²⁺	30 °C	303,15	0,00330	5860 ± 30	8,68	-21,9 ± 0,5
	40 °C	313,15	0,00319	2760 ± 14	7,92	-20,6 ± 0,4
	50 °C	323,15	0,00309	820 ± 4	6,71	-18,0 ± 0,4
Zn ²⁺	30 °C	303,15	0,00330	4440 ± 22	8,40	-21,2 ± 0,5
	40 °C	313,15	0,00319	2380 ± 12	7,77	-20,1 ± 0,4
	50 °C	323,15	0,00309	1160 ± 6	7,06	-19,0 ± 0,4

Estes resultados (Tabela 4.3) mostraram que na bioissorção de cádmio e de zinco, o processo é espontâneo ($\Delta G < 0$) e exotérmico, uma vez que a variação da energia livre de Gibbs diminuiu com o aumento da temperatura. HO e McKAY (2003), explicam esse fenômeno pela maior energia das moléculas do soluto a temperaturas mais elevadas. A taxa de *escape* da superfície do adsorvente é maior, causando a diminuição da eficiência de sorção do material.

A entalpia (ΔH) e a entropia de bioissorção (ΔS) foram estimadas por meio da equação de van't Hoff (Equação 2.5). Os ajustes lineares das curvas ln(k) em função do inverso da temperatura (T⁻¹) foram realizados por meio do *software* Origin 8.5[®] e são ilustrados na Figura 4.6.

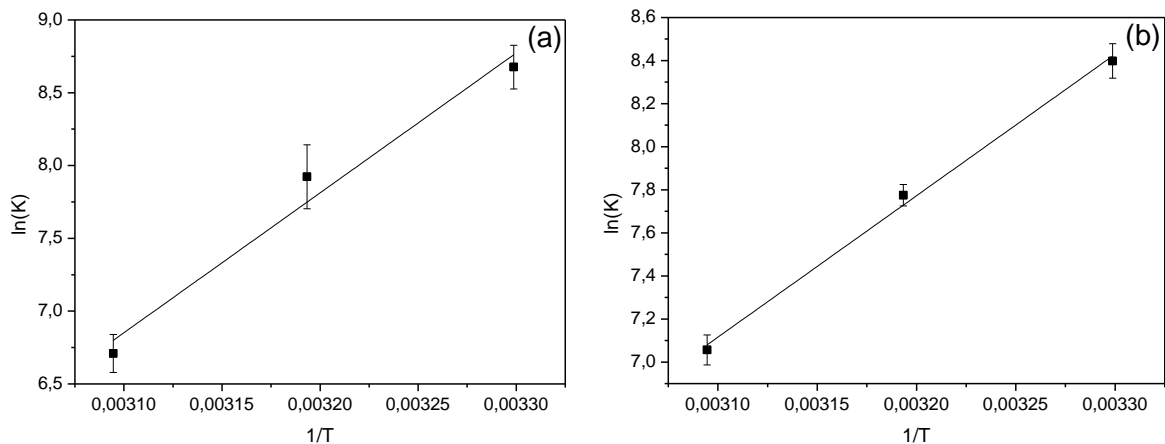


Figura 4.6. Correlação entre a constante de equilíbrio e o inverso da temperatura de bioissorção dos íons (a) cádmio e (b) zinco.

As equações obtidas pelo ajuste linear das curvas apresentadas nas Figuras 4.6a e 4.6b foram $\ln(K) = 9605(T^{-1}) - 22,92$ ($R^2 = 0,954$) e $\ln(K) = 6567(T^{-1}) - 13,24$ ($R^2 = 0,993$), respectivamente. Utilizando os valores dos coeficientes angulares e lineares, os valores de ΔH e de ΔS de bioissorção foram calculados. A variação da entalpia de bioissorção de cádmio e de zinco foi de $-79,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-54,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente.

Estes valores permitiram afirmar que as interações entre os íons metálicos e os sítios ativos são químicas ($|\Delta H| > 10 \text{ kJ mol}^{-1}$). O processo mostrou-se, de fato, ser exotérmico, devido ao valor negativo da variação de entalpia. Segundo VEGLIO e BEOLCHINI (1997), a quimissorção é compreendida pelos mecanismos de troca iônica, complexação ou quelação. Logo, a interação entre os íons metálicos e a superfície da biomassa está acontecendo por um destes mecanismos de bioissorção.

A variação da entropia de bioissorção de cádmio e de zinco foi de $-0,19 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $-0,11 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectivamente. Os valores negativos indicaram que no processo houve aumento no grau de organização do sistema, associado à acomodação das partículas dos íons metálicos em camadas mais ordenadas na superfície do bioissorvente. Estes resultados também indicaram que não ocorreu dissociação ou aumento de mobilidade das partículas na superfície da biomassa.

O aumento do grau de organização do sistema associado à entropia de bioissorção foi compensado pela liberação de energia representada pela variação da entalpia de bioissorção, garantindo que o processo global seja termodinamicamente coerente.

4.5. Avaliação do mecanismo de bioissorção

A avaliação dos mecanismos de bioissorção de cádmio e zinco, utilizando o bioissorvente *in natura* e tratado quimicamente, foi realizada por meio:

- Dos princípios de conservação de massa e de conservação da eletroneutralidade. Para isto foi necessário avaliar a concentração dos elementos presentes no processo de bioissorção na solução e no bioissorvente. O cálculo da concentração elementar nas amostras líquidas foi realizado utilizando a Equação (3.6), enquanto para o cálculo da concentração elementar nas amostras sólidas foi utilizada a Equação (3.6) e (3.7).
- Da análise da estrutura orgânica do bioissorvente antes e após o processo de bioissorção por meio da avaliação dos espectros vibracionais na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), que auxiliaram a identificação das interações físico-químicas entre metais e sítios ativos, complementando a avaliação dos mecanismos de bioissorção.

4.5.1. Avaliação do mecanismo de bioissorção utilizando o bioissorvente *in natura*

Os diagramas teóricos de especiação de cádmio e de zinco mostraram que a variação do pH influencia significativamente as espécies presentes em solução, podendo por consequência influenciar o processo de bioissorção. Desta forma, ensaios de bioissorção foram realizados em pH's 2, 5 e 8, buscando avaliar o efeito da variação do pH em que as espécies metálicas encontravam-se unicamente na forma iônica (como o cádmio) e em que as espécies em solução variavam da forma iônica para complexos iônicos e precipitados (como o zinco).

Primeiramente, ensaios de remoção de cádmio e zinco foram conduzidos em sistema fechado utilizando a resina catiônica com a finalidade de comparar os resultados encontrados para a *Egeria densa*, e avaliar se a remoção dos metais pesados pelo bioissorvente está ocorrendo pelo mecanismo de troca iônica.

Os resultados obtidos pelos experimentos de remoção de cádmio e de zinco na temperatura de 30 °C, utilizando a biomassa *Egeria densa* e a resina Amberlite IR 120 são apresentados nas Tabelas 4.4 a 4.11. Para a resina

Amberlite IR 120, os resultados apresentados são referentes somente à fase líquida, uma vez que a metodologia utilizada para digestão de amostras sólidas em meio ácido não apresentou efeito sobre este material. Nos dados apresentados já foi considerada a lixiviação do biossorvente que ocorreu de alguns elementos, verificada por meio de um branco.

Nas Tabelas 4.4 e 4.5 são apresentados os valores de concentração de cada elemento detectado antes e após o processo de remoção de cádmio pela resina catiônica Amberlite IR 120 e pela biomassa *Egeria densa*, respectivamente, com variação do pH das soluções iniciais em 2, 5 e 8.

Tabela 4.4. Valores das concentrações médias de cada elemento (quintuplicata) nas soluções aquosas (fase líquida) antes e após o processo de remoção de cádmio em pH 2, 5 e 8 pela resina Amberlite IR 120.

Elementos	mg L ⁻¹ _{antes}			mg L ⁻¹ _{depois}		
	pH 2	pH 5	pH 8	pH 2	pH 5	pH 8
Cd	219 ± 6	229 ± 7	228 ± 7	68,7 ± 1,0	61,3 ± 1,8	52,5 ± 1,9
Ca	1,0 ± 0,2	8,7 ± 0,7	1,0 ± 0,2	45,9 ± 1,2	58,7 ± 1,9	54,3 ± 1,8
Fe	0,26 ± 0,06	0,47 ± 0,06	0,32 ± 0,06	0,22 ± 0,06	0,41 ± 0,06	0,38 ± 0,06
K	3,6 ± 0,2	10,1 ± 0,8	9,4 ± 0,7	3,7 ± 0,2	10,4 ± 0,8	9,1 ± 0,7
(Na)*	1,0 ± 0,2	2,0 ± 0,2	57,9 ± 1,7	0,8 ± 0,2	2,2 ± 0,2	58,1 ± 1,8

*Concentração determinada pela espectrofotometria de chama.

Os elementos detectados pela técnica SR-TXRF foram cádmio, cálcio, ferro e potássio para os ensaios utilizando a resina Amberlite IR 120. Nos ensaios de biossorção, além dos elementos citados acima, manganês e titânio também foram detectados. As concentrações de sódio foram determinadas pela técnica de espectrometria de chama, pois a técnica de fluorescência de raio-X não detecta elementos de número atômico < 13.

Pela Tabela 4.4 independente do valor do pH da solução, após o contato da solução de cádmio com a resina, a concentração de Ca aumentou, enquanto a concentração de Cd diminuiu. As concentrações de Fe, K e Na apresentaram variações pouco significativas entre os estados inicial e final do processo. O pH das soluções ao final do processo apresentaram variação de ± 0,1 em todos ensaios.

Nos experimentos de biossorção de cádmio em pH's 2, 5 e 8, após o contato da solução com a biomassa inativa, observa-se na fase líquida que as concentrações de Ca, K, Mn e Na aumentaram, enquanto a concentração de Cd

diminuiu. Por outro lado, na fase sólida, ao final do processo de bioissorção, as concentrações de Ca, K, Na e Mn reduziram e a concentração de Cd aumentou, indicando que o cádmio se aderiu à biomassa e cálcio, manganês, potássio e sódio foram liberados da biomassa para solução (Tabela 4.5). As concentrações de Fe e Ti apresentaram variações pouco significativas. O pH das soluções após a bioissorção variaram $\pm 0,3$ nos ensaios em pH 2 e $\pm 0,1$ nos ensaios em pH 5 e 8.

Tabela 4.5. Valores das concentrações médias de cada elemento (quintuplicata) nas soluções aquosas (fase líquida) e no bioissorvente (fase sólida), antes e após o processo de remoção de cádmio em pH 2, 5 e 8 pela biomassa *Egeria densa*.

Elementos	mg L ⁻¹ antes			mg L ⁻¹ depois			
	pH 2	pH 5	pH 8	pH 2	pH 5	pH 8	
L Cd	219 ± 6	229 ± 7	228 ± 7	79,8 ± 1,9	72,4 ± 1,9	63,5 ± 1,7	
I Ca	1,0 ± 0,2	8,7 ± 0,7	1,0 ± 0,2	30,5 ± 1,0	39,4 ± 2,0	32,0 ± 1,3	
Q Mn	≤ 0,007	≤ 0,007	≤ 0,007	10,3 ± 0,8	11,5 ± 0,9	13,4 ± 1,1	
U K	3,6 ± 0,2	10,1 ± 0,8	9,4 ± 0,7	8,3 ± 0,5	20,9 ± 1,4	20,1 ± 1,3	
I (Na)*	1,0 ± 0,2	2,0 ± 0,2	57,9 ± 1,7	3,8 ± 0,4	5,3 ± 0,4	62,3 ± 1,8	
D Fe	0,26 ± 0,06	0,47 ± 0,06	0,32 ± 0,06	0,27 ± 0,06	0,50 ± 0,06	0,32 ± 0,06	
A Ti	0,09 ± 0,02	≤ 0,02	0,10 ± 0,02	0,08 ± 0,02	≤ 0,02	0,08 ± 0,02	
		mg g ⁻¹ antes			mg g ⁻¹ depois		
	Cd	≤ 0,11	≤ 0,11	≤ 0,11	23,2 ± 1,0	26,5 ± 1,3	27,6 ± 1,4
S	Ca	12,2 ± 0,8	23,1 ± 1,2	24,4 ± 1,3	7,1 ± 0,5	17,9 ± 0,9	19,3 ± 1,0
Ó	Mn	1,72 ± 0,06	4,3 ± 0,4	5,31 ± 0,15	0,12 ± 0,01	2,25 ± 0,11	3,18 ± 0,16
L	K	1,0 ± 0,1	1,9 ± 0,3	2,6 ± 0,3	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	1,0 ± 0,1
I	(Na)*	0,55 ± 0,06	0,74 ± 0,08	1,60 ± 0,08	0,14 ± 0,02	0,25 ± 0,02	0,78 ± 0,08
D	Fe	6,8 ± 0,3	9,4 ± 0,3	11,4 ± 0,5	6,9 ± 0,3	9,5 ± 0,3	11,3 ± 0,5
A	Ti	0,13 ± 0,03	0,20 ± 0,03	0,10 ± 0,03	0,13 ± 0,03	0,23 ± 0,03	0,11 ± 0,03

*Concentração determinada pela espectrofotometria de chama.

Para avaliação dos princípios de conservação de massa e de conservação da eletroneutralidade, as concentrações de cada elemento na fase líquida (C_i em mg L⁻¹) e na fase sólida (C_i em mg g⁻¹) foram convertidas para miliequivalente. Primeiramente foi realizada a conversão dos dados para concentração de íons na fase líquida (mequiv L⁻¹) e na fase sólida (mequiv g⁻¹) utilizando a Equação (3.2). Em seguida os valores encontrados foram multiplicados pelos volumes de solução ou pelas massas de bioissorvente utilizados.

Nos ensaios utilizando a resina, o volume total de solução foi de 0,3 L (três ensaios), enquanto em todos os ensaios de biossorção investigados, o volume de solução e a massa de biossorvente totais foram de 1,2 L e 7,2 g (24 ensaios), respectivamente. Nas Tabelas 4.6 e 4.7 são apresentados os resultados em miliequivalente da remoção de cádmio utilizando a resina Amberlite IR 120 e a biomassa *Egeria densa*, respectivamente.

O diagrama de especiação (Figura 4.1(a)) mostrou que em pH 5, o cádmio encontra-se na forma divalente Cd^{2+} (75%) e na forma CdCl^+ (25%) para soluções com pH inferior a 8. Logo, para conversão da concentração de cádmio para miliequivalente foi considerada a presença das duas formas iônicas em solução.

Tabela 4.6. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados na fase líquida antes e após o processo de remoção de cádmio em pH 2, 5 e 8 pela resina Amberlite IR 120.

Cátions	mequiv _{antes}			mequiv _{depois}			$\Delta(\text{mequiv})$		
	pH 2	pH 5	pH 8	pH 2	pH 5	pH8	pH 2	pH 5	pH8
$\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$	0,99±0,03	1,04±0,03	1,03±0,03	0,31±0,01	0,28±0,01	0,24±0,01	-0,68±0,02	-0,76±0,02	-0,79±0,02
Ca^{2+}	0,016±0,003	0,13±0,01	0,015±0,003	0,69±0,02	0,88±0,03	0,81±0,03	+0,67±0,02	+0,75±0,02	+0,80±0,02
Fe^{3+}	0,003±0,001	0,005±0,001	0,003±0,001	0,002±0,001	0,004±0,001	0,004±0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001
K^+	0,027±0,002	0,078±0,006	0,072±0,005	0,029±0,002	0,080±0,006	0,070±0,005	≤ 0,002	≤ 0,002	≤ 0,002
$(\text{Na}^+)^*$	0,013±0,003	0,026±0,003	0,76±0,05	0,010±0,003	0,029±0,003	0,76±0,05	≤ 0,004	≤ 0,004	≤ 0,004
$\Sigma(\text{mequiv})$	1,05±0,03	1,28±0,04	1,88±0,04	1,04±0,02	1,27±0,03	1,88±0,05	≤ 0,02	≤ 0,03	≤ 0,04

*Concentração determinada pela espectrofotometria de chama.

Pela Tabela 4.6, nos ensaios em pH's 2, 5 e 8, após o contato da solução de cádmio com a resina, a redução de íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ foi equivalente ao aumento de íons Ca^{2+} em solução, dentro de um desvio padrão. Em pH 2, a variação ($\pm\Delta\text{mequiv}$) de íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ foi de 0,68 mequiv e dos íons Ca^{2+} foi de 0,67 mequiv. Em pH 5, os íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ variaram 0,76 mequiv, enquanto os íons Ca^{2+} variaram 0,75 mequiv. E em pH 8, a variação entre os íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ e Ca^{2+} foi de 0,79 e 0,80 mequiv, respectivamente. A equivalência entre a quantidade removida de íons cádmio e a quantidade de íons cálcio liberados em solução elucidam que a captura de cádmio utilizando a resina Amberlite IR 120 ocorreu pela troca iônica com íons cálcio.

O aumento do pH da solução resultou em maior quantidade de cádmio removido, e conseqüentemente cálcio liberado em solução. Isto pode ter ocorrido devido a redução do pH aumentar a concentração de H^+ na solução, o que

poderia favorecer a protonação dos sítios ativos (SO_3^-) da resina e reduzir a quantidade de íons Ca^{2+} ligados nos sítios ativos e conseqüentemente a troca iônica com os íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$. Os resultados mostraram que os cátions Fe^{3+} , K^+ e Na^+ não participaram do processo de remoção do cádmio, visto que a variação destes íons não foi significativa. Nos três ensaios, os resultados da soma das concentrações elementares, $\Sigma(\text{mequiv})_i$, evidenciam o princípio de conservação de massa (Tabela 4.6).

Tabela 4.7. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de remoção de cádmio em pH 2, 5 e 8 pela biomassa *Egeria densa*.

Cátions	mEq _{antes}			mEq _{depois}			$\Delta(\text{mEq})$		
	pH 2	pH 5	pH 8	pH 2	pH 5	pH 8	pH 2	pH 5	pH 8
$\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$	3,96±0,11	4,14±0,15	4,11±0,13	1,44±0,04	1,31±0,04	1,15±0,03	-2,52±0,09	-2,83±0,09	-2,97±0,08
L Ca^{2+}	0,06±0,01	0,52±0,04	0,06±0,01	1,83±0,06	2,36±0,12	1,92±0,08	+1,77±0,05	+1,84±0,07	+1,86±0,08
j Mn^{2+}	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	0,45±0,03	0,50±0,04	0,58±0,05	+0,45±0,03	+0,50±0,04	+0,58±0,05
Q K^+	0,11±0,01	0,31±0,02	0,29±0,02	0,25±0,02	0,64±0,04	0,63±0,04	+0,14±0,01	+0,33±0,02	+0,34±0,02
U $(\text{Na}^+)^*$	0,05±0,01	0,10±0,02	3,02±0,09	0,20±0,02	0,28±0,02	3,25±0,09	+0,15±0,02	+0,18±0,02	+0,23±0,02
I Fe^{3+}	0,011±0,002	0,020±0,003	0,014±0,003	0,012±0,002	0,021±0,003	0,014±0,003	≤ 0,008	≤ 0,008	≤ 0,008
D Ti^{4+}	0,010±0,003	≤ 0,002	0,010±0,002	0,008±0,003	≤ 0,002	0,008±0,003	≤ 0,002	≤ 0,002	≤ 0,002
A $\Sigma (\text{mequiv})_i$	4,20±0,04	5,09±0,05	7,51±0,04	4,19±0,04	5,11±0,05	7,55±0,06	≤ 0,05	≤ 0,06	≤ 0,04
$\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$	≤ 0,015	≤ 0,015	≤ 0,015	2,51±0,11	2,87±0,14	2,99±0,15	+2,51±0,11	+2,87±0,14	+2,99±0,15
S Ca^{2+}	4,38±0,29	8,30±0,41	8,77±0,47	2,56±0,18	6,42±0,32	6,94±0,36	-1,82±0,10	-1,88±0,09	-1,83±0,09
Ó Mn^{2+}	0,45±0,02	1,13±0,10	1,39±0,04	0,03±0,01	0,59±0,04	0,83±0,04	-0,42±0,02	-0,54±0,04	-0,56±0,03
L K^+	0,18±0,02	0,35±0,06	0,48±0,06	0,07±0,02	0,07±0,02	0,18±0,02	-0,11±0,02	-0,28±0,04	-0,30±0,03
I $(\text{Na}^+)^*$	0,17±0,02	0,23±0,03	0,50±0,03	0,04±0,01	0,08±0,01	0,24±0,03	-0,13±0,01	-0,15±0,01	-0,26±0,03
D Fe^{3+}	1,75±0,08	2,42±0,08	2,94±0,13	1,77±0,08	2,46±0,08	2,92±0,13	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05
A Ti^{4+}	0,08±0,02	0,12±0,02	0,06±0,02	0,08±0,02	0,14±0,02	0,06±0,02	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02
$\Sigma (\text{mequiv})_i$	7,01±0,06	12,55±0,06	14,14±0,05	7,06±0,06	12,63±0,05	14,16±0,05	≤ 0,07	≤ 0,08	≤ 0,08

*Concentração determinada pela espectrofotometria de chama.

Avaliando os resultados na fase líquida da Tabela 4.7, no ensaio em pH 2 a soma das variações de Ca^{2+} (1,77 mequiv), Mn^{2+} (0,45 mequiv), K^+ (0,14 mequiv) e Na^+ (0,15 mequiv) liberados em solução foi de 2,51 mequiv, similar à variação de $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ (2,52 mequiv) removidos pelo biossorvente, dentro de um desvio padrão. Em pH 5, a soma das variações de Ca^{2+} (1,84 mequiv), Mn^{2+} (0,50 mequiv), K^+ (0,33 mequiv) e Na^+ (0,18 mequiv) foi de 2,85 mequiv, mostrando-se equivalente à variação de $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ (2,84 mequiv), dentro de um desvio padrão.

E, finalmente em pH 8, variação de $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ (2,97 mequiv) foi equivalente ao somatório (3,01 mequiv) das variações de Ca^{2+} (1,86 mequiv), Mn^{2+} (0,58 mequiv), K^+ (0,34 mequiv) e Na^+ (0,23 mequiv), dentro de um desvio padrão. Estes mesmos resultados foram obtidos analisando a soma das variações de Ca^{2+} , Mn^{2+} , K^+ e Na^+ com a variação de íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ na fase sólida.

Estes resultados mostraram que na captura de íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$, a biomassa *Egeria densa* liberou quantidade equivalente de íons em solução. Ao comparar estes resultados com os obtidos pela remoção de cádmio com a resina Amberlite IR 120 (Tabela 4.6), pôde-se verificar que a bioissorção de cádmio nos pH's avaliados ocorreu pelo mecanismo de troca iônica com os íons $\text{Ca}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. A ordem de íons trocados pode estar relacionada com a força de ligação dos cátions com os sítios ativos e com as concentrações de cada um detectadas na biomassa, ou seja, a quantidade de cada macronutriente presente na biomassa (Tabela 4.5).

Logo, a variação do pH da solução não alterou o mecanismo de bioissorção. No entanto, a acidificação da solução resultou na redução da quantidade de cádmio removida pela biomassa, assim como a quantidade de íons Ca^{2+} , Mn^{2+} , K^+ e Na^+ detectados na fase sólida antes do processo de bioissorção. Este resultado está relacionado com a protonação dos sítios ativos na superfície do bioissorvente conforme redução do pH da solução, que resultou em lixiviação de Ca^{2+} , Mn^{2+} , K^+ e Na^+ , verificada por meio de um branco.

Na literatura são encontrados trabalhos que mostraram que a remoção de íons cádmio utilizando macrófitas ocorreu pelo mecanismo de troca iônica. MIRETZKY et al. (2006), avaliaram o mecanismo de bioissorção de cádmio pela macrófita *Spirodela intermedia* por meio de um balanço iônico. Os resultados concluíram que o mecanismo envolvido na bioissorção em pH 6,0 foi a troca iônica entre íons cádmio e íons hidrogênio (H^+), com cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} .

No trabalho de SARASWAT e RAI (2010), foi avaliado o mecanismo de bioissorção do cádmio pela macrófita aquática *Eichhornia crassipes* por meio da regeneração da biomassa com íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em pH 5,0. Os resultados indicaram que o mecanismo envolvido na sorção de cádmio foi a troca iônica entre os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} com o íon Cd^{2+} .

No trabalho de CHOJNACKA et al. (2005), foi avaliado o mecanismo de bioissorção do cádmio pela microalga *Spirulina sp.*, por meio da análise multielementar da solução em pH 7,0 após a bioissorção, em que foi verificada a presença de cátions, que não haviam sido detectados antes do processo de bioissorção. A concentração de cádmio bioissorvido foi equivalente à concentração dos cátions transferidos para solução. Logo, foi concluído que a troca iônica entre o íon Cd^{2+} com os íons Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e Fe^{3+} foi o mecanismo dominante na bioissorção do cádmio pela *Spirulina sp.*

Nas Tabelas 4.8 e 4.9 são apresentados os valores de concentração de cada elemento na fase líquida antes e após o processo de remoção de zinco pela resina catiônica Amberlite IR 120 e pela biomassa *Egeria densa*, respectivamente, com variação do pH das soluções iniciais em 2, 5 e 8.

O diagrama de especiação (Figura 4.1(b)) mostrou que em pH 8 o zinco encontra-se na forma de precipitado (ZnO). Logo, a determinação da concentração de zinco na fase líquida nos ensaios em pH 8 foi realizada por meio dos seguintes passos: (i) a coleta de alíquotas foi realizada agitando primeiramente a solução para homogeneização dos cristais em solução; (ii) as alíquotas coletadas (armazenadas em frasco âmbar) foram acidificadas para ionização do zinco; (iii) na coleta de alíquotas da solução após o contato com a resina e com a biomassa, não foi realizada filtração.

Tabela 4.8. Valores das concentrações médias de cada elemento (quintuplicata) nas soluções aquosas (fase líquida) antes e após o processo de remoção de zinco em pH 2, 5 e 8 pela resina Amberlite IR 120.

Elementos	mg L^{-1} antes			mg L^{-1} depois		
	pH 2	pH 5	pH 8	pH 2	pH 5	pH 8
Zn	129,8 ± 3,9	130,4 ± 3,9	130,2 ± 3,8	69,7 ± 2,1	60,8 ± 1,8	129,6 ± 3,8
Ca	1,6 ± 0,2	4,7 ± 0,5	2,1 ± 0,3	37,4 ± 1,1	48,4 ± 1,9	1,9 ± 0,3
Fe	0,30 ± 0,06	0,33 ± 0,06	0,25 ± 0,05	0,39 ± 0,06	0,24 ± 0,06	0,27 ± 0,05
K	1,3 ± 0,2	0,6 ± 0,1	≤ 0,04	1,2 ± 0,2	0,5 ± 0,1	≤ 0,04
(Na)*	0,8 ± 0,1	1,9 ± 0,2	53,3 ± 3,2	1,0 ± 0,2	1,8 ± 0,2	52,5 ± 3,1

*Concentração determinada pela espectrofotometria de chama.

Nos experimentos em pH 2 e 5, após o contato da solução de zinco com a resina, a concentração de Ca aumentou, enquanto a concentração de Zn diminuiu

(Tabela 4.8). As concentrações de Fe, K e Na apresentaram variações pouco significativas e a variação do pH da solução ao final do processo foi de $\pm 0,1$.

No ensaio em pH 8 (Tabela 4.8), após o contato da solução com a resina não foi verificada variação significativa nas concentrações dos elementos detectados e no pH da solução ($\pm 0,1$). Isso mostra que o zinco não foi removido pela resina com a solução em pH 8, pois o precipitado não interage com o sítio ativo da resina catiônica (HSO_3^-).

Para determinar a concentração de zinco na fase sólida nos ensaios de biossorção em pH 8, os seguintes passos foram realizados: (i) filtração a vácuo foi realizada para separação das fases líquidas e sólidas; (ii) o biossorvente foi enxaguado com água ultrapura para eliminação do precipitado de zinco que ficou retido na membrana de filtração (membrana com microporos de $0,45 \mu\text{m}$).

Tabela 4.9. Valores das concentrações médias de cada elemento (quintuplicata) nas soluções aquosas (fase líquida) e no biossorvente (fase sólida), antes e após o processo de remoção de zinco em pH 2, 5 e 8 pela biomassa *Egeria densa*.

Elementos	$\text{mg L}^{-1}_{\text{antes}}$			$\text{mg L}^{-1}_{\text{depois}}$			
	pH 2	pH 5	pH 8	pH 2	pH 5	pH 8	
L Zn	$129,8 \pm 3,9$	$130,4 \pm 3,9$	$130,2 \pm 3,8$	$60,9 \pm 1,8$	$48,5 \pm 1,5$	$93,6 \pm 2,3$	
I Ca	$1,6 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,3$	$32,6 \pm 1,3$	$39,1 \pm 1,6$	$2,3 \pm 0,3$	
Q Mn	$\leq 0,007$	$\leq 0,007$	$\leq 0,007$	$7,8 \pm 0,7$	$9,4 \pm 0,5$	$\leq 0,007$	
U K	$1,3 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$	$\leq 0,04$	$7,1 \pm 0,7$	$10,6 \pm 0,5$	$\leq 0,04$	
I (Na)*	$0,8 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,2$	$53,3 \pm 3,2$	$4,1 \pm 0,5$	$5,8 \pm 0,3$	$52,1 \pm 3,1$	
D Fe	$0,30 \pm 0,06$	$0,33 \pm 0,06$	$0,25 \pm 0,05$	$0,34 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,06$	$0,24 \pm 0,05$	
A Ti	$0,16 \pm 0,03$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$0,12 \pm 0,03$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	
		$\text{mg g}^{-1}_{\text{antes}}$			$\text{mg g}^{-1}_{\text{depois}}$		
	Zn	$\leq 0,009$	$\leq 0,009$	$\leq 0,009$	$11,4 \pm 0,6$	$13,5 \pm 0,7$	$6,2 \pm 0,4$
S	Ca	$12,2 \pm 0,8$	$23,1 \pm 1,2$	$24,4 \pm 1,3$	$7,1 \pm 0,4$	$17,3 \pm 0,9$	$24,9 \pm 1,3$
Ó	Mn	$1,72 \pm 0,06$	$4,3 \pm 0,4$	$5,31 \pm 0,15$	$0,35 \pm 0,04$	$2,6 \pm 0,3$	$5,22 \pm 0,15$
L	K	$1,0 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,3$	$\leq 0,04$	$0,30 \pm 0,02$	$2,4 \pm 0,3$
I	(Na)*	$0,55 \pm 0,06$	$0,74 \pm 0,08$	$1,60 \pm 0,08$	$0,11 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,01$	$1,63 \pm 0,08$
D	Fe	$6,8 \pm 0,3$	$9,4 \pm 0,3$	$11,4 \pm 0,5$	$6,7 \pm 0,3$	$9,3 \pm 0,3$	$11,3 \pm 0,5$
A	Ti	$0,13 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,03$	$0,10 \pm 0,03$	$0,11 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,03$

*Concentração determinada pela espectrofotometria de chama.

Pela Tabela 4.9, foi verificado que íons livres são capturados mais facilmente que espécies complexas. No ensaio em pH 8, após o contato da solução com a biomassa não foi verificada variação significativa nas concentrações dos elementos detectados, com exceção do zinco (Tabela 4.9). A variação do pH da solução ao final do processo foi de $\pm 0,2$, indicando que não houve alteração na especiação do zinco.

Em pH 8, a variação na concentração de zinco na fase líquida foi de 36,6 mg L⁻¹ e na fase sólida foi de 6,2 mg g⁻¹ (Tabela 4.9). O produto destes valores com o volume de solução (1,2 L) e com a massa de biossorvente (7,2 g) resultou em variação de zinco na fase líquida de 43,9 mg e na fase sólida de 44,6 mg. Estes resultados indicam que ZnO foi removido pelo biossorvente pelo mecanismo de microprecipitação nos poros do biomaterial.

Nos experimentos em pH's 2 e 5, após o contato da solução de zinco com a biomassa inativa, as concentrações de Ca, K, Mn e Na aumentaram na fase líquida, enquanto a concentração de Zn diminuiu nesta mesma fase. Por outro lado, na fase sólida, as concentrações de Ca, K, Na e Mn reduziram e a de Zn aumentou, indicando que o metal pesado se aderiu à biomassa e cálcio, manganês, potássio e sódio foram liberados da biomassa para solução (Tabela 4.9). As concentrações de Fe e Ti apresentaram variações pouco significativas. O pH das soluções após o processo de biossorção teve variação de $\pm 0,3$ nos ensaios em pH 2 e de $\pm 0,1$ nos ensaios em pH 5.

A conversão dos dados de concentração (Tabelas 4.8 e 4.9) para miliequivalente foi realizada somente nos ensaios em pH 2 e 5, uma vez que nos ensaios em pH 8 não foi necessária a avaliação do princípio da eletroneutralidade pois o zinco não se encontrava na forma iônica. Nas Tabelas 4.10 e 4.11 são apresentados os resultados em miliequivalente da remoção de zinco utilizando a resina Amberlite IR 120 e a biomassa *Egeria densa*, respectivamente.

Na Tabela 4.10, os resultados confirmaram que nos ensaios em pH's 2 e 5, o zinco foi capturado pela resina por meio da troca iônica com cálcio, uma vez que as variações ($\pm \Delta$ mequiv) em termos de carga de zinco e de cálcio foram equivalentes. Em pH 2, o valor de 0,55 mequiv de Zn²⁺ foram capturados pela resina e 0,54 mequiv de Ca²⁺ foram liberados em solução. Em pH 5, a troca iônica foi entre 0,64 mequiv de Zn²⁺ e 0,65 mequiv Ca²⁺.

Tabela 4.10. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados na fase líquida antes e após o processo de remoção de zinco em pH 2 e 5 pela resina Amberlite IR 120.

Cátions	mequiv _{antes}		mequiv _{depois}		Δ(mequiv)	
	pH 2	pH 5	pH 2	pH 5	pH 2	pH 5
Zn ²⁺	1,19 ± 0,04	1,20 ± 0,04	0,64 ± 0,02	0,56 ± 0,02	-0,55 ± 0,02	-0,64 ± 0,03
Ca ²⁺	0,024 ± 0,002	0,07 ± 0,01	0,56 ± 0,02	0,73 ± 0,03	+0,54 ± 0,02	+0,65 ± 0,03
Fe ³⁺	0,003 ± 0,001	0,004 ± 0,001	0,004 ± 0,001	0,003 ± 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001
K ⁺	0,010 ± 0,002	0,005 ± 0,001	0,009 ± 0,002	0,004 ± 0,001	≤ 0,002	≤ 0,002
(Na ⁺)*	0,010 ± 0,002	0,025 ± 0,004	0,013 ± 0,003	0,023 ± 0,004	≤ 0,004	≤ 0,004
Σ (mequiv) _i	1,24 ± 0,03	1,30 ± 0,04	1,23 ± 0,03	1,32 ± 0,04	≤ 0,02	≤ 0,03

*Concentração determinada pela espectrofotometria de chama.

O aumento do pH da solução resultou em maior quantidade de zinco removido devido a protonação dos sítios ativos da resina ao se acidificar a solução. Nos dois ensaios, os resultados da soma das concentrações elementares, $\Sigma(\text{mequiv})_i$, evidenciam o princípio de conservação de massa (Tabela 4.10).

Pela Tabela 4.11, no ensaio em pH 5, a soma das variações de Ca²⁺ (2,06 mequiv), Mn²⁺ (0,41 mequiv), K⁺ (0,31 mequiv) e Na⁺ (0,20 mequiv) liberados pela biomassa na solução foi de 2,98 mequiv, similar a de Zn²⁺ (3,00 mequiv) removidos pelo bioissorvente, dentro de um desvio padrão. No ensaio em pH 2, a variação de íons Zn²⁺ (2,53 mequiv) capturados pelo bioissorvente foi equivalente à soma de íons Ca²⁺ (1,86 mequiv), Mn²⁺ (0,34 mequiv), K⁺ (0,18 mequiv) e Na⁺ (0,17 mequiv) liberados pela biomassa em solução, dentro de um desvio padrão. Os mesmos resultados foram encontrados ao avaliarem-se as somas das variações em miliequivalente de Ca²⁺, Mn²⁺, K⁺ e Na⁺ e a variação de Zn²⁺ na fase sólida.

Desta forma, nos dois ensaios foi verificado que na remoção de zinco a biomassa liberou em solução uma quantidade equivalente de íons presentes em sua matriz. Comparando com os resultados obtidos na remoção de zinco utilizando a resina Amberlite IR 120 (Tabela 4.10), nos ensaios em pH's 2 e 5, o mecanismo responsável pela bioissorção dos íons Zn²⁺ foi a troca iônica com cátions Ca²⁺ > Mn²⁺ > K⁺ > Na⁺. A ordem de íons trocados pode estar relacionada com a força de ligação dos cátions com os sítios ativos e com a quantidade de macronutrientes presentes na membrana celular da biomassa.

Tabela 4.11. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de remoção de zinco em pH 2 e 5 pela biomassa *Egeria densa*.

Cátions	mequiv _{antes}		mequiv _{depois}		$\Delta(\text{mequiv})$	
	pH 2	pH 5	pH 2	pH 5	pH 2	pH 5
Zn ²⁺	4,76 ± 0,14	4,78 ± 0,15	2,23 ± 0,07	1,78 ± 0,05	-2,53 ± 0,07	-3,00 ± 0,09
L Ca ²⁺	0,09 ± 0,01	0,28 ± 0,03	1,95 ± 0,08	2,34 ± 0,10	+1,86 ± 0,07	+2,06 ± 0,08
Í Mn ²⁺	≤ 0,01	≤ 0,01	0,34 ± 0,03	0,41 ± 0,04	+0,34 ± 0,03	+0,41 ± 0,04
Q K ⁺	0,04 ± 0,01	0,018 ± 0,006	0,22 ± 0,02	0,33 ± 0,03	+0,18 ± 0,02	+0,31 ± 0,02
U (Na ⁺)*	0,04 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,21 ± 0,02	0,30 ± 0,02	+0,17 ± 0,02	+0,20 ± 0,02
I Fe ³⁺	0,013 ± 0,001	0,014 ± 0,003	0,014 ± 0,001	0,014 ± 0,003	≤ 0,008	≤ 0,008
D Ti ⁴⁺	0,016 ± 0,003	≤ 0,002	0,014 ± 0,003	≤ 0,002	≤ 0,002	≤ 0,002
A $\Sigma(\text{mequiv})_i$	4,96 ± 0,03	5,19 ± 0,05	4,98 ± 0,04	5,17 ± 0,04	≤ 0,05	≤ 0,05
Zn ²⁺	≤ 0,002	≤ 0,002	2,50 ± 0,13	2,98 ± 0,15	+2,50 ± 0,13	+2,98 ± 0,15
S Ca ²⁺	4,38 ± 0,29	8,30 ± 0,41	2,53 ± 0,14	6,21 ± 0,31	-1,85 ± 0,09	-2,09 ± 0,09
Ó Mn ²⁺	0,45 ± 0,02	1,13 ± 0,10	0,09 ± 0,01	0,69 ± 0,08	-0,36 ± 0,03	-0,44 ± 0,05
L K ⁺	0,18 ± 0,02	0,35 ± 0,06	≤ 0,01	0,056 ± 0,004	-0,18 ± 0,02	-0,29 ± 0,06
I (Na ⁺)*	0,17 ± 0,02	0,23 ± 0,03	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,01	-0,14 ± 0,01	-0,19 ± 0,02
D Fe ³⁺	1,75 ± 0,08	2,42 ± 0,08	1,73 ± 0,08	2,41 ± 0,08	≤ 0,05	≤ 0,05
A Ti ⁴⁺	0,08 ± 0,02	0,12 ± 0,02	0,06 ± 0,02	0,11 ± 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02
$\Sigma(\text{mequiv})_i$	7,01 ± 0,06	12,55 ± 0,06	6,94 ± 0,06	12,50 ± 0,06	≤ 0,08	≤ 0,08

*Concentração determinada pela espectrofotometria de chama.

Os resultados mostraram que a variação do pH da solução em 2 e 5 não alterou o mecanismo de bioissorção, porém influenciou a quantidade de metal removido. Em pH 2 a remoção de zinco foi menor do que em pH 5 devido a menor quantidade de íons trocadores no bioissorvente, resultado da lixiviação de Ca²⁺, Mn²⁺, K⁺ e Na⁺ devido à protonação dos sítios ativos ao se acidificar a solução.

Na literatura encontram-se trabalhos que mostraram que a captura de íons zinco utilizando macrófitas ocorreu pelo mecanismo de troca iônica. MIRETZKY et al. (2006), avaliaram o mecanismo de bioissorção de zinco pela macrófita *Spirodela intermedia* por meio de um balanço iônico. Os resultados concluíram que o principal mecanismo envolvido na bioissorção em pH 6,0 foi a troca iônica entre os íons zinco e os íons hidrogênio (H⁺), com os cátions Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ e Mn²⁺.

No trabalho de SANCHEZ et al. (1999), foi investigado o mecanismo de bioissorção de zinco em pH 4,5 pela macrófita aquática *Cymodocea nodosa*, comparando a remoção do metal pesado com a variação de pH. Neste estudo foi verificado que o aumento na taxa de remoção dos íons Zn^{2+} causava a redução do pH da solução, devido à dessorção dos prótons (H^+). Desta forma, foi concluído que a bioissorção do zinco ocorreu principalmente pela troca iônica com os íons H^+ .

No trabalho de SARASWAT e RAI (2010), foi avaliado o mecanismo de bioissorção de zinco pela macrófita *Eichhornia crassipes* por meio da regeneração da biomassa com íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em pH 5,0. Os resultados indicaram que o principal mecanismo na sorção de zinco foi a troca iônica entre os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} com o íon Zn^{2+} .

Desta forma, pela análise dos princípios de conservação de massa ($\Sigma mequiv_i$) e de conservação da eletroneutralidade ($\pm \Delta mequiv$) foi verificado que, para qualquer faixa de pH da solução em que os elementos cádmio e zinco se encontravam na forma iônica, a bioissorção dos íons metálicos utilizando a biomassa *Egeria densa* ocorreu pelo mecanismo de troca iônica com cátions presentes na superfície do bioissorvente.

Outra ferramenta que pode fornecer informações a respeito dos mecanismos de bioissorção é análise do bioissorvente pela técnica de espectrometria na região do infravermelho (FTIR). Esta técnica é frequentemente utilizada para identificar os grupos orgânicos que constituem a biomassa, os grupos funcionais responsáveis pela remoção dos metais e as interações envolvidas na ligação biomassa-metal.

Amostras da resina Amberlite IR 120, antes e após a remoção de cádmio e zinco, foram analisadas pela espectroscopia FTIR para avaliação da estrutura orgânica do material e das interações envolvidas no processo de troca iônica com íons cálcio. Na Figura 4.7 são ilustrados os espectros vibracionais referentes à resina antes e após o processo de troca iônica com íons cádmio e zinco em pH 5.

A caracterização química da resina foi realizada pelo método ATR (Refletância total atenuada), uma vez que devido à alta estabilidade física deste material não foi possível triturá-lo para redução da granulometria e também não foi possível a formação de pastilhas de KBr.

De acordo com o fabricante, a resina Amberlite IR 120 é constituída por ligações cruzadas de estireno com divinilbenzeno e contém grupos funcionais sulfônicos (<http://www.rohmhaas.com>).

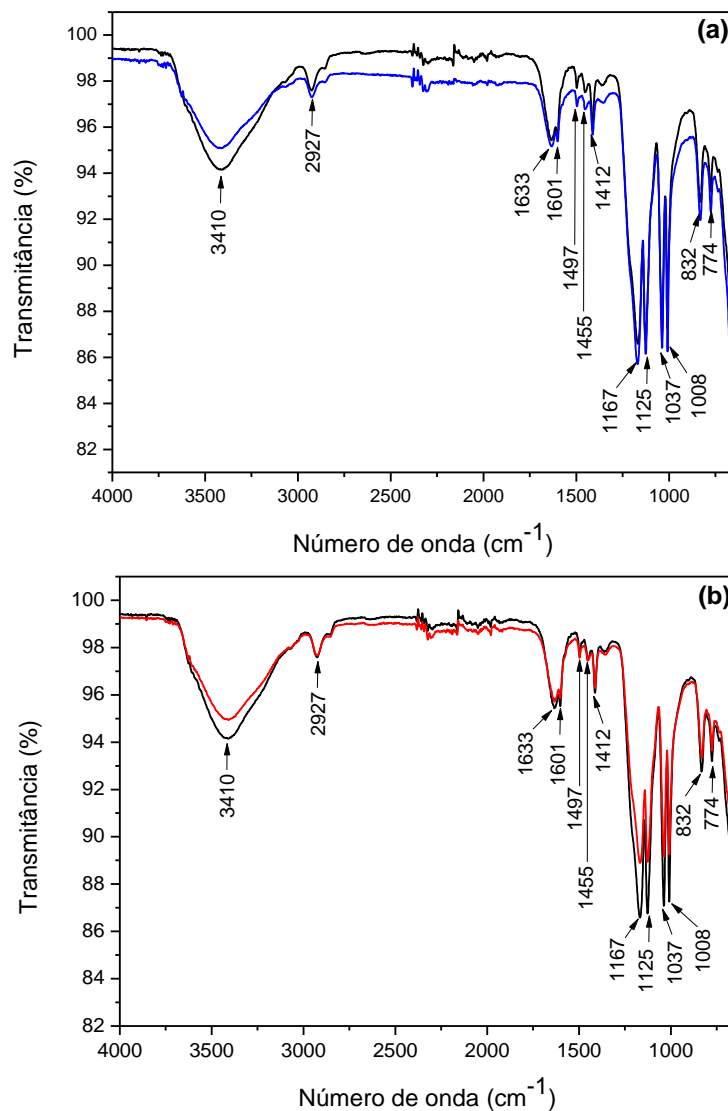


Figura 4.7. Espectros FTIR da resina Amberlite IR 120 antes (—) e após a remoção de íons (a) cádmio (—) e (b) zinco (—) em pH 5.

A avaliação do espectro da resina antes da remoção dos íons metálicos (Figura 4.7) confirmou a presença dos grupos que constituem sua estrutura orgânica (copolímeros de divinilbenzeno estireno):

- A banda de absorção em 2927 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos CH₂ (PAVIA et al., 2001);
- As bandas em 1633 e 1601 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos da ligação C=C do anel aromático (SILVERSTEIN, 1994);

- As pequenas bandas em 1497 e 1455 cm^{-1} são atribuídas à vibração da ligação C–H e a ligação assimétrica CH_3 , respectivamente (SILVERSTEIN, 1994; MOVASAGHI et al., 2008);
- A forte banda de absorção que aparece em torno de 1008 cm^{-1} é associada à torção da ligação C=C e à flexão da ligação C–H (MOVASAGHI et al., 2008);
- As bandas em 832 e 774 cm^{-1} são atribuídas à ligação δCH aromático (TAGER, 1978).

Estas bandas de absorção apresentaram os mesmos números de onda antes e após a captura dos íons cádmio (Figura 4.7(a)) e zinco (Figura 4.7(b)), indicando que os grupos orgânicos que constituem a matriz da resina não participam do processo de remoção dos íons metálicos.

O espectro da resina antes do processo de troca iônica (Figura 4.7) também confirmou a presença do grupo funcional sulfônico:

- As bandas de absorção em 1412, 1167, 1125 e 1037 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico da ligação S=O (MISTRY, 2009). Este tipo de ligação pode ser atribuído à presença do grupo funcional (SO_3^-) ligado na estrutura de copolímeros de divinilbenzeno estireno.
- As bandas intensas de absorção em 3410 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento axial da ligação –OH e podem indicar a presença de umidade (H_2O) na estrutura orgânica e também a formação da ligação de hidrogênio com o grupo funcional $-\text{SO}_3\text{H}$ (VISWANATHAN e MEENAKSHI, 2009).

A Figura 4.8 ilustra os grupos orgânicos que constituem a estrutura da resina Amberlite IR 120 com a presença do grupo funcional sulfônico.

Pela Figura 4.7, avaliando os espectros da resina antes e após a remoção dos íons metálicos, verifica-se que não houve modificações nos números de onda das bandas específicas ao grupo funcional (SO_3^-). Segundo LAZAR et al. (2014), a retenção de íons metálicos por uma resina de troca iônica é envolvida por interações eletrostáticas e não pode seguir mecanismos que envolvam reações químicas, ou seja, que envolvam interações coordenativas e covalentes. De acordo com os autores, quando a remoção de metais é atribuída às interações

eletrostáticas, a análise de espectros FTIR não apresenta alterações nos números de onda das bandas vibracionais associadas aos grupos funcionais.

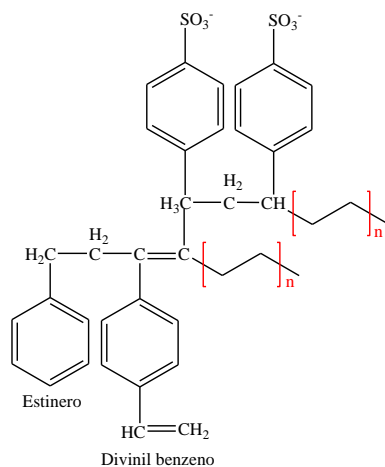


Figura 4.8. Grupos orgânicos que constituem a resina Amberlite IR 120.

Estes resultados reforçam que a remoção de cádmio e zinco utilizando a resina ocorreu pelo mecanismo de troca iônica, uma vez que pela análise dos espectros FTIR (Figura 4.7) foi identificado apenas o envolvimento de interações eletrostáticas. A Figura 4.9 ilustra uma representação da reação de troca iônica entre os íons cádmio e zinco com os íons cálcio na resina Amberlite IR 120.

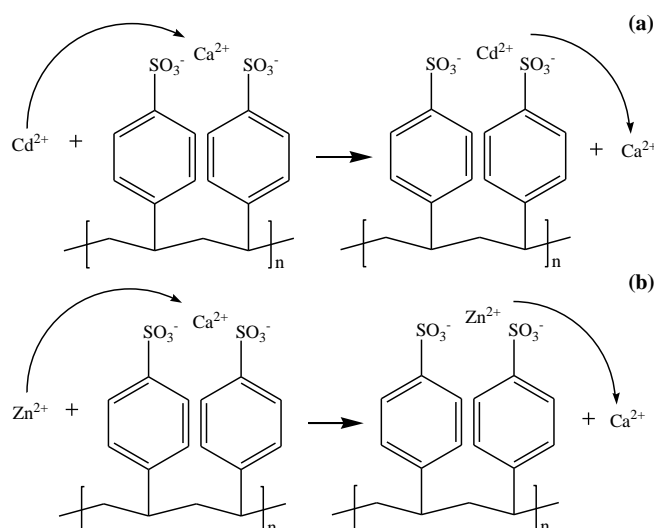


Figura 4.9. Esquema da reação de troca iônica entre íons (a) cádmio e (b) zinco com íons cálcio pela resina Amberlite IR 120.

Na Figura 4.10 são ilustrados os espectros vibracionais referentes à biomassa *Egeria densa* antes e após o processo de biossorção com os íons cádmio e zinco em pH 5.

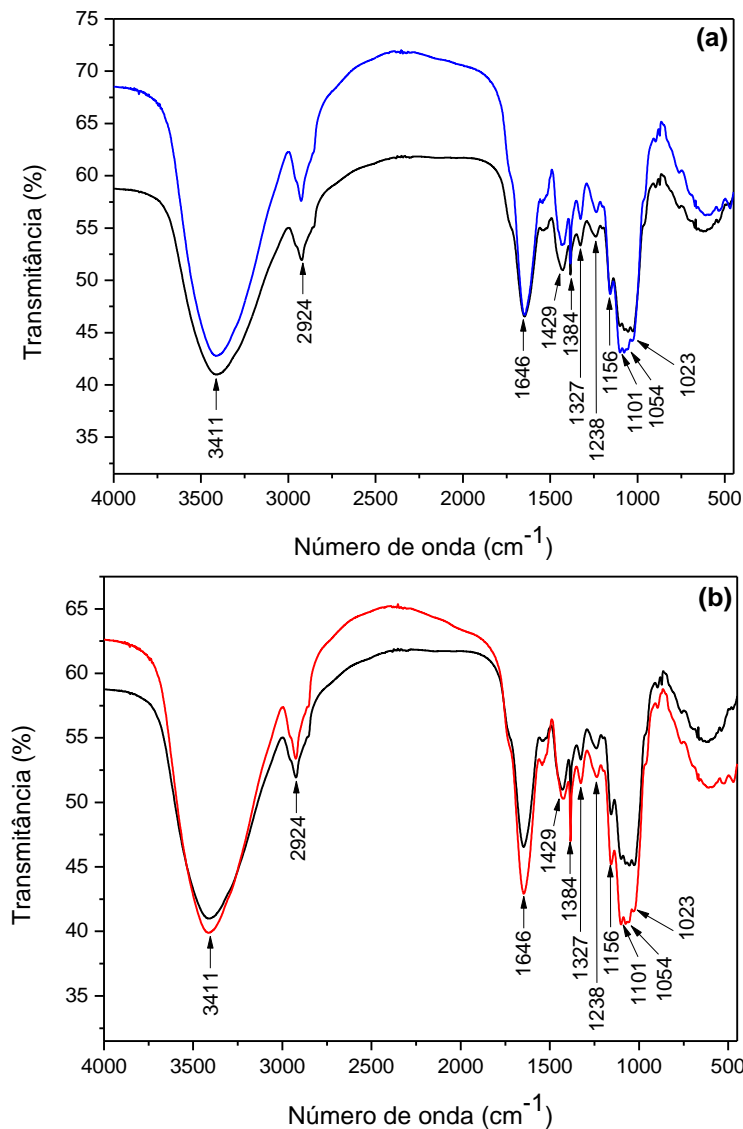


Figura 4.10. Espectros FTIR da biomassa *Egeria densa* antes (—) e após a bioacumulação de íons (a) cádmio (—) e (b) zinco (—) em pH 5.

Pela Figura 4.10, a elevada quantidade de picos de absorção indica a natureza complexa da macrófita. Pela análise dos espectros da biomassa *in natura*, as seguintes bandas vibracionais com os respectivos grupos orgânicos foram identificadas:

- A banda de absorção em 3411 cm⁻¹ é atribuída ao alongamento vibracional do grupo –OH (GUIBAUD et al., 2003; SHENG et al., 2004);
- A banda em 2924 cm⁻¹ é atribuída à vibração simétrica e assimétrica do radical –CH₂ (SAYGIDEGER et al., 2005);
- A banda em 1646 cm⁻¹ está relacionada ao estiramento C=O dos grupos amida I e carboxilatos (SMIDT e MEISSEL, 2007);

- A banda em 1429 cm^{-1} está associada à vibração das ligações δCH_2 e à vibração de estiramento COO^- de grupos carboxílicos presentes em polissacarídeos e celulose (MOVASAGHI et al., 2008);
- A banda em 1384 cm^{-1} é atribuída à ligação δCH_3 , ao estiramento C–O, a deformação C–H e a deformação N–H (MOVASAGHI et al., 2008);
- A banda em 1327 cm^{-1} é atribuída ao estiramento (C–O) e às deformações assimétricas do grupo C–H (PANDA et al., 2008);
- A banda em 1238 cm^{-1} corresponde ao estiramento C–O, à deformação NH_2 e ao estiramento assimétrico PO_2^- (SILVERSTEIN, 1994; MOVASAGHI et al., 2008);
- A banda em 1156 cm^{-1} é atribuída às ligações C–O–C e C–O presentes em polissacarídeos (SMIDT e MEISSL, 2007; MISTRY, 2009);
- A banda em 1101 cm^{-1} está relacionada a ligações $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{CC})$ e a anéis de polissacarídeos (MOVASAGHI et al., 2008; SANTHI et al., 2010);
- A banda em 1054 cm^{-1} é atribuída ao estiramento –CO, C–H e P=O (TAN et al., 2010);
- A banda em 1023 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C–O (MOVASAGHI et al., 2008).

A estrutura orgânica da biomassa *Egeria densa* é constituída, principalmente por polissacarídeos como celulose, hemicelulose e lignina (CASTRO, 2011; KOBAYASHI et al., 2015). As bandas de absorção em torno de 2924 e 1429 cm^{-1} são relativas ao estiramento – CH_2 presentes na celulose. A vibração em 1384 e 1327 cm^{-1} indicam deformações do grupo C–H presente nas ligações dos anéis dos polissacarídeos. Estas bandas também relacionam a ligação δCH_3 e o estiramento C–O presentes na lignina. A banda de absorção em 1238 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C–O do grupo acetil da hemicelulose. Em 1156 cm^{-1} observam-se as bandas do grupo C–O–C, atribuídos principalmente para os carboidratos celulose e lignina. A banda em 1101 cm^{-1} está relacionada aos grupos $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{CC})$ e aos anéis de polissacarídeos, correspondentes principalmente à lignina. A banda em 1023 cm^{-1} está relacionada ao estiramento C–O presentes em moléculas de glicogênio. A vibração em 3411 cm^{-1} pode indicar a presença de umidade (H_2O) na estrutura orgânica da biomassa. Os

números de onda destas bandas vibracionais não se alteraram antes e após a bioissorção dos íons metálicos (Figura 4.10), uma vez que estas bandas de absorção estão associadas às ligações que formam a estrutura da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina).

Em relação à identificação dos grupos funcionais, a análise do espectro FTIR da biomassa *Egeria densa* mostrou a presença dos grupos hidroxil, carboxil, amida e fosfato. A vibração em 3411 cm^{-1} é relacionada ao estiramento da ligação -OH e representa o grupo funcional hidroxil, um dos principais grupos presentes na hemicelulose, celulose e lignina. As regiões em 1646 cm^{-1} (estiramento C=O), em 1429 cm^{-1} (vibração de estiramento COO^-) e em 1238 cm^{-1} (vibração C-O dos grupos de ácidos carboxílicos) correspondem à presença do grupamento funcional carboxil. O estiramento C=O do grupo amida I (1646 cm^{-1}), a deformação N-H (1384 cm^{-1}) e a deformação NH_2 (1238 cm^{-1}) representam as ligações do grupo funcional amida. As bandas em 1238 e 1054 cm^{-1} estão associadas ao estiramento PO_2^- e P=O , respectivamente, e são associadas ao grupo funcional fosfato. Outros estudos mostram que grupos funcionais hidroxil, carboxil, amida e fosfato estão presentes na superfície de biomateriais (FAROOQ et al., 2010; ABDOLALI et al., 2014; JAVANBAKHT et al., 2014).

Pela Figura 4.10, os números de onda das bandas vibracionais associadas aos grupos funcionais hidroxil, carboxil, amido e fosfato não apresentaram alterações antes e após a bioissorção de cádmio e zinco. Comparando com os resultados dos espectros FTIR da resina Amberlite IR 120 (Figura 4.7), verifica-se que na captura dos íons cádmio e zinco pela *Egeria densa* estiveram envolvidas interações eletrostáticas entre os grupos funcionais da biomassa e os íons metálicos, e que o mecanismo de bioissorção responsável pela remoção destes metais foi a troca iônica.

As análises dos espectros FTIR (Figura 4.10) mostraram a presença de alguns polissacarídeos como hemicelulose, celulose e lignina (estrutura da biomassa) e dos grupos funcionais hidroxil, carboxil, amida e fosfato. A Figura 4.11 ilustra uma representação da reação de troca iônica entre os íons metálicos $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ e Zn^{2+} com os íons Ca^{2+} , Mn^{2+} , K^+ e Na^+ pela macrófita *Egeria densa*.

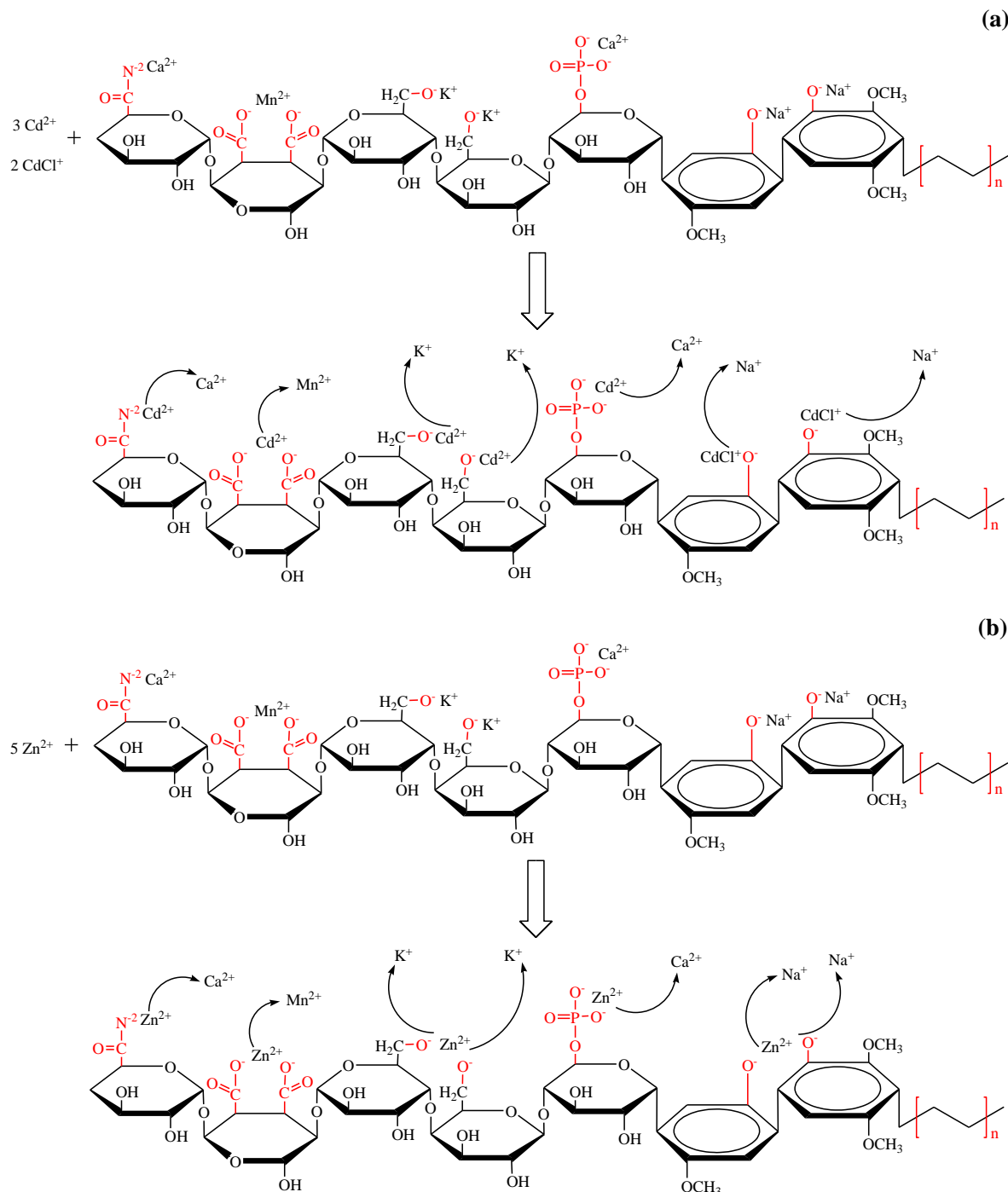


Figura 4.11. Esquema da reação de troca iônica entre íons (a) cádmio e (b) zinco com íons presentes na superfície da biomassa *Egeria densa*.

4.5.2. Avaliação do mecanismo de biossorção por meio da dessorção do biossorvente

A dessorção dos íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ e Zn^{2+} retidos na resina e no biossorvente foram realizadas para os ensaios em que os metais foram removidos pelo mecanismo de troca iônica, utilizando como eluente solução de cloreto de cálcio na concentração de 4 mequiv L^{-1} , com o objetivo de avaliar o

comportamento de trocador iônico da biomassa *Egeria densa* ao se realizar sua regeneração.

A dessorção destes metais foi conduzida à temperatura de 30 °C e os resultados são apresentados nas Tabelas 4.12 a 4.15. Os dados foram expressos em miliequivalente para avaliar os princípios de conservação de massa e de conservação da eletroneutralidade. Para conversão dos dados, de concentração para miliequivalente, referentes aos ensaios de dessorção, o volume de solução e a massa de bioissorvente totais foram de 0,45 L e 2,7 g (9 ensaios), respectivamente, enquanto que o volume total de solução utilizado na regeneração da resina foi de 0,3 L (3 ensaios). Nos dados apresentados nas Tabelas 4.12 a 4.15 já foi considerada a lixiviação ocorrida em alguns elementos, verificada por meio de um branco.

As quantidades de cada elemento detectadas pela técnica SR-TXRF antes e após o processo de dessorção do cádmio adsorvido na resina Amberlite IR 120 e na biomassa *Egeria densa*, são apresentadas nas Tabelas 4.12 e 4.13, respectivamente.

Tabela 4.12. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados na fase líquida antes e após o processo de dessorção do cádmio retido na resina Amberlite IR 120.

Cátions	mequiv _{antes}			mequiv _{depois}			Δ(mequiv)		
	pH 2	pH 5	pH 8	pH 2	pH 5	pH8	pH 2	pH 5	pH8
Cd ²⁺ /CdCl ⁺	≤ 0,002	≤ 0,002	≤ 0,002	0,34 ± 0,01	0,38 ± 0,02	0,42 ± 0,02	+0,34 ± 0,01	+0,38 ± 0,02	+0,42 ± 0,02
Ca ²⁺	1,27 ± 0,04	1,27 ± 0,04	1,26 ± 0,04	0,94 ± 0,04	0,89 ± 0,03	0,83 ± 0,03	-0,33 ± 0,01	-0,38 ± 0,02	-0,43 ± 0,02
Fe ³⁺	0,003 ± 0,001	0,009 ± 0,001	0,002 ± 0,001	0,003 ± 0,001	0,009 ± 0,001	0,002 ± 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001
K ⁺	0,005 ± 0,001	≤ 0,002	0,003 ± 0,001	0,005 ± 0,001	≤ 0,002	0,003 ± 0,001	≤ 0,002	≤ 0,002	≤ 0,002
(Na ⁺) [*]	0,008 ± 0,003	0,026 ± 0,004	0,360 ± 0,016	0,010 ± 0,003	0,026 ± 0,004	0,364 ± 0,016	≤ 0,004	≤ 0,004	≤ 0,004
Σ (mequiv) _i	1,28 ± 0,03	1,30 ± 0,04	1,63 ± 0,03	1,30 ± 0,04	1,31 ± 0,03	1,62 ± 0,03	≤ 0,03	≤ 0,04	≤ 0,05

*Concentração determinada pela espectrofotometria de chama.

Na Tabela 4.12, para o ensaio em pH 2, verifica-se que 0,34 mequiv de íons Cd²⁺/CdCl⁺ foram transferidos da resina para a solução e 0,33 mequiv de íons Ca²⁺ foram transferidos da solução para a resina. Nos ensaios em pH 5 e 8, foi verificada a mesma equivalência na variação dos íons Cd²⁺/CdCl⁺ e Ca²⁺, dentro de um desvio padrão. As equivalências na transferência de cargas entre cádmio e cálcio mostraram que o processo de dessorção do metal pesado

ocorreu pelo mecanismo de troca iônica. Os cátions Fe^{3+} , K^+ e Na^+ apresentaram variações pouco significativas e a variação do pH da solução foi de $\pm 0,1$.

Avaliando os resultados encontrados nos três ensaios, a quantidade de cádmio desorvida pela resina foi $\text{pH } 8 > \text{pH } 5 > \text{pH } 2$. Este resultado pode estar associado à quantidade de metal que estava inicialmente ligado na resina. Nos três ensaios, os resultados da soma das concentrações elementares, $\Sigma(\text{mequiv})_i$, evidenciam o princípio de conservação de massa (Tabela 4.12).

Tabela 4.13. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de desorção do cádmio retido na biomassa *Egeria densa*.

Cátions	mequiv _{antes}			mequiv _{depois}			$\Delta(\text{mequiv})$		
	pH 2	pH 5	pH 8	pH 2	pH 5	pH8	pH 2	pH 5	pH8
Cd ²⁺ /CdCl ⁺	≤ 0,002	≤ 0,002	≤ 0,002	0,38 ± 0,02	0,44 ± 0,02	0,48 ± 0,02	+0,38 ± 0,02	+0,44 ± 0,02	+0,48 ± 0,02
L Ca ²⁺	1,91 ± 0,05	1,90 ± 0,06	1,89 ± 0,05	1,54 ± 0,04	1,36 ± 0,04	1,26 ± 0,04	-0,37 ± 0,02	-0,54 ± 0,03	-0,63 ± 0,02
Í Mn ²⁺	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,004±0,001	0,11 ± 0,01	0,13 ± 0,01	+0,004 ± 0,001	+0,11 ± 0,01	+0,13 ± 0,01
Q K ⁺	0,008±0,001	≤ 0,002	0,004±0,001	0,008±0,001	≤ 0,002	0,006±0,001	≤ 0,002	≤ 0,002	≤ 0,002
U (Na ⁺) [*]	0,012±0,004	0,039±0,006	0,540±0,023	0,014±0,004	0,041±0,006	0,544±0,023	≤ 0,004	≤ 0,004	≤ 0,004
I Fe ³⁺	0,004±0,001	0,014±0,001	0,003±0,001	0,004±0,001	0,014±0,003	0,004±0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001
D Ti ⁴⁺	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	0,002±0,001	≤ 0,001	0,002±0,001	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001
A $\Sigma(\text{mequiv})_i$	1,93 ± 0,04	1,95 ± 0,04	2,44 ± 0,03	1,95 ± 0,04	1,97 ± 0,04	2,43 ± 0,03	≤ 0,03	≤ 0,04	≤ 0,03
Cd ²⁺ /CdCl ⁺	0,94 ± 0,04	1,08 ± 0,05	1,12 ± 0,06	0,54 ± 0,03	0,63 ± 0,03	0,62 ± 0,15	-0,40 ± 0,02	-0,45 ± 0,02	-0,50 ± 0,03
S Ca ²⁺	0,96 ± 0,07	2,41 ± 0,12	2,60 ± 0,13	1,34 ± 0,08	2,96 ± 0,15	3,24 ± 0,16	+0,38 ± 0,03	+0,55 ± 0,03	+0,64 ± 0,04
Ó Mn ²⁺	0,023±0,002	0,22 ± 0,01	0,31 ± 0,02	0,021±0,002	0,10 ± 0,01	0,15 ± 0,01	≤ 0,008	-0,12 ± 0,01	-0,16 ± 0,01
L K ⁺	0,029±0,007	0,025 ± 0,007	0,068±0,007	0,027±0,007	0,030±0,007	0,070±0,007	≤ 0,005	≤ 0,005	≤ 0,005
I (Na ⁺) [*]	0,016±0,002	0,029 ± 0,002	0,092±0,009	0,016±0,002	0,028±0,002	0,091±0,009	≤ 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001
D Fe ³⁺	0,67 ± 0,03	0,92 ± 0,03	1,09 ± 0,05	0,66 ± 0,03	0,94 ± 0,03	1,06 ± 0,05	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03
A Ti ⁴⁺	0,03 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,03 ± 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
$\Sigma(\text{mequiv})_i$	2,67 ± 0,06	4,74 ± 0,05	5,30 ± 0,05	2,62 ± 0,06	4,73 ± 0,04	5,26 ± 0,05	≤ 0,07	≤ 0,06	≤ 0,07

*Concentração determinada pela espectrofotometria de chama.

Avaliando os resultados da fase líquida apresentados na Tabela 4.13, verifica-se que no ensaio em pH 2 a variação de íons Cd²⁺/CdCl⁺ liberados pela biomassa foi de 0,38 mequiv, a mesma variação de íons Ca²⁺ (0,37 mequiv) capturados pelo bioissorvente, dentro de um desvio padrão. No ensaio em pH 5 a soma de íons Cd²⁺/CdCl⁺ (0,44 mequiv) e Mn²⁺ (0,11 mequiv) liberados pelo bioissorvente em solução foi equivalente à quantidade de Ca²⁺ (0,54 mequiv) removidos pelo bioissorvente. Em pH 8, a variação de íons Cd²⁺/CdCl⁺ (0,48 mequiv) e Mn²⁺ (0,13 mequiv) foi equivalente à variação do Ca²⁺ (0,63 mequiv).

Os mesmos resultados foram obtidos avaliando as variações em miliequivalente de cádmio, manganês e cálcio na fase sólida. Comparando estes resultados com os encontrados nos ensaios da resina Amberlite IR 120, verifica-se que a dessorção do cádmio retido na biomassa ocorreu pela troca iônica com o cátion da solução eluente.

O pH das soluções após o processo de dessorção apresentou variação pouco significativa. Avaliando os resultados encontrados nos três ensaios, a quantidade de cádmio dessorvida pela biomassa foi pH 8 > pH 5 > pH 2. Este resultado pode estar associado à quantidade de metal que estava inicialmente ligado na biomassa.

Nas Tabelas 4.14 e 4.15 são apresentados os valores em miliequivalente dos elementos detectados pela técnica SR-TXRF antes e após o processo de dessorção do zinco adsorvido na resina catiônica Amberlite IR 120 e na biomassa *Egeria densa*, respectivamente.

Tabela 4.14. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados na fase líquida antes e após o processo de dessorção do zinco retido na resina Amberlite IR 120.

Cátions	mequiv _{antes}		mequiv _{depois}		Δ(mequiv)	
	pH 2	pH 5	pH 2	pH 5	pH 2	pH 5
Zn ²⁺	≤0,001	≤0,001	0,18 ± 0,01	0,35 ± 0,01	+0,18 ± 0,01	+0,35 ± 0,01
Ca ²⁺	1,27 ± 0,04	1,27 ± 0,04	1,08 ± 0,03	0,92 ± 0,03	-0,19 ± 0,01	-0,35 ± 0,01
Fe ³⁺	0,003 ± 0,001	0,009 ± 0,001	0,003 ± 0,001	0,009 ± 0,001	≤ 0,001	≤ 0,001
K ⁺	0,005 ± 0,001	≤0,002	0,005 ± 0,001	0,003 ± 0,001	≤ 0,002	≤ 0,002
(Na ⁺)*	0,008 ± 0,003	0,026 ± 0,004	0,008 ± 0,003	0,023 ± 0,004	≤ 0,004	≤ 0,004
Σ (mequiv);	1,28 ± 0,03	1,31 ± 0,04	1,27 ± 0,03	1,31 ± 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03

*Concentração determinada pela espectrofotometria de chama.

Na Tabela 4.14, para o ensaio em pH 5, verifica-se que 0,35 mequiv de íons Zn²⁺ foram transferidos da resina para a solução e 0,35 mequiv de íons Ca²⁺ foram transferidos da solução para a resina. No ensaio em pH 2, as variações entre íons Zn²⁺ (0,18 mequiv) e Ca²⁺ (0,19 mequiv) foram similares, dentro de um desvio padrão (Tabela 4.14). As equivalências na transferência de cargas entre zinco e cálcio mostraram que o processo de dessorção do metal pesado ocorreu pelo mecanismo de troca iônica. A maior quantidade de zinco dessorvido no ensaio em pH 5 pode ser atribuída a maior quantidade de metal que estava

inicialmente ligado na resina. Nos dois ensaios, a soma das concentrações elementares, $\Sigma(\text{mequiv})_i$, evidenciam o princípio de conservação de massa (Tabela 4.14). Os cátions Fe^{3+} , K^+ e Na^+ apresentaram variações pouco significativas e a variação do pH da solução foi de $\pm 0,1$.

Tabela 4.15. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de dessorção do zinco retido na biomassa *Egeria densa*.

Cátions	mEq _{antes}		mEq _{depois}		$\Delta(\text{mEq})$	
	pH 2	pH 5	pH 2	pH 5	pH 2	pH 5
Zn ²⁺	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$	$0,21 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,02$	$+0,21 \pm 0,02$	$+0,44 \pm 0,02$
L Ca ²⁺	$1,91 \pm 0,05$	$1,90 \pm 0,06$	$1,68 \pm 0,05$	$1,38 \pm 0,04$	$-0,23 \pm 0,02$	$-0,52 \pm 0,02$
Í Mn ²⁺	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$	$0,011 \pm 0,002$	$0,10 \pm 0,01$	$+0,011 \pm 0,002$	$+0,10 \pm 0,01$
Q K ⁺	$0,008 \pm 0,001$	$\leq 0,002$	$0,009 \pm 0,001$	$\leq 0,002$	$\leq 0,002$	$\leq 0,002$
U (Na ⁺)*	$0,012 \pm 0,004$	$0,039 \pm 0,006$	$0,016 \pm 0,004$	$0,035 \pm 0,006$	$\leq 0,004$	$\leq 0,004$
I Fe ³⁺	$0,004 \pm 0,001$	$0,014 \pm 0,001$	$0,004 \pm 0,001$	$0,013 \pm 0,003$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$
D Ti ⁴⁺	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$
A $\Sigma(\text{mequiv})_i$	$1,93 \pm 0,04$	$1,95 \pm 0,04$	$1,93 \pm 0,05$	$1,97 \pm 0,04$	$\leq 0,05$	$\leq 0,04$
Zn ²⁺	$0,94 \pm 0,05$	$1,12 \pm 0,06$	$0,70 \pm 0,05$	$0,70 \pm 0,05$	$-0,24 \pm 0,02$	$-0,42 \pm 0,03$
S Ca ²⁺	$0,95 \pm 0,05$	$2,33 \pm 0,09$	$1,17 \pm 0,05$	$2,85 \pm 0,09$	$+0,22 \pm 0,02$	$+0,52 \pm 0,03$
Ó Mn ²⁺	$0,035 \pm 0,004$	$0,26 \pm 0,01$	$0,029 \pm 0,004$	$0,14 \pm 0,01$	$\leq 0,008$	$-0,12 \pm 0,01$
L K ⁺	$\leq 0,005$	$0,021 \pm 0,001$	$\leq 0,005$	$0,022 \pm 0,001$	$\leq 0,005$	$\leq 0,005$
I (Na ⁺)*	$0,013 \pm 0,002$	$0,016 \pm 0,001$	$0,013 \pm 0,002$	$0,016 \pm 0,001$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$
D Fe ³⁺	$0,65 \pm 0,03$	$0,92 \pm 0,03$	$0,63 \pm 0,03$	$0,89 \pm 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$
A Ti ⁴⁺	$0,025 \pm 0,005$	$0,048 \pm 0,007$	$0,029 \pm 0,005$	$0,041 \pm 0,007$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
$\Sigma(\text{mequiv})_i$	$2,61 \pm 0,06$	$4,72 \pm 0,05$	$2,57 \pm 0,06$	$4,66 \pm 0,05$	$\leq 0,10$	$\leq 0,06$

*Concentração determinada pela espectrofotometria de chamas.

Avaliando os resultados da fase líquida apresentados na Tabela 4.15, verifica-se que no ensaio em pH 5, após o processo de dessorção, a soma das variações de Zn²⁺ (0,44 mequiv) e Mn²⁺ (0,10 mequiv) liberados pela biomassa foi equivalente à variação de Ca²⁺ (0,52 mequiv) retido no biossorvente, dentro de um desvio padrão. Em pH 2, a variação de Zn²⁺ foi de 0,21 mequiv, enquanto a variação de Ca²⁺ foi de 0,23 mequiv. Os mesmos resultados foram obtidos avaliando as variações em miliequivalente de zinco, manganês e cálcio na fase sólida. Comparando estes resultados com os encontrados nos ensaios da resina

Amberlite IR 120, verifica-se que a dessorção do zinco retido na biomassa foi possível, pois o mecanismo envolvido no processo foi a troca iônica com o cátion da solução eluente.

O pH das soluções após o processo de dessorção não apresentou variação significativa. A quantidade de zinco dessorvido da *Egeria densa* foi maior em pH 5 devido à quantidade de metal removida durante o processo de biossorção ter sido maior do que em pH 2.

Os resultados da biossorção e da dessorção de íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ e Zn^{2+} utilizando a macrófita *Egeria densa* mostraram que estes processos ocorreram pelo mecanismo de troca iônica independente do pH da solução. A remoção de zinco pode ter ocorrido pelo mecanismo de microprecipitação a partir do pH em que houve a formação de complexos metálicos.

4.5.3. Avaliação do mecanismo de biossorção utilizando o biossorvente modificado por meio de pré-tratamentos da biomassa em coluna de leito fixo

As propriedades de sorção de um biossorvente podem ser melhoradas ou modificadas por meio de pré-tratamentos químicos na biomassa, os quais poderão modificar as características/grupos funcionais da superfície do biossorvente ou contribuir para maior exposição dos sítios de ligação para os íons metálicos (OLIVEIRA et al., 2011). Os pré-tratamentos químicos podem ser efetuados por meio de lavagens das partículas da biomassa com detergentes, solventes orgânicos, sais e soluções ácidas ou básicas.

O pré-tratamento da biomassa em coluna de leito fixo foi realizado utilizando soluções de hidróxido de cálcio e cloreto de cálcio, buscando a modificação da superfície da biomassa por meio da saturação dos sítios ativos com apenas uma espécie iônica. Estes reagentes foram escolhidos, pois o cálcio foi a espécie iônica encontrada em maior quantidade na superfície da biomassa *in natura* (Tabelas 4.7 e 4.11).

Os resultados da biossorção de cádmio e de zinco utilizando a biomassa *Egeria densa* pré-tratada com soluções de CaCl_2 0,05 M (TS) e de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,05 M (TB), na temperatura de 30 °C e pH 5, são apresentados nas Tabelas 4.16 e 4.17, respectivamente. Nos dados apresentados já foi considerada a lixiviação ocorrida em alguns elementos, verificada por meio de um branco.

Tabela 4.16. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de bio sorção de cádmio utilizando a biomassa TS e TB.

Cátions	Biomassa TS			Biomassa TB		
	mequiv _{antes}	mequiv _{depois}	$\Delta(\text{mequiv})$	mequiv _{antes}	mequiv _{depois}	$\Delta(\text{mequiv})$
L Cd ²⁺ /CdCl ⁺	4,13 ± 0,12	0,69 ± 0,03	-3,44 ± 0,12	4,13 ± 0,12	0,70 ± 0,03	-3,43 ± 0,12
I Ca ²⁺	0,04 ± 0,01	3,46 ± 0,14	+3,42 ± 0,13	0,03 ± 0,01	3,43 ± 0,14	+3,39 ± 0,12
Q Mn ²⁺	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
U Fe ³⁺	0,073 ± 0,008	0,066 ± 0,007	≤ 0,008	0,062 ± 0,007	0,063 ± 0,007	≤ 0,008
I K ⁺	0,055 ± 0,006	0,052 ± 0,006	≤ 0,006	0,055 ± 0,006	0,050 ± 0,006	≤ 0,006
D Ti ⁴⁺	0,027 ± 0,004	0,026 ± 0,004	≤ 0,002	0,018 ± 0,002	0,016 ± 0,002	≤ 0,002
A (Na ⁺)*	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	≤ 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	≤ 0,01
$\Sigma(\text{mequiv})_i$	4,34 ± 0,04	4,31 ± 0,05	≤ 0,06	4,35 ± 0,04	4,31 ± 0,05	≤ 0,06
Cd ²⁺ /CdCl ⁺	≤ 0,015	3,42 ± 0,16	+3,42 ± 0,16	≤ 0,015	3,40 ± 0,16	+3,40 ± 0,16
S Ca ²⁺	14,50 ± 0,62	11,05 ± 0,44	-3,44 ± 0,15	13,87 ± 0,55	10,51 ± 0,42	-3,36 ± 0,15
Ó Mn ²⁺	0,032 ± 0,003	0,030 ± 0,003	≤ 0,003	0,034 ± 0,003	0,031 ± 0,003	≤ 0,003
L Fe ³⁺	2,33 ± 0,09	2,34 ± 0,09	≤ 0,05	2,26 ± 0,08	2,23 ± 0,08	≤ 0,05
I K ⁺	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
D Ti ⁴⁺	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,01	≤ 0,02	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,01	≤ 0,02
A (Na ⁺)*	0,006 ± 0,001	0,006 ± 0,001	≤ 0,001	0,006 ± 0,001	0,007 ± 0,001	≤ 0,001
$\Sigma(\text{mequiv})_i$	16,92 ± 0,06	16,89 ± 0,07	≤ 0,08	16,23 ± 0,05	16,25 ± 0,06	≤ 0,08

*Concentração determinada pela espectrofotometria de chama.

Na Tabela 4.16, nos dois ensaios a variação de íons Ca²⁺ transferidos para a fase líquida foi equivalente à variação de íons Cd²⁺/CdCl⁺ transferidos para a fase sólida, dentro de um desvio padrão. Na Tabela 4.17, nos dois ensaios a quantidade de íons Zn²⁺ removidos da fase líquida foi equivalente à quantidade de íons Ca²⁺ liberados pela biomassa. Estes resultados indicaram que a remoção de cádmio e zinco utilizando a biomassa TS e TB ocorreu pelo mecanismo de troca iônica com cálcio. Os íons Mn²⁺, K⁺, Na⁺, Fe³⁺ e Ti⁴⁺ não apresentaram variações significativas em nenhum dos ensaios (Tabelas 4.16 e 4.17). O pH das soluções ao final do processo de bio sorção variou em ± 0,2.

Avaliando os resultados da fase sólida da biomassa *in natura* (Tabelas 4.7 e 4.11) e da biomassa pré-tratada com soluções de cálcio (Tabelas 4.16 e 4.17), as quantidades de manganês, potássio e sódio diminuíram, enquanto a quantidade de cálcio aumentou. Estes resultados mostraram que o pré-tratamento do bio sorvente com soluções de cálcio promoveu a substituição dos íons Na⁺, K⁺

e Mn^{2+} pelo cátion Ca^{2+} . Desta forma, a superfície da biomassa passou a ter a presença de apenas uma espécie iônica, que resultou na troca iônica dos íons $Cd^{2+}/CdCl^+$ e Zn^{2+} com somente íons Ca^{2+} .

Tabela 4.17. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de biossorção de zinco utilizando a biomassa TS e TB.

Cátions	Biomassa TS			Biomassa TB		
	mequiv _{antes}	mequiv _{depois}	Δ (mequiv)	mequiv _{antes}	mequiv _{depois}	Δ (mequiv)
L Zn^{2+}	4,80 ± 0,14	0,91 ± 0,04	-3,89 ± 0,15	4,75 ± 0,14	0,90 ± 0,04	-3,85 ± 0,15
I Ca^{2+}	0,06 ± 0,01	3,98 ± 0,16	+3,92 ± 0,15	0,08 ± 0,01	3,90 ± 0,16	+3,82 ± 0,15
Q Mn^{2+}	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
U Fe^{3+}	0,090 ± 0,008	0,093 ± 0,008	≤ 0,008	0,065 ± 0,007	0,060 ± 0,007	≤ 0,008
I K^+	0,055 ± 0,006	0,058 ± 0,006	≤ 0,006	0,037 ± 0,004	0,036 ± 0,004	≤ 0,006
D Ti^{4+}	0,038 ± 0,004	0,040 ± 0,004	≤ 0,002	0,069 ± 0,004	0,067 ± 0,004	≤ 0,002
A $(Na^+)^*$	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01	≤ 0,01	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,01	≤ 0,01
Σ (mequiv) _i	5,08 ± 0,04	5,12 ± 0,05	≤ 0,06	5,05 ± 0,04	5,03 ± 0,05	≤ 0,06
Zn^{2+}	≤ 0,002	3,91 ± 0,22	+3,91 ± 0,22	≤ 0,002	3,81 ± 0,16	+3,81 ± 0,21
S Ca^{2+}	14,50 ± 0,62	10,56 ± 0,42	-3,94 ± 0,20	13,87 ± 0,55	10,02 ± 0,40	-3,85 ± 0,20
Ó Mn^{2+}	0,032 ± 0,003	0,031 ± 0,003	≤ 0,003	0,034 ± 0,003	0,037 ± 0,003	≤ 0,003
L Fe^{3+}	2,33 ± 0,09	2,38 ± 0,09	≤ 0,05	2,26 ± 0,08	2,22 ± 0,08	≤ 0,05
I K^+	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
D Ti^{4+}	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,01	≤ 0,02	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,01	≤ 0,02
A $(Na^+)^*$	0,006 ± 0,001	0,007 ± 0,001	≤ 0,001	0,006 ± 0,001	0,006 ± 0,001	≤ 0,001
Σ (mequiv) _i	16,92 ± 0,06	16,93 ± 0,07	≤ 0,07	16,23 ± 0,05	16,17 ± 0,05	≤ 0,08

*Concentração determinada pela espectrofotometria de chama.

A utilização de diferentes soluções de cálcio no pré-tratamento da biomassa não apresentou influências significativas na quantidade de íons metálicos removidos, uma vez que a remoção de cádmio utilizando as biomassas TS e TB foi de 3,44 e 3,43 mequiv, respectivamente e a remoção de zinco com as biomassas TS e TB foi de 3,89 e 3,85 mequiv, respectivamente.

Porém, ao comparar-se a quantidade de metais pesados removidos pela biomassa *in natura* (2,83 mequiv de cádmio e 3,00 mequiv de zinco) e pela biomassa pré-tratada com soluções de cálcio, verificou-se aumento de aproximadamente 18% para cádmio e 23% para zinco. Estes resultados indicaram que o pré-tratamento da biomassa com soluções de $CaCl_2$ e $Ca(OH)_2$,

além de promover a substituição dos íons Na^+ , K^+ e Mn^{2+} pelo íon Ca^{2+} , aumentaram o número de sítios ativos ligados ao íon trocador Ca^{2+} , favorecendo a troca iônica com os íons cádmio e zinco, e conseqüentemente elevando a capacidade de remoção do bioissorvente. Além disso, segundo BOSCHI et al. (2011), a modificação da superfície do bioissorvente por meio de tratamentos com cloreto de cálcio, por exemplo, previne a lixiviação dos componentes adsorptivos da biomassa na solução, aumentando a estabilidade do material adsorvente.

Análises FTIR foram realizadas nas amostras sólidas, para avaliação de mudanças na estrutura química da biomassa e no mecanismo de captura dos íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ e Zn^{2+} provocadas pelo pré-tratamento do bioissorvente com soluções de cálcio. Nas Figuras 4.12 e 4.13 são ilustrados os espectros dos ensaios utilizando a biomassa TS e TB, respectivamente.

Nas Figuras 4.12(a) e 4.13(a) foram comparados os espectros da biomassa *in natura* com os espectros da biomassa TS e TB, respectivamente. Pela avaliação destes espectros foram verificadas modificações na frequência em 1101 cm^{-1} . Nesta frequência, somente a biomassa *in natura* apresentou pico de absorção. Esta banda vibracional está associada às ligações C–C e C–O e a anéis de polissacarídeos, de compostos como celulose, hemicelulose e lignina (MOVASAGHI et al., 2008).

Amostras foram coletadas durante os pré-tratamentos e analisadas no Analisador de Carbono Orgânico Total (TOC-L). As concentrações de carbono orgânico total nas amostras relacionadas aos pré-tratamentos com soluções de CaCl_2 e de Ca(OH)_2 foram de 38 e 136 mg L^{-1} , respectivamente, indicando a lixiviação de matéria orgânica durante o processo de pré-tratamento. Esta lixiviação de matéria orgânica pode ser a explicação do pico de absorção em 1101 cm^{-1} não ter sido detectado nas biomassas TS e TB, ou seja, ocorreu a lixiviação de compostos orgânicos como celulose, hemicelulose e lignina.

Desta forma, os resultados encontrados pelos espectros FTIR mostraram que os pré-tratamentos, apesar de causarem algumas alterações na matriz do bioissorvente por lixiviação, não causaram a modificação dos grupamentos funcionais presentes na superfície da biomassa (hidroxil, carboxil, amido e fosfato).

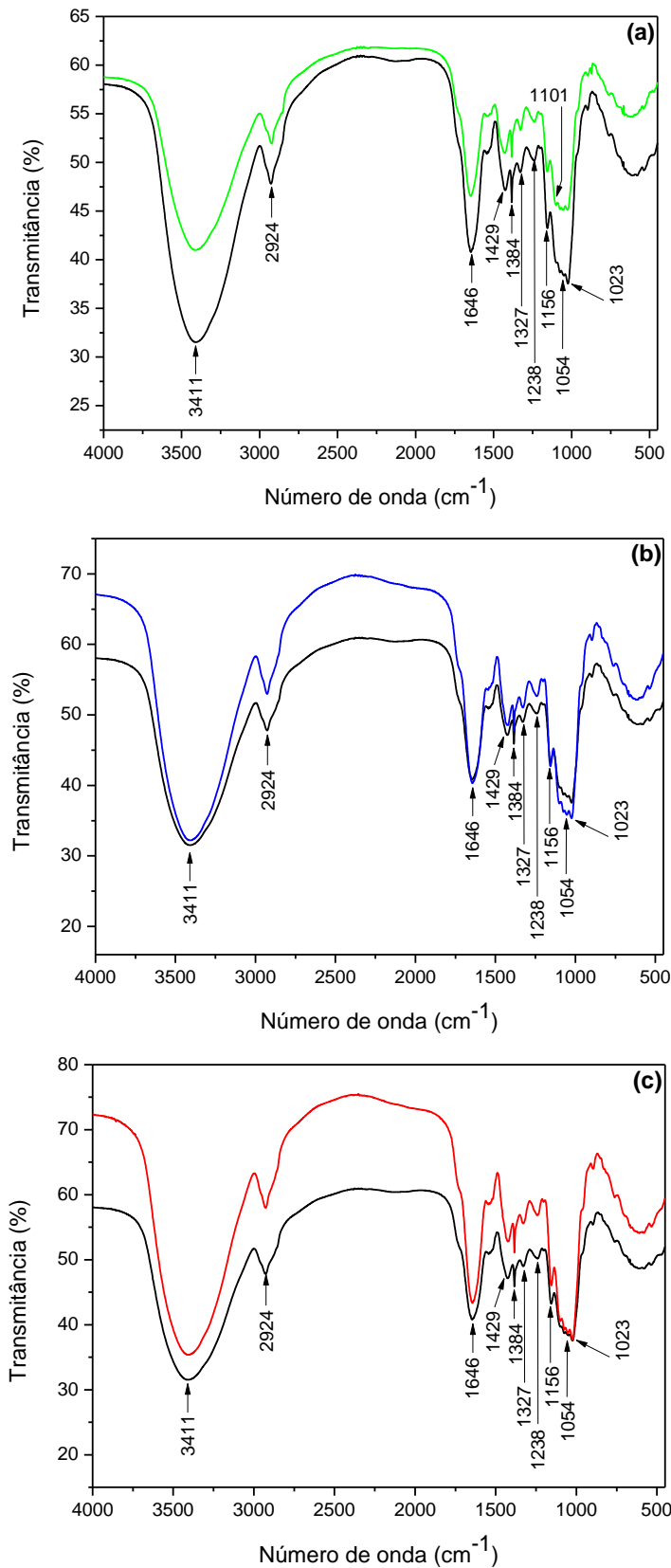


Figura 4.12. Espectros FTIR da biomassa *Egeria densa in natura* (—), da biomassa TS antes (—) e após a bioacumulação de íons cádmio (—) e zinco (—).

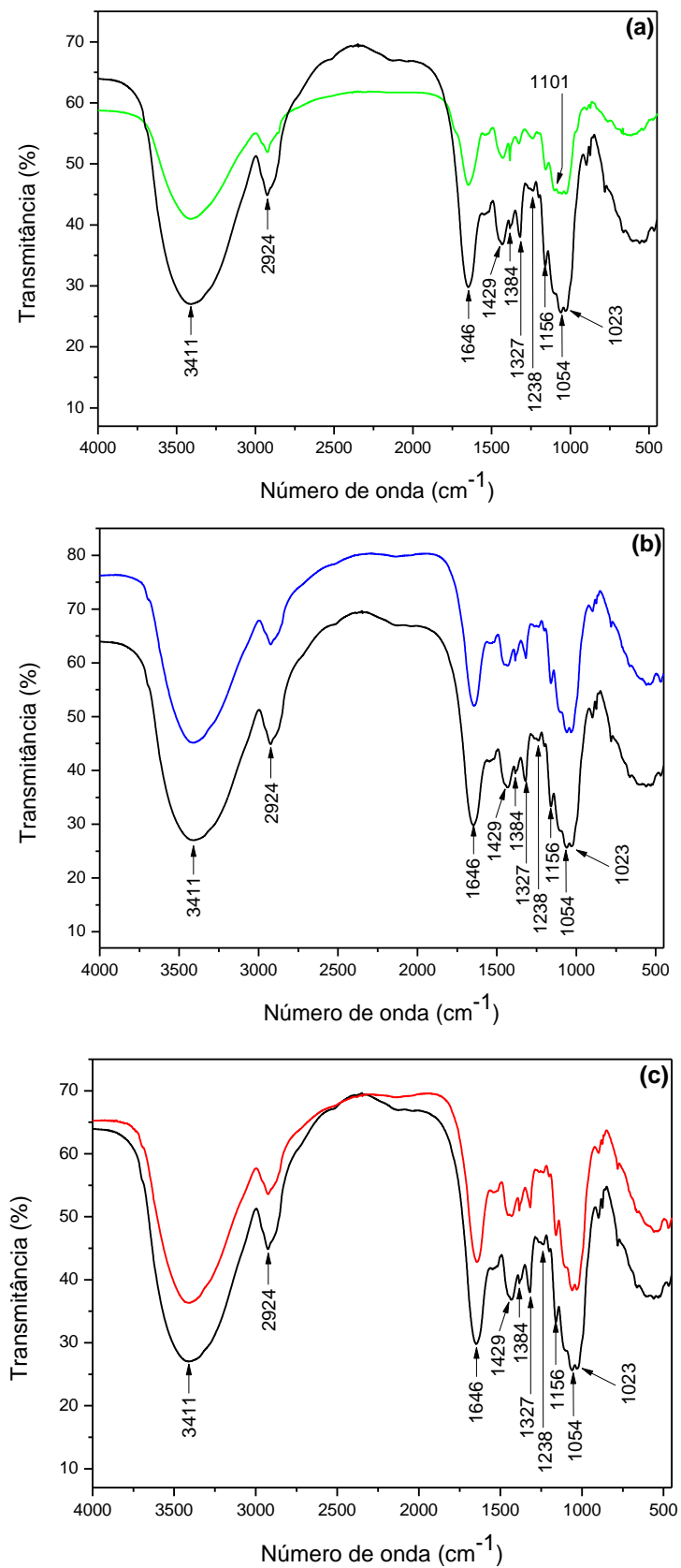


Figura 4.13. Espectros FTIR da biomassa *Egeria densa in natura* (—), da biomassa TB antes (—) e após a biossorção de íons cádmio (—) e zinco (—).

Pela avaliação dos espectros da biomassa *in natura* e da biomassa pré-tratada com soluções de cálcio (Figuras 4.12(a) e 4.13(a)), não foram verificadas alterações no número de onda dos picos vibracionais associados aos grupos funcionais. Estes resultados mostraram que as ligações entre íons Ca^{2+} e os sítios ativos da biomassa ocorreram por interações eletrostáticas, e confirmam que a saturação dos grupos funcionais da biomassa ocorreu pela troca iônica entre íons Mn^{2+} , K^+ e Na^+ com íons Ca^{2+} ou pela ligação de íons Ca^{2+} em grupos funcionais vazios (grupos funcionais em que não havia a ligação de qualquer espécie iônica).

Avaliando os espectros da biomassa TS antes e após a biossorção de cádmio (Figura 4.12(b)) e zinco (Figura 4.12(c)) e os espectros da biomassa TB antes e após a biossorção de cádmio (Figura 4.13(b)) e de zinco (Figura 4.13(c)), os números de onda das bandas vibracionais associadas aos grupos funcionais hidroxil, carboxil, amida e fosfato (3411 , 1646 , 1429 , 1384 , 1238 e 1054 cm^{-1}) não se alteraram. Estes resultados mostraram que a captura dos íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ e Zn^{2+} pela biomassa TS e TB ocorreu por meio de interações eletrostáticas entre os grupos funcionais da biomassa e os íons metálicos, confirmando que o mecanismo de biossorção foi troca iônica.

4.5.4. Avaliação do mecanismo de biossorção utilizando o biossorvente modificado por meio de pré-tratamentos da biomassa em sistema batelada

O pré-tratamento da biomassa em sistema batelada foi realizado utilizando soluções de ácido fosfórico em diferentes concentrações, buscando modificar as características/grupos funcionais da superfície do biossorvente e/ou tornar maior a exposição dos sítios de ligação aos íons metálicos.

Nas Tabelas 4.18 e 4.19 são apresentados os resultados da biossorção de cádmio e zinco, respectivamente, utilizando a biomassa *Egeria densa* pré-tratada com soluções de H_3PO_4 1 M (TA1) e 0,1 M (TA2), conduzidos na temperatura 30°C e pH 5. Nos dados apresentados nas Tabelas 4.18 e 4.19, já foi considerada a lixiviação ocorrida em alguns elementos, verificada por meio de um branco.

Na Tabela 4.18, a remoção de íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ pelas biomassas TA1 e TA2 foi equivalente à quantidade de íons Ca^{2+} liberados em solução. Na biossorção de zinco utilizando as biomassas TA1 e TA2 (Tabela 4.19), a variação entre íons Zn^{2+} removidos pelos biossorventes e íons Ca^{2+} liberados em solução também foi equivalente. Estes resultados mostraram que a remoção dos íons

cádmio e zinco utilizando o bioissorvente pré-tratado com ácido fosfórico, independente da concentração, foi o mecanismo de troca iônica com os íons Ca^{2+} . Em ambos os ensaios, os íons Mn^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe^{3+} e Ti^{4+} não apresentaram variações significativas e o pH das soluções ao final de cada processo variaram em $\pm 0,2$.

Tabela 4.18. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de bioissorção de cádmio utilizando a biomassa TA1 e TA2.

Cátions	Biomassa TA1			Biomassa TA2		
	mequiv _{antes}	mequiv _{depois}	$\Delta(\text{mequiv})$	mequiv _{antes}	mequiv _{depois}	$\Delta(\text{mequiv})$
L $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$	4,05 ± 0,11	2,91 ± 0,08	-1,14 ± 0,05	4,05 ± 0,11	1,00 ± 0,05	-3,05 ± 0,08
I Ca^{2+}	0,04 ± 0,01	1,17 ± 0,05	+1,13 ± 0,05	0,04 ± 0,01	3,06 ± 0,08	+3,02 ± 0,08
Q Mn^{2+}	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
U Fe^{3+}	0,095 ± 0,008	0,099 ± 0,008	≤ 0,008	0,095 ± 0,008	0,099 ± 0,008	≤ 0,008
I K^+	0,055 ± 0,006	0,057 ± 0,006	≤ 0,006	0,055 ± 0,006	0,059 ± 0,006	≤ 0,006
D Ti^{4+}	0,013 ± 0,002	0,013 ± 0,002	≤ 0,002	0,013 ± 0,002	0,015 ± 0,002	≤ 0,002
A $(\text{Na}^+)^*$	0,10 ± 0,01	0,09 ± 0,01	≤ 0,01	0,10 ± 0,01	0,10 ± 0,01	≤ 0,01
$\Sigma(\text{mequiv})_i$	4,35 ± 0,04	4,30 ± 0,04	≤ 0,05	4,35 ± 0,04	4,33 ± 0,05	≤ 0,05
$\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$	≤ 0,015	1,11 ± 0,05	+1,11 ± 0,05	≤ 0,015	3,09 ± 0,11	+3,09 ± 0,11
S Ca^{2+}	2,30 ± 0,09	1,22 ± 0,05	-1,08 ± 0,05	7,82 ± 0,31	4,74 ± 0,16	-3,08 ± 0,10
Ó Mn^{2+}	≤ 0,003	≤ 0,003	≤ 0,003	0,017 ± 0,002	0,015 ± 0,002	≤ 0,003
L Fe^{3+}	0,27 ± 0,02	0,28 ± 0,02	≤ 0,05	1,12 ± 0,05	1,08 ± 0,05	≤ 0,05
I K^+	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
D Ti^{4+}	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	≤ 0,02
A $(\text{Na}^+)^*$	0,004 ± 0,001	0,004 ± 0,001	≤ 0,001	0,011 ± 0,001	0,010 ± 0,001	≤ 0,001
$\Sigma(\text{mequiv})_i$	2,58 ± 0,03	2,63 ± 0,04	≤ 0,07	9,02 ± 0,08	8,98 ± 0,07	≤ 0,08

*Concentração determinada pela espectrofotometria de chama.

O pré-tratamento da biomassa com solução de ácido fosfórico 1 M mostrou resultados adversos, uma vez que a remoção de cádmio (1,14 mequiv) e de zinco (1,24 mequiv) utilizando a biomassa TA1 reduziu em aproximadamente 60% com relação à remoção de cádmio (2,83 mequiv) e zinco (3,00 mequiv) pela biomassa *in natura* (Tabelas 4.7 e 4.11). Avaliando os resultados da fase sólida da biomassa *in natura* (Tabelas 4.7 e 4.11) e da biomassa TA1 (Tabelas 4.18 e 4.19), verificou-se significativa redução dos íons Ca^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Na^+ , Mn^{2+} e K^+ após o pré-tratamento. Estes resultados indicaram que o pré-tratamento da

biomassa com solução de H₃PO₄ 1 M provocou lixiviação dos componentes da biomassa e, possivelmente alterações em sua superfície que dificultaram a troca iônica entre os íons cádmio e zinco com os íons presentes na biomassa.

Tabela 4.19. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de biossorção de zinco utilizando a biomassa TA1 e TA2.

Cátions	Biomassa TA1			Biomassa TA2		
	mequiv _{antes}	mequiv _{depois}	Δ(mequiv)	mequiv _{antes}	mequiv _{depois}	Δ(mequiv)
L Zn ²⁺	4,82 ± 0,14	3,58 ± 0,14	-1,24 ± 0,06	4,82 ± 0,14	1,47 ± 0,06	-3,35 ± 0,14
I Ca ²⁺	0,09 ± 0,01	1,30 ± 0,06	+1,21 ± 0,06	0,09 ± 0,01	3,45 ± 0,14	+3,36 ± 0,14
Q Mn ²⁺	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
U Fe ³⁺	0,094 ± 0,008	0,089 ± 0,008	≤ 0,008	0,094 ± 0,008	0,094 ± 0,008	≤ 0,008
I K ⁺	0,043 ± 0,005	0,048 ± 0,005	≤ 0,006	0,043 ± 0,005	0,040 ± 0,005	≤ 0,006
D Ti ⁴⁺	0,028 ± 0,003	0,030 ± 0,003	≤ 0,002	0,028 ± 0,003	0,026 ± 0,003	≤ 0,002
A (Na ⁺)*	0,10 ± 0,01	0,10 ± 0,01	≤ 0,01	0,10 ± 0,01	0,11 ± 0,01	≤ 0,01
Σ(mequiv) _i	5,18 ± 0,05	5,15 ± 0,06	≤ 0,06	5,18 ± 0,05	5,22 ± 0,06	≤ 0,05
Zn ²⁺	≤ 0,002	1,19 ± 0,06	+1,19 ± 0,06	≤ 0,002	3,37 ± 0,20	+3,37 ± 0,20
S Ca ²⁺	2,30 ± 0,09	1,08 ± 0,06	-1,22 ± 0,06	7,82 ± 0,31	4,41 ± 0,25	-3,41 ± 0,21
Ó Mn ²⁺	≤ 0,003	≤ 0,003	≤ 0,003	0,017 ± 0,002	0,016 ± 0,002	≤ 0,003
L Fe ³⁺	0,27 ± 0,02	0,32 ± 0,02	≤ 0,05	1,12 ± 0,05	1,09 ± 0,05	≤ 0,05
I K ⁺	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
D Ti ⁴⁺	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,01	≤ 0,02
A (Na ⁺)*	0,004 ± 0,001	0,003 ± 0,001	≤ 0,001	0,011 ± 0,001	0,010 ± 0,001	≤ 0,001
Σ(mequiv) _i	2,58 ± 0,03	2,61 ± 0,04	≤ 0,04	9,02 ± 0,08	8,95 ± 0,06	≤ 0,09

*Concentração determinada pela espectrofotometria de chama.

Análises FTIR foram realizadas nas amostras sólidas, para avaliação de mudanças na estrutura química da biomassa provocadas pelo pré-tratamento do biossorvente com solução de H₃PO₄ 1 M. Na Figura 4.14 são ilustrados os espectros da biomassa *in natura* e TA1.

Na Figura 4.14 foram comparados os espectros da biomassa *in natura* e da biomassa TA1. Pela avaliação destes espectros foram verificadas modificações nas frequências em 1646, 1429, 1327, 1238, 1156, 1101 e 1054 cm⁻¹. Nestas frequências, somente a biomassa *in natura* apresentou picos de absorção. Estas bandas vibracionais estão associadas às ligações de polissacarídeos e dos grupos funcionais carboxil e fosfato. Possivelmente, estes picos de absorção não

foram detectados na biomassa TA1 devido à lixiviação dos polissacarídeos e dos grupos funcionais durante o pré-tratamento.

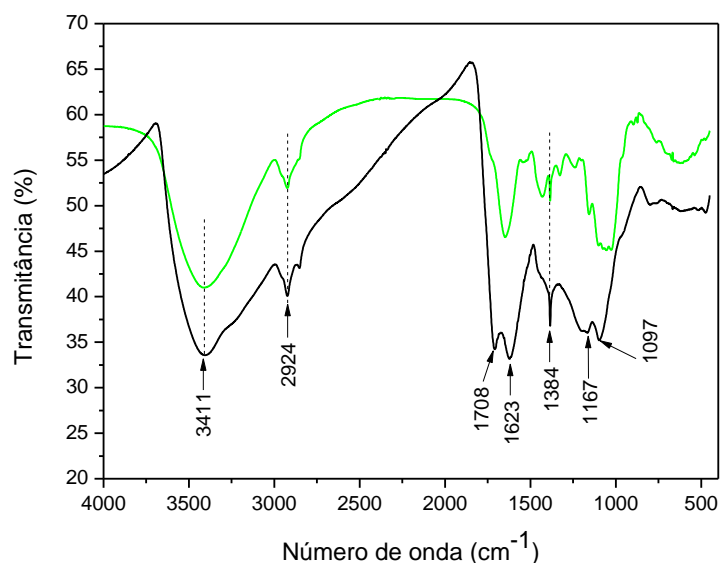


Figura 4.14. Espectros FTIR da biomassa *Egeria densa in natura* (—) e da biomassa TA1 (—).

Outras alterações verificadas entre os espectros foram as novas bandas de absorção, nas frequências em 1708, 1623, 1167 e 1097 cm^{-1} , detectadas no espectro da biomassa TA1. As bandas em 1708 e 1623 cm^{-1} são atribuídas à ligação C=O de grupos orgânicos como timina e ácidos carboxílicos (PAVIA et al., 2001). A banda em 1167 cm^{-1} está relacionada principalmente ao estiramento C–O presentes nas ligações C–OH de grupos protéicos (MOVASAGHI et al., 2008). E o pico em 1097 cm^{-1} é atribuído ao estiramento PO_2^- simétrico (MOVASAGHI et al., 2008).

Amostras foram coletadas durante o pré-tratamento e analisadas no Analisador de Carbono Orgânico Total (TOC-L). Os resultados encontrados foram 520 mg L^{-1} de carbono orgânico total e 84 mg L^{-1} de nitrogênio total, indicando a lixiviação de matéria orgânica durante o tratamento químico.

Além de lixiviação de matéria orgânica, o pré-tratamento pode ter ocasionado reações na superfície da biomassa que provocaram alterações nos grupos orgânicos. Por exemplo, na biomassa *in natura* foi identificado o estiramento PO_2^- assimétrico, enquanto na biomassa TA1 foi identificado o estiramento PO_2^- simétrico. Outro exemplo, na biomassa TA1 foi identificado a presença do grupo orgânico timina, grupo não identificado na biomassa *in natura*.

Desta forma, os resultados dos espectros FTIR confirmaram que o pré-tratamento da biomassa com solução de H_3PO_4 1 M causou modificações na estrutura orgânica do bioissorvente, como a degradação de grupos funcionais, que podem indicar a redução de íons cádmio e zinco removidos pela biomassa TA1.

Por outro lado, o pré-tratamento da biomassa com solução de ácido fosfórico 0,1 M elevou sua capacidade bioissorviva, uma vez que a remoção de cádmio (3,05 mequiv) e de zinco (3,35 mequiv) utilizando a biomassa TA2 aumentou aproximadamente 7 a 10% comparando-se com a remoção de cádmio (2,83 mequiv) e zinco (3,00 mequiv) pela *Egeria densa in natura* (Tabelas 4.7 e 4.11).

Avaliando os resultados da fase sólida da biomassa *in natura* (Tabelas 4.7 e 4.11) e da biomassa TA2 (Tabelas 4.18 e 4.19), verificou-se significativa redução dos íons Fe^{3+} , Ti^{4+} , Na^+ , Mn^{2+} e K^+ após o pré-tratamento. Estes resultados indicaram que o pré-tratamento da biomassa com solução de H_3PO_4 0,1 M provocou lixiviação dos componentes da biomassa e, possivelmente alterações em sua superfície que proporcionaram maior exposição dos sítios ativos aos íons metálicos, favorecendo a troca iônica entre os íons cádmio e zinco com os íons presentes na biomassa.

Análises FTIR foram realizadas nas amostras sólidas, para avaliação de mudanças na estrutura química da biomassa provocadas pelo pré-tratamento do bioissorvente com solução de H_3PO_4 0,1 M. Na Figura 4.15 são ilustrados os espectros da biomassa *in natura* e TA2.

Na Figura 4.15 foram comparados os espectros da biomassa *in natura* e da biomassa TA2. Pela avaliação destes espectros foram verificadas modificações nas frequências em 1327 e 1238 cm^{-1} . O pico vibracional em 1327 cm^{-1} foi deslocado para a frequência em 1332 cm^{-1} , e corresponde às ligações $\delta(\text{CH})$, presentes em anéis de polissacarídeos e pectinas. O pico vibracional em 1238 cm^{-1} foi deslocado para a frequência em 1234 cm^{-1} , e é associado a vibrações do grupo fosfato.

Na avaliação dos espectros FTIR também foram verificadas modificações na frequência em 1054 cm^{-1} . Esta banda vibracional está associada às ligações C–H, –CO e P=O, e foi observada somente na biomassa *in natura*. Outras alterações verificadas entre os espectros foram as novas bandas de absorção, nas frequências em 1533 e 1070 cm^{-1} , detectadas no espectro da biomassa TA2. A

banda em 1533 cm^{-1} é atribuída ao grupo orgânico amida II e a banda em 1070 cm^{-1} é associada ao estiramento vibracional do grupo fosfato (PO_2^-) (MOVASAGHI et al., 2008).

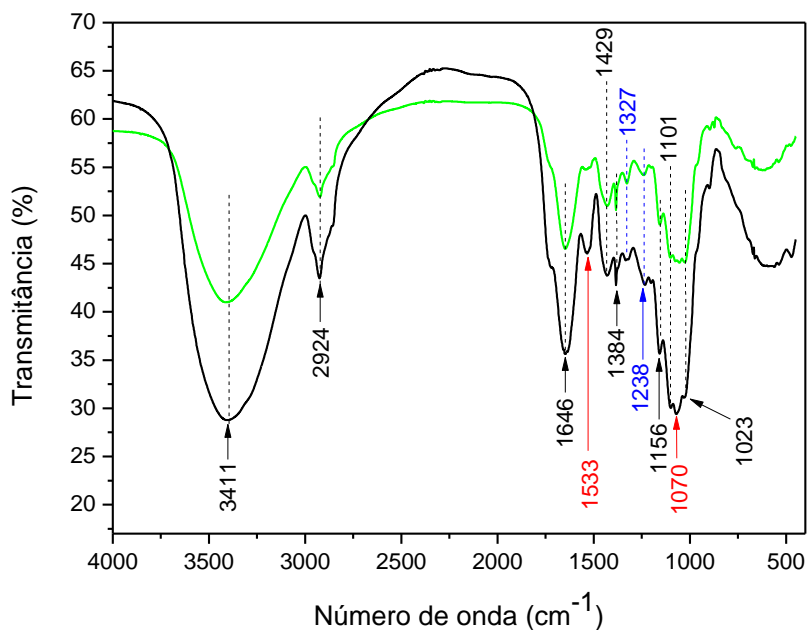


Figura 4.15. Espectros FTIR da biomassa *Egeria densa in natura* (—) e da biomassa TA2 (—).

Estes resultados mostraram que o pré-tratamento pode ter ocasionado reações na superfície da biomassa que provocaram alterações nos grupos orgânicos. Por exemplo, na biomassa TA2 foi identificada a presença do grupo funcional amida II, grupo não identificado na biomassa *in natura*, mostrando que este tratamento químico pode ter causado modificações na organização das moléculas orgânicas. Outro exemplo, a presença do grupo fosfato na biomassa *in natura* foi associada às bandas vibracionais em 1238 e 1054 cm^{-1} , enquanto a presença do grupo fosfato na biomassa TA2 foi atribuída as bandas em 1234 e 1070 cm^{-1} , mostrando que reações do ácido fosfórico com os grupos orgânicos podem resultar em novos sítios ativos fosfatos. Possivelmente, estas modificações nas características dos grupos funcionais resultaram no aumento de íons cádmio e zinco removidos pela biomassa TA2.

Além das modificações nos grupos funcionais, o pré-tratamento pode lixiviar também compostos orgânicos. Amostras coletadas durante o pré-tratamento e analisadas no Analisador de Carbono Orgânico Total (TOC-L) mostraram a presença de 180 mg L^{-1} de carbono orgânico total e 22 mg L^{-1} de

nitrogênio total, indicando a lixiviação de matéria orgânica durante o pré-tratamento.

Análises FTIR foram realizadas nas amostras sólidas, para avaliação de mudanças no mecanismo de captura dos íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ e Zn^{2+} provocadas pelo pré-tratamento do bioissorvente com soluções de H_3PO_4 0,1 M. Na Figura 4.16 são ilustrados os espectros dos ensaios utilizando a biomassa TA2 antes e após a bioissorção dos metais pesados. A análise dos espectros FTIR da biomassa TA1 após a bioissorção de cádmio e zinco não foi realizada, pois este tratamento apresentou resultados adversos.

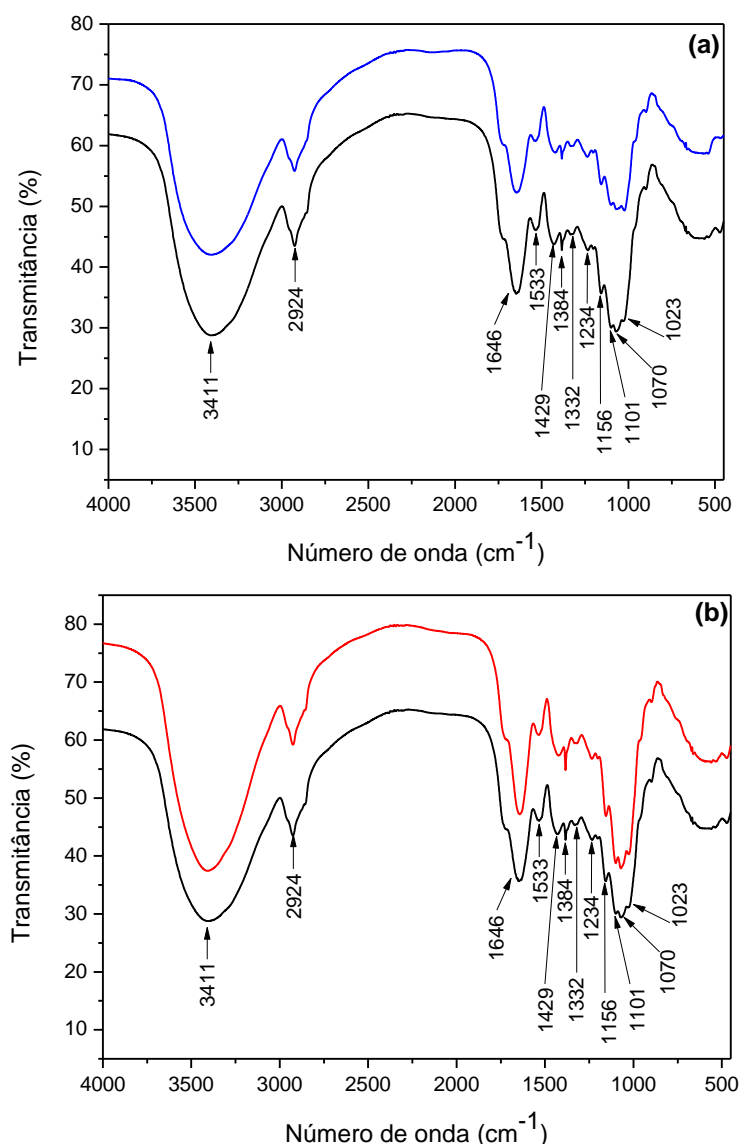


Figura 4.16. Espectros FTIR da biomassa TA2 antes (—) e após a bioissorção de íons cádmio (—) e zinco (—).

Avaliando os espectros da biomassa TA2 antes e após a bioissorção de cádmio (Figura 4.16(a)) e zinco (Figura 4.16(b)), os números de onda das bandas

vibracionais associadas aos grupos funcionais hidroxil, carboxil, amida I, amida II e fosfato (3411, 1646, 1533, 1429, 1384, 1234 e 1070 cm^{-1}) não se alteraram. Estes resultados mostraram que a captura dos íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ e Zn^{2+} pela biomassa TA2 ocorreu por interações eletrostáticas entre os grupos funcionais e os íons metálicos, confirmando que o mecanismo de bioissorção foi troca iônica.

Os resultados apresentados acima mostraram que o pré-tratamento com solução de H_3PO_4 0,1 M causou alterações na superfície da biomassa que proporcionaram maior exposição dos sítios ativos aos íons metálicos. Desta forma, as partículas da biomassa TA2 foram lavadas com solução de cloreto de sódio, buscando saturar os sítios ativos com outra espécie iônica (íons Na^+).

Na Tabela 4.20 são apresentados os resultados da bioissorção de cádmio e de zinco utilizando a biomassa pré-tratada com soluções de H_3PO_4 0,1 M seguida de NaCl 0,5 M (TAS). Os ensaios foram conduzidos a 30 °C e pH 5,0.

Tabela 4.20. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de bioissorção de cádmio e de zinco utilizando a biomassa TAS.

Cátions	Líquido			Sólida		
	mequiv _{antes}	mequiv _{depois}	$\Delta(\text{mequiv})$	mequiv _{antes}	mequiv _{depois}	$\Delta(\text{mequiv})$
$\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$	4,11 ± 0,11	0,55 ± 0,03	-3,56 ± 0,14	≤ 0,015	3,52 ± 0,14	+3,52 ± 0,14
C Ca^{2+}	0,09 ± 0,01	1,16 ± 0,06	+1,07 ± 0,05	6,68 ± 0,23	5,65 ± 0,19	-1,02 ± 0,05
A $(\text{Na}^+)^*$	0,04 ± 0,01	2,49 ± 0,08	+2,45 ± 0,08	2,55 ± 0,10	0,04 ± 0,01	-2,51 ± 0,10
D Fe^{3+}	0,083 ± 0,008	0,086 ± 0,008	≤ 0,008	1,09 ± 0,05	1,06 ± 0,05	≤ 0,05
M K^+	0,046 ± 0,006	0,052 ± 0,006	≤ 0,006	≤ 0,005	≤ 0,005	≤ 0,01
I Ti^{4+}	0,038 ± 0,004	0,040 ± 0,004	≤ 0,002	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02
O Mn^{2+}	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,003	≤ 0,003	≤ 0,003
$\Sigma(\text{mequiv})_i$	4,41 ± 0,05	4,38 ± 0,05	≤ 0,05	10,31 ± 0,07	10,27 ± 0,06	≤ 0,10
Zn^{2+}	4,81 ± 0,14	0,71 ± 0,03	-4,10 ± 0,13	≤ 0,002	4,15 ± 0,13	+4,15 ± 0,13
Z Ca^{2+}	0,15 ± 0,01	1,72 ± 0,05	+1,57 ± 0,05	6,68 ± 0,23	5,09 ± 0,18	-1,59 ± 0,05
I $(\text{Na}^+)^*$	0,04 ± 0,01	2,55 ± 0,08	+2,51 ± 0,08	2,55 ± 0,10	0,03 ± 0,01	-2,52 ± 0,10
N Fe^{3+}	0,119 ± 0,008	0,115 ± 0,008	≤ 0,008	1,09 ± 0,05	1,04 ± 0,05	≤ 0,05
C K^+	0,098 ± 0,006	0,094 ± 0,006	≤ 0,006	≤ 0,005	≤ 0,005	≤ 0,01
O Ti^{4+}	0,069 ± 0,004	0,071 ± 0,004	≤ 0,002	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02
Mn^{2+}	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,003	≤ 0,003	≤ 0,003
$\Sigma(\text{mequiv})_i$	5,28 ± 0,06	5,26 ± 0,06	≤ 0,05	10,31 ± 0,07	10,37 ± 0,08	≤ 0,09

*Concentração determinada pela espectrofotometria de chama.

Estes resultados indicaram que a remoção de cádmio e zinco pela biomassa TAS ocorreu pelo mecanismo de troca iônica com íons Ca^{2+} e Na^+ . Os íons Fe^{3+} não apresentaram variações significativas e os íons Mn^{2+} , K^+ e Ti^{4+} não foram detectados na fase sólida, devido à lixiviação decorrente da lavagem com solução de ácido fosfórico. O pH das soluções ao final do processo variou em $\pm 0,2$.

Avaliando os resultados da fase sólida da biomassa TA2 (Tabelas 4.18 e 4.19) e da biomassa TAS (Tabela 4.20) verificou-se que a lavagem da biomassa TA2 com solução de NaCl promoveu a liberação de 1,14 mequiv de íons Ca^{2+} e a captura de 2,54 mequiv de íons Na^+ . Estes resultados indicam que os íons Ca^{2+} foram liberados em solução por troca iônica com íons Na^+ . No entanto, como a variação de íons Na^+ foi superior à variação de íons Ca^{2+} , é possível que 1,40 mequiv de íons Na^+ tenham se aderido na biomassa em sítios ativos vazios, resultantes das modificações nas características dos grupos funcionais após o pré-tratamento com ácido fosfórico.

Ao comparar-se a quantidade de íons metálicos removidos pela biomassa *in natura* e pela biomassa TAS, verificou-se aumento de 20% para cádmio e 27% para zinco. Estes resultados podem estar associados à saturação de sítios ativos vazios com íons Na^+ , que favoreceram a troca iônica com os íons cádmio e zinco.

Pela Tabela 4.20, verificou-se que a troca iônica entre os íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ e Zn^{2+} com os íons Na^+ ocorreu com todo sódio presente na biomassa TAS. Este resultado pode estar relacionado com a força de ligação dos cátions com os sítios ativos, e mostra que metais leves como sódio causam menos interferência na remoção de metais pesados que cálcio (DENG et al., 2007).

Análises FTIR foram realizadas nas amostras sólidas, para avaliação de mudanças na estrutura química da biomassa e no mecanismo de captura dos íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ e Zn^{2+} provocadas pelo pré-tratamento da biomassa TA2 com solução de NaCl. Na Figura 4.17 são ilustrados os espectros dos ensaios utilizando a biomassa TAS.

Na Figura 4.17(a) foram comparados os espectros da biomassa TA2 e da biomassa TAS. Pela avaliação destes espectros não foram verificadas modificações nos picos vibracionais, mostrando que o tratamento da biomassa TA2 com solução de NaCl não proporcionou alterações na matriz e nos grupos funcionais do biossorbente.

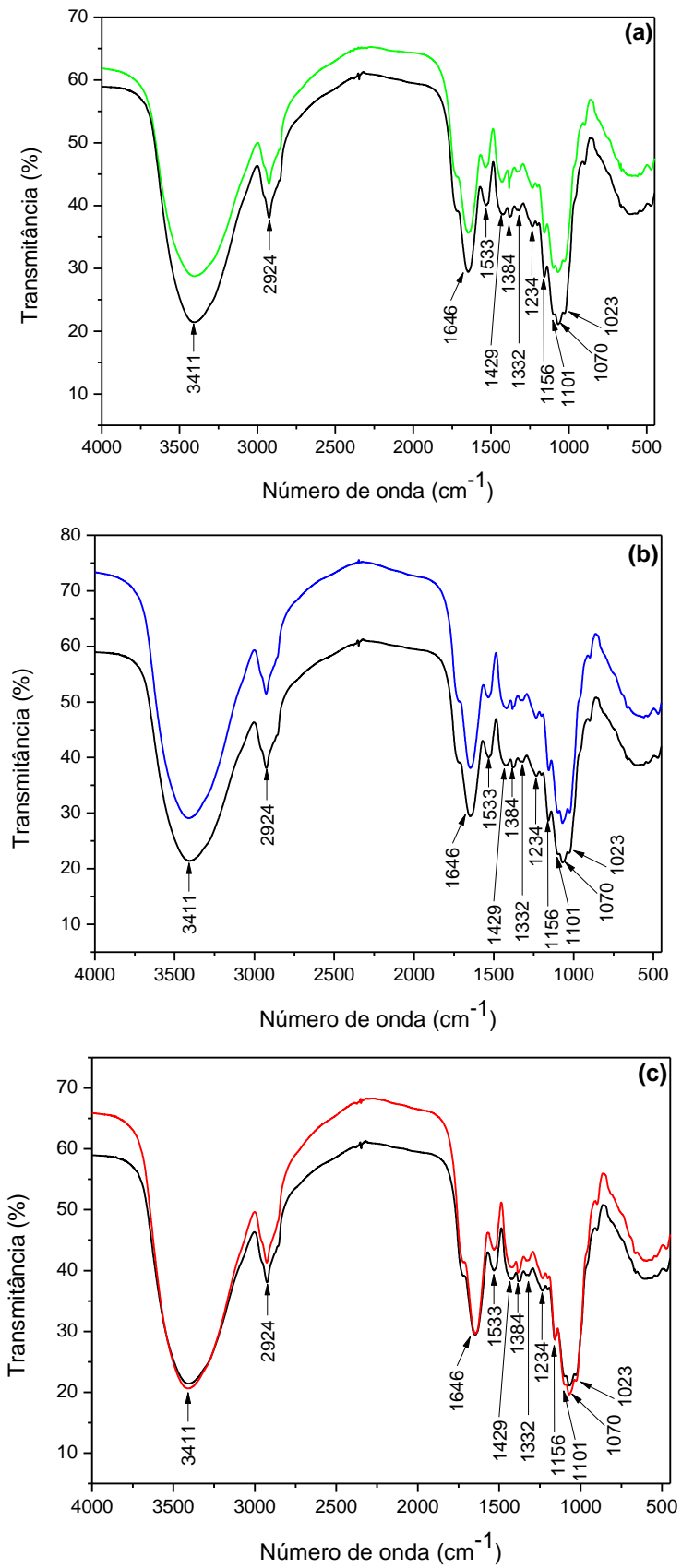


Figura 4.17. Espectros FTIR da biomassa TA2 (—), da biomassa TAS antes (—) e após a bioacumulação de íons cádmio (—) e zinco (—).

Portanto, a ligação dos íons Na^+ nos grupos funcionais da biomassa TAS ocorreu por interações eletrostáticas, confirmando a troca iônica entre íons Na^+ e íons Ca^{2+} e a ligação de íons Na^+ nos sítios ativos vazios da biomassa TAS.

Avaliando os espectros da biomassa TAS antes e após a bioissorção de cádmio (Figura 4.17(b)) e de zinco (Figura 4.17(c)), os números de onda das bandas vibracionais associadas aos grupos funcionais hidroxil, carboxil, amida I, amida II e fosfato (3411, 1646, 1533, 1429, 1384, 1234 e 1070 cm^{-1}) não se alteraram. Estes resultados mostraram que a captura dos íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ e Zn^{2+} pela biomassa TAS ocorreu por meio de interações eletrostáticas entre os grupos funcionais da biomassa e os íons metálicos, confirmando que o mecanismo de bioissorção foi troca iônica.

Desta forma, o tratamento químico da biomassa com ácido fosfórico 0,1 M seguido de cloreto de sódio elevou o potencial de captação de íons metálicos, pois as alterações no bioissorvente favoreceram o mecanismo de troca iônica.

4.6. Bioissorção em coluna de leito fixo

A avaliação da bioissorção de cádmio e de zinco em sistema fechado mostrou que a remoção destes íons metálicos ocorreu pelo mecanismo de troca iônica com íons disponíveis na superfície da biomassa, independente da forma como a biomassa foi utilizada, *in natura* ou pré-tratada quimicamente. Dos pré-tratamentos avaliados, os ensaios em sistema fechado utilizando a biomassa pré-tratada com solução de CaCl_2 0,05 M (seção 4.5.3) apresentaram elevada taxa de remoção de cádmio (83,3%) e zinco (81,0%), com uso de apenas um reagente.

Desta forma, a bioissorção de cádmio e de zinco foi investigada em coluna de leito fixo utilizando a biomassa *in natura* e a biomassa TS. Os dados das curvas de ruptura utilizando a biomassa *in natura* são similares aos apresentados por PIETROBELLI, 2012, porém neste trabalho houve a variação do pH da solução de alimentação para 4,0. Ensaios foram conduzidos nas vazões 2, 4 e 6 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ para avaliar os efeitos da vazão volumétrica na dinâmica de bioissorção utilizando o bioissorvente saturado com íons cálcio. Na Tabela 4.21 são apresentadas as condições operacionais e as propriedades do leito medidas e determinadas experimentalmente, como a velocidade intersticial (u_0) e a altura do leito (L). O cálculo da porosidade do leito (ϵ) foi realizado utilizando a Equação (3.4).

Tabela 4.21. Condições experimentais de operação da bioissorção de cádmio e zinco utilizando a biomassa *Egeria densa in natura* e pré-tratada com solução de CaCl₂ 0,05 M em coluna de leito fixo.

Biossorvente	Alimentação			Leito		
	Espécies	Q (cm ³ min ⁻¹)	C _i (mequiv L ⁻¹)	u ₀ (cm min ⁻¹)	ε _T	L (cm)
<i>In natura</i>	Cádmio	2,0	0,56 ± 0,04	2,45	0,86	10,7
		3,8	0,48 ± 0,02	4,67	0,86	10,6
		5,7	0,49 ± 0,03	6,97	0,86	10,8
	Zinco	2,0	0,46 ± 0,02	2,47	0,86	10,7
		4,1	0,45 ± 0,02	5,02	0,86	10,2
		5,9	0,44 ± 0,02	7,22	0,87	11,0
Pré-tratada com CaCl ₂	Cádmio	2,0	0,47 ± 0,02	2,50	0,84	11,0
		4,0	0,50 ± 0,03	4,91	0,86	11,3
		6,0	0,49 ± 0,03	7,32	0,86	11,1
	Zinco	2,0	0,49 ± 0,03	2,46	0,85	11,2
		4,0	0,52 ± 0,03	4,82	0,84	11,8
		6,0	0,51 ± 0,03	7,50	0,87	11,5

Na Figura 4.18 são ilustradas as curvas de ruptura experimentais da bioissorção de cádmio e de zinco em coluna de leito fixo, nas diferentes vazões de operação. As curvas de ruptura são apresentadas com a concentração adimensional de íons metálicos (C_{out}/C_0) em função do tempo.

Nas Figuras 4.18(a), 4.18(b) e 4.18(c) são comparadas as curvas de ruptura da bioissorção de cádmio utilizando a biomassa *in natura* e TS, para as vazões de 2, 4 e 6 cm³ min⁻¹, respectivamente, enquanto nas Figuras 4.18(d), 4.18(e) e 4.18(f) são comparadas as curvas de ruptura da bioissorção de zinco utilizando a biomassa *in natura* e TS, nas vazões 2, 4 e 6 cm³ min⁻¹, respectivamente.

Pela Figura 4.18, em todas as curvas de ruptura foi verificado que no início do processo de bioissorção, os íons metálicos foram rapidamente capturados pelo biossorvente, devido à disponibilidade de sítios ativos ao redor ou no interior das células da biomassa, não sendo detectados íons cádmio e zinco no efluente. Conforme a solução foi continuamente alimentada no leito e os sítios ativos

gradualmente ocupados, a remoção dos íons metálicos tornou-se menos efetiva e a concentração de metais no efluente começou a aumentar até o ponto de saturação ser atingido. Desta forma, todas as curvas de ruptura exibiram o típico formato sigmoidal.

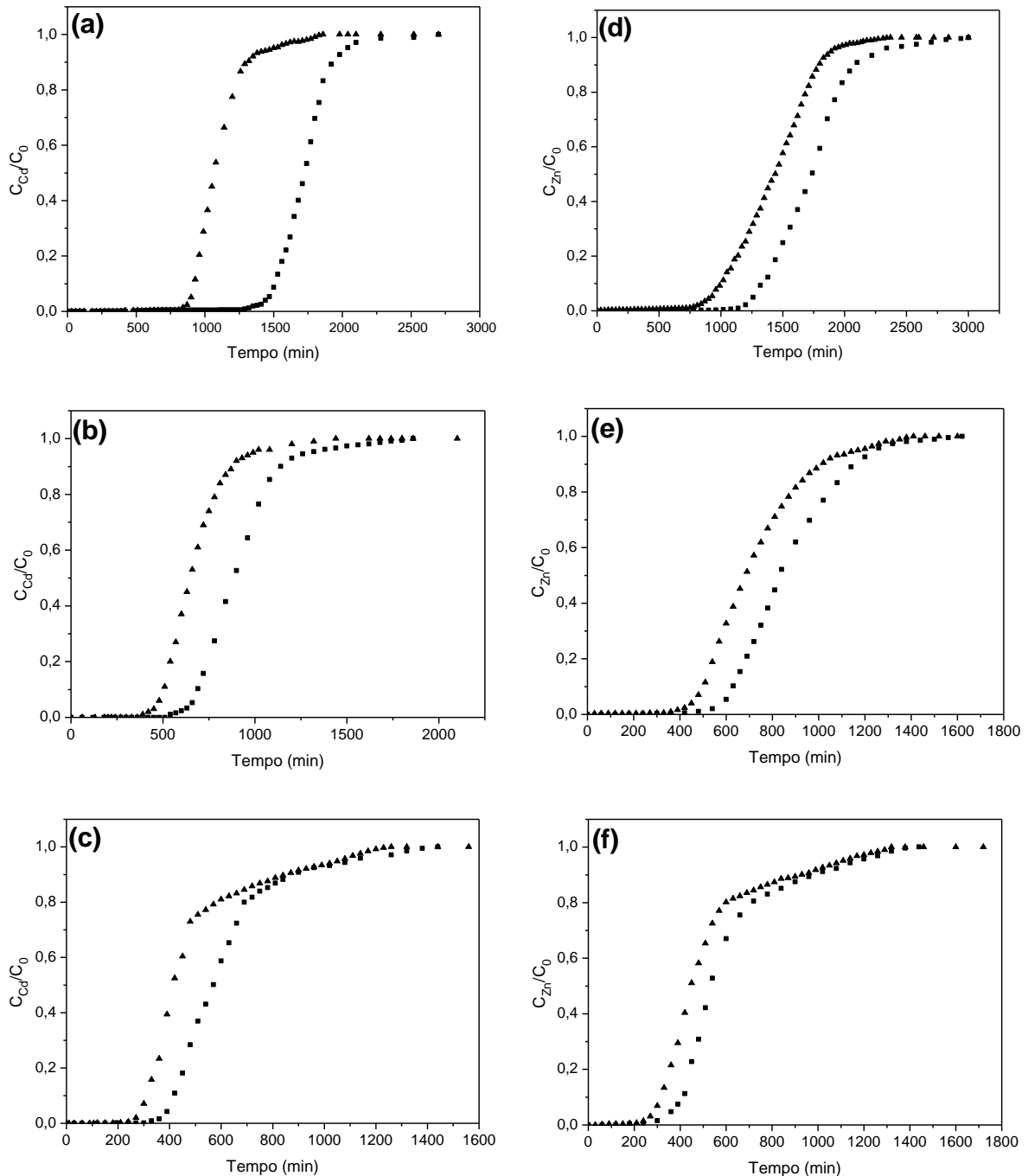


Figura 4.18. Curvas de ruptura experimentais de cádmio nas vazões 2 (a), 4 (b) e 6 (c) cm³ min⁻¹ e de zinco nas vazões 2 (d), 4 (e) e 6 (f) cm³ min⁻¹ utilizando a biomassa *Egeria densa in natura* (▲) e pré-tratada com solução CaCl₂ 0,05 M (■).

Ao se comparar os resultados entre as vazões volumétricas, verificou-se que as curvas de ruptura apresentaram formatos diferentes. A assimetria

verificada nas curvas de ruptura, e mais evidente conforme aumento da vazão volumétrica pode ser resultado da fluidização de massa de bioissorvente. As diferenças entre as curvas de ruptura pela variação da vazão volumétrica são resultados dos efeitos de transferência de massa existentes em um processo de sorção em coluna de leito fixo (VIJAYARANGHAVAN et al., 2005).

Pela Figura 4.18, o aumento da vazão volumétrica modificou a inclinação das curvas de ruptura e também as deslocou para a origem. Estas modificações podem estar relacionadas com o baixo tempo de residência dos íons metálicos no interior do leito, à menor resistência à transferência de massa no filme líquido e às limitações na difusão dos íons no interior dos poros do bioissorvente em elevadas vazões volumétricas. Conforme a vazão volumétrica é reduzida, o tempo para a transferência dos íons metálicos da solução para o interior dos poros do bioissorvente é maior, permitindo que os íons tenham mais acesso aos sítios ativos em sua superfície. Segundo SAHA et al. (2012), a vazão volumétrica é um importante parâmetro a ser avaliado no desempenho do processo de bioissorção em coluna de leito fixo, principalmente para o scale-up de um sistema de tratamento de efluentes em escala industrial.

Utilizando os dados experimentais das curvas de ruptura de cádmio e de zinco com a biomassa *in natura* e TS, os seguintes parâmetros foram avaliados e apresentados na Tabela 4.22: tempo útil da coluna (t_b), tempo de saturação (t_{sat}), quantidade de metal removido (q_{eq}) calculada pela Eq. (3.5) e zona de transferência de massa calculada pela Eq (2.9). O tempo útil da coluna foi definido como o tempo em que a concentração dos metais na saída da coluna não foi superior a zero mg L⁻¹ ($C_{out}=0$). No cálculo de q_{eq} e da ZTM, a parte integral

$$\int_0^t \left(1 - \frac{C_j|_{z=L}}{C_j^0} \right) dt$$

foi calculada por meio de integração numérica utilizando o *software*

ORIGIN 8.0.

Pela Tabela 4.22, o aumento da vazão volumétrica resultou em redução de t_b e t_{sat} nos ensaios utilizando a biomassa *in natura* e a biomassa TS. Estes resultados podem estar relacionados com o fato de que o aumento da vazão volumétrica resulta em maior quantidade de íons metálicos alimentados no leito, e também porque o baixo tempo de contato entre soluto e biomassa, resulta em tempo insuficiente para os íons metálicos se difundirem no interior dos poros e

interagirem com os sítios ativos. Os valores de t_b utilizando a biomassa TS foram superiores entre 23 a 38% ao se comparar com os valores encontrados na bioissorção de cádmio e zinco utilizando a biomassa *in natura*. Em relação aos tempos de saturação, as variações não foram significativas em vários ensaios. Desta forma, as curvas de ruptura da biomassa TS se apresentaram mais deslocadas à direita e com maior inclinação ao se comparar com as curvas de ruptura da biomassa *in natura*, indicando que a bioissorção de cádmio e zinco utilizando a biomassa TS foi mais efetiva em relação a biomassa *in natura*.

Tabela 4.22. Parâmetros das curvas de ruptura experimentais na bioissorção de cádmio e zinco utilizando a biomassa *E. densa in natura* e pré-tratada com solução CaCl_2 0,05 M.

Biossorvente	Espécies	Q ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)	t_b (min)	t_{sat} (min)	q_{eq} experimental (mequiv g^{-1})	ZTM (%)
<i>In natura</i>	Cd^{2+}	2,0	900	1500	$0,61 \pm 0,03$	18
		3,8	470	990	$0,63 \pm 0,03$	32
		5,7	290	1060	$0,64 \pm 0,03$	41
	Zn^{2+}	2,0	930	1890	$0,65 \pm 0,03$	34
		4,1	460	1170	$0,64 \pm 0,03$	37
		5,9	270	1110	$0,66 \pm 0,03$	47
Pré-tratado com CaCl_2	Cd^{2+}	2,0	1460	2020	$0,85 \pm 0,04$	14
		4,0	660	950	$0,84 \pm 0,04$	26
		5,9	400	1120	$0,86 \pm 0,04$	35
	Zn^{2+}	2,0	1260	2280	$0,84 \pm 0,04$	26
		4,1	600	1230	$0,87 \pm 0,04$	30
		6,0	360	1140	$0,88 \pm 0,04$	39

Pela Tabela 4.22, o aumento da vazão volumétrica resultou em ZTM maiores. Segundo AHMAD e HAMEED (2010), o aumento do tempo de residência do íon metálico no leito pode favorecer sua difusão nos poros do biossorvente e conseqüentemente a troca iônica com íons Ca^{2+} , reduzindo a ZTM. Para CAZÓN et al. (2012), o aumento da ZTM devido à elevação da vazão volumétrica pode ser resultado da redução da resistência de transferência de massa no filme líquido, indicando que o processo possa ser controlado pela resistência intrapartícula.

Desta forma, na bioissorção de cádmio e de zinco em coluna de leito fixo há indícios de que o processo foi controlado pela difusão intrapartícula. Esses resultados corroboram aos encontrados na avaliação da cinética de bioissorção em sistema fechado (item 4.2).

VIJAYARANGHAVAN et al. (2005), observaram que na bioissorção de cobre, cobalto e níquel pela alga *Ulva reticulata*, a zona de transferência de massa apresentou valores menores à medida que a vazão de operação aumentava. Logo, as etapas de transferência de massa que controlam o processo de bioissorção podem variar de acordo com o tipo de biomassa, tipo de preparo do bioissorvente (*in natura* ou pré-tratado), espécie metálica e tipo de sistema (batelada e contínuo).

Ao comparar-se a ZTM da biomassa TS e a biomassa *in natura* foi verificada redução entre 14% a 23% (Tabela 4.22). Estes resultados mostraram que o pré-tratamento do bioissorvente tornou a dinâmica de bioissorção mais ideal. De acordo com CAZÓN et al. (2012), o tratamento da biomassa com sais, como cloreto de cálcio, pode aumentar a estabilidade e reduzir a lixiviação de componentes adsorptivos, tornando o sistema mais ideal.

Pela Tabela 4.22, a capacidade de bioissorção do leite (q_{eq}) utilizando a biomassa TS aumentou em aproximadamente 25% em relação à biomassa *in natura*. Este resultado pode estar relacionado com o aumento no número de sítios ativos saturados com íon trocador Ca^{2+} . Logo, o pré-tratamento do bioissorvente com solução de $CaCl_2$ 0,5 M elevou a capacidade de bioissorção do leite pois favoreceu o mecanismo de troca iônica.

4.7. Bioissorção em sistema bicomponente

A investigação da bioissorção em sistema fechado da mistura bicomponente de cádmio e de zinco utilizando a biomassa *in natura* foi conduzida com concentração de 4,0 mequiv L^{-1} de cada íon metálico e temperatura de 30 °C, pois em sistema monocomponente a maior taxa de remoção de cádmio e de zinco foi nesta temperatura. No trabalho foi avaliada a cinética e os mecanismos de bioissorção da mistura bicomponente. O resultado da cinética de bioissorção é apresentado na Figura 4.19. O cálculo da quantidade de cádmio e zinco removidos pelo bioissorvente foi realizado utilizando a Equação (3.1).

Pela Figura 4.19, o tempo de equilíbrio para a bioissorção da mistura bicomponente de cádmio e zinco foi de 60 minutos para ambos os metais. Logo, o tempo necessário para se atingir o equilíbrio foi maior na mistura bicomponente ao se comparar com as soluções monocomponente, que foi de 45 minutos para ambos os metais, resultado da competição dos íons metálicos pelos sítios ativos.

Na avaliação da cinética de bioadsorção, as quantidades de cádmio e de zinco removidas pelo bioadsorvente foram de 0,26 e 0,31 mequiv g⁻¹, respectivamente, indicando que os sítios ativos apresentaram maior afinidade pelos íons zinco, como já observado nos ensaios de bioadsorção monocomponente (seção 4.2).

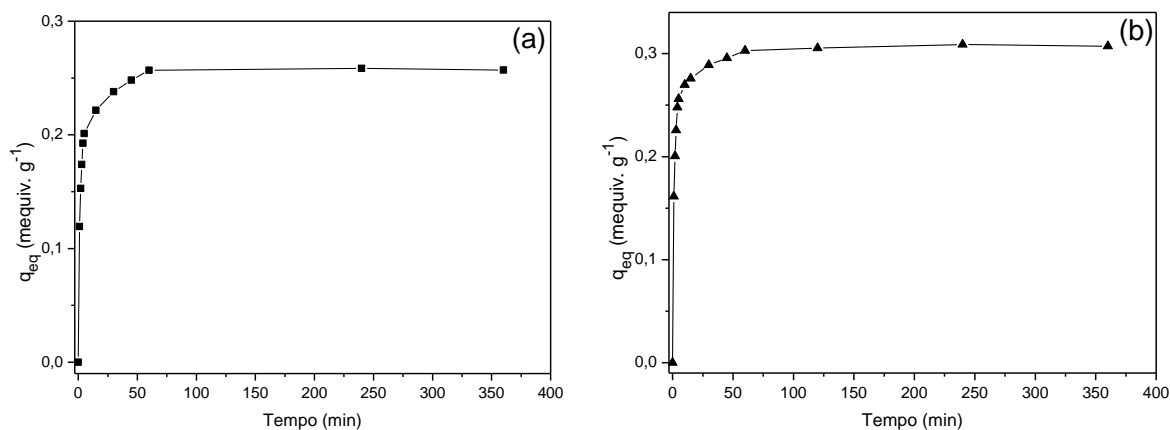


Figura 4.19. Cinética de bioadsorção da mistura bicomponente de íons cádmio (a) e zinco (b) pela biomassa *Egeria densa*.

Na Figura 4.20 são ilustradas as curvas de q_e em função de $t^{1/2}$ para os íons cádmio e zinco, para avaliação da influência da difusão dos íons metálicos no processo de bioadsorção bicomponente por meio do modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (Eq. 3.3).

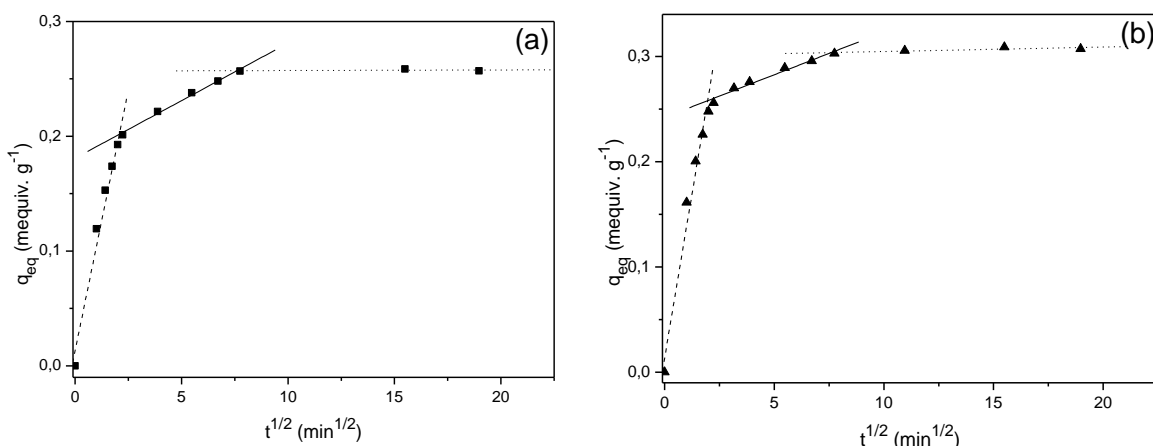


Figura 4.20. Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para bioadsorção da mistura bicomponente de íons (a) cádmio e (b) zinco pela biomassa *Egeria densa* na temperatura de 30 °C com as etapas I (- - -), II (—) e III (.....).

A Figura 4.20 mostrou que na bioadsorção de cádmio e de zinco em mistura bicomponente estão envolvidas três etapas de difusão. Os valores k_{dif} e C de cada etapa são apresentados na Tabela 4.23.

Tabela 4.23. Parâmetros do modelo de difusão de Weber-Morris para a bioadsorção bicomponente de cádmio e zinco pela biomassa *Egeria densa*.

		k_{dif} (mequiv g ⁻¹ min ^{-1/2})	C (mequiv g ⁻¹)	R ²
Cádmio	Etapa I	0,091 ± 0,008	0,013 ± 0,001	0,9650
	Etapa II	0,0101 ± 0,0005	0,181 ± 0,003	0,9898
	Etapa III	0,00048 ± 0,00005	0,257 ± 0,003	0,9887
Zinco	Etapa I	0,125 ± 0,001	0,014 ± 0,002	0,9635
	Etapa II	0,0081 ± 0,0006	0,242 ± 0,003	0,9678
	Etapa III	0,00042 ± 0,00005	0,301 ± 0,003	0,9897

O modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris apresentou boa correlação para cádmio e zinco ($R^2 > 0,96$). Os valores de $C \neq 0$ indicaram que a velocidade de bioadsorção não é determinada somente pela difusão intrapartícula e que no processo de transferência de massa outras etapas influenciam no controle do processo de adsorção (REDDY et al., 2012).

Na etapa I, o coeficiente de difusão de zinco (0,125 mequiv g⁻¹ t^{-1/2}) foi maior que do cádmio (0,091 mequiv g⁻¹ t^{-1/2}). Comparando com os resultados encontrados em solução monocomponente, os valores de k_{dif} desta etapa diminuíram, possivelmente devido à competição entre os íons metálicos pelos sítios ativos. Os valores $k_{dif,Zn} > k_{dif,Cd}$ indicam que a velocidade de sorção na superfície externa do bioadsorvente foi maior para o zinco. Diferente do verificado em sistema monocomponente, na mistura bicomponente foram observados efeitos da camada limite, com valores de 0,013 e 0,014 mequiv g⁻¹ para cádmio e zinco, respectivamente. O tempo de duração desta etapa foi de 5 minutos para ambos os metais, inferior aos tempos verificados nas soluções monocomponentes por causa da maior concentração de íons em solução e da competição pelos sítios ativos.

Na etapa II, o intervalo de tempo foi de aproximadamente 5 a 50 minutos para ambos os metais e as constantes de difusão do cádmio (0,0101 mequiv g⁻¹ t^{-1/2}) e do zinco (0,0081 mequiv g⁻¹ t^{-1/2}) apresentaram valores inferiores aos encontrados na etapa I. Estes resultados mostram que a difusão de cádmio e zinco nos poros levou mais tempo na mistura bicomponente do que nas soluções monocomponente e que a preferência de sorção do cádmio nos macroporos foi

maior que do zinco. Esta etapa apresentou maior intervalo de tempo, sugerindo que o processo possa ser controlado pela difusão intrapartícula.

Conforme observado nas soluções monocomponente, na etapa III os coeficientes de difusão de cádmio ($0,00048 \text{ mequiv g}^{-1} \text{ t}^{-1/2}$) e de zinco ($0,00042 \text{ mequiv g}^{-1} \text{ t}^{-1/2}$) não apresentaram diferença significativa e foram inferiores às etapas anteriores, enquanto que os valores da espessura da camada limite de cádmio ($0,257 \text{ mequiv g}^{-1}$) e de zinco ($0,301 \text{ mequiv g}^{-1}$) aumentaram em relação à etapa II. Portanto, na mistura bicomponente, a difusão e sorção em microporos também foi baixa para ambos os metais.

A avaliação dos mecanismos de bio-sorção da mistura bicomponente de cádmio e zinco pela biomassa *in natura* foi realizada pelo princípio de conservação de massa e de conservação da eletroneutralidade e pela análise dos espectros FTIR da estrutura orgânica da bio-sorvente antes e após a bio-sorção.

Na Tabela 4.24 são apresentados os resultados da bio-sorção bicomponente de cádmio e zinco utilizando a biomassa *in natura*. Os ensaios foram conduzidos na temperatura de 30 °C e pH 5. Para a conversão da concentração de cádmio para miliequivalente foi considerada a presença das espécies iônicas Cd^{2+} e CdCl^+ na razão 3:2 (Figura 4.2(a)).

Tabela 4.24. Balanço molar equivalente dos principais elementos detectados nas fases líquida e sólida antes e após o processo de bio-sorção bicomponente de cádmio e de zinco utilizando a biomassa *Egeria densa*.

Cátions	Líquida			Sólida		
	mequiv _{antes}	mequiv _{depois}	$\Delta(\text{mequiv})$	mequiv _{antes}	mequiv _{depois}	$\Delta(\text{mequiv})$
$\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$	$3,65 \pm 0,10$	$2,09 \pm 0,07$	$-1,56 \pm 0,06$	$\leq 0,015$	$1,51 \pm 0,06$	$+1,51 \pm 0,06$
Zn^{2+}	$4,75 \pm 0,13$	$2,71 \pm 0,09$	$-2,04 \pm 0,07$	$\leq 0,002$	$2,01 \pm 0,07$	$+2,01 \pm 0,07$
Ca^{2+}	$0,10 \pm 0,01$	$2,87 \pm 0,09$	$+2,77 \pm 0,08$	$8,30 \pm 0,41$	$5,57 \pm 0,19$	$-2,73 \pm 0,08$
$(\text{Na}^+)^*$	$0,03 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,02$	$+0,21 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,03$	$0,03 \pm 0,01$	$-0,20 \pm 0,02$
K^+	$0,04 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,03$	$+0,33 \pm 0,03$	$0,35 \pm 0,06$	$0,03 \pm 0,05$	$-0,32 \pm 0,03$
Mn^{2+}	$\leq 0,01$	$0,22 \pm 0,02$	$+0,22 \pm 0,02$	$1,13 \pm 0,05$	$0,92 \pm 0,05$	$-0,21 \pm 0,02$
Ti^{4+}	$0,036 \pm 0,004$	$0,035 \pm 0,004$	$\leq 0,002$	$0,12 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,02$	$\leq 0,02$
Fe^{3+}	$0,050 \pm 0,006$	$0,053 \pm 0,006$	$\leq 0,008$	$2,42 \pm 0,08$	$2,45 \pm 0,08$	$\leq 0,05$
$\Sigma(\text{mequiv})_i$	$8,66 \pm 0,08$	$8,59 \pm 0,08$	$\leq 0,10$	$12,55 \pm 0,10$	$12,65 \pm 0,10$	$\leq 0,13$

*Concentração determinada pela espectrofotometria de chama.

Avaliando os resultados na fase líquida apresentados na Tabela 4.24, a soma de íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ (1,56 mequiv) e de íons Zn^{2+} (2,04 mequiv) removidos pelo bioissorvente foi de 3,60 mequiv, enquanto a soma das variações de íons Ca^{2+} (2,77 mequiv), Mn^{2+} (0,22 mequiv), K^+ (0,33 mequiv) e Na^+ (0,21 mequiv) liberados em solução foi de 3,53 mequiv. Os mesmos resultados foram obtidos analisando as variações em miliequivalente dos íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$, Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , K^+ e Na^+ na fase sólida. Os íons Fe^{3+} e Ti^{4+} não apresentaram variações significativas e o pH da solução ao final do processo variou em $\pm 0,3$.

Estes resultados indicaram que a troca iônica foi o mecanismo de bioissorção predominante na remoção de cádmio e zinco na mistura bicomponente. A troca iônica ocorreu com $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mn}^{2+} > \text{Na}^+$. Ao comparar estes resultados com os encontrados na bioissorção das soluções monocomponentes (Tabelas 4.7 e 4.11), a quantidade de íons Mn^{2+} trocados reduziu e a quantidade de íons Ca^{2+} trocados aumentou. A maior variação de íons cálcio pode estar associada a maior quantidade de íons metálicos em solução ($\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+ + \text{Zn}^{2+} = 8,40$ mequiv).

Ao comparar-se a quantidade de metais pesados removidos em sistema mono e bicomponente, verificou-se redução de aproximadamente 45% de cádmio e 32% de zinco. Estes resultados podem ser associados à competição dos íons metálicos pelos sítios ativos. Pela Tabela 4.24, a quantidade de zinco removida foi superior ao cádmio, indicando maior afinidade dos íons Zn^{2+} pelos sítios ativos da biomassa *Egeria densa*.

Análises FTIR foram realizadas na biomassa antes e após a bioissorção da mistura bicomponente de cádmio e zinco, para avaliação de possíveis mudanças que possam ocorrer na estrutura química da biomassa e avaliação das interações físico-químicas envolvidas na ligação entre os íons metálicos e os sítios ativos, e consequentemente dos mecanismos de bioissorção. Na Figura 4.21 são ilustrados os espectros da biomassa *in natura* antes e após bioissorção de cádmio e zinco.

Pela avaliação dos espectros da biomassa antes e após a bioissorção de cádmio e zinco, não foram verificadas alterações na frequência dos picos vibracionais associados aos grupos funcionais, com exceção das bandas em 3411 e 1429 cm^{-1} que se deslocaram para 3402 e 1416 cm^{-1} , respectivamente.

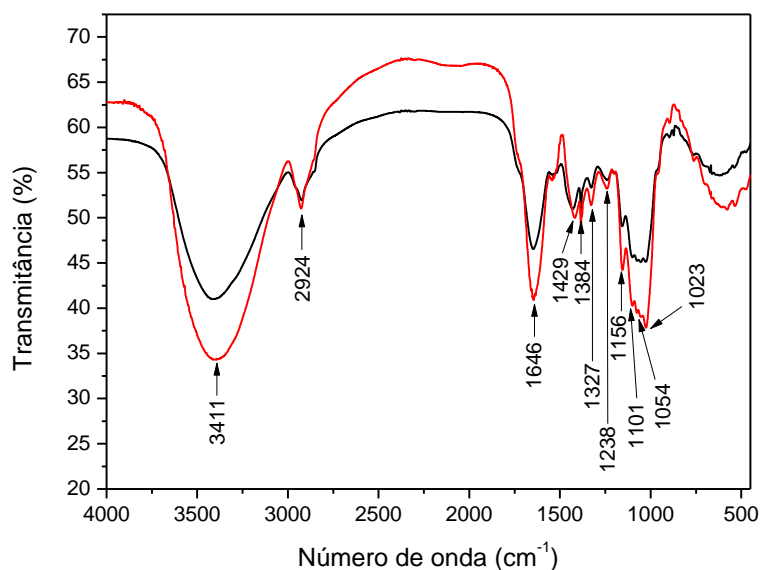


Figura 4.21. Espectros FTIR da biomassa *Egeria densa in natura* antes (—) e após a bioacumulação bicomponente de cádmio e zinco (—).

Os números de onda dos picos vibracionais em 3411, 1646, 1429, 1384, 1238 e 1054 cm^{-1} , associados aos grupos funcionais hidroxil, carboxil, amida I e fosfato, não se alteraram, indicando que a captura dos íons metálicos ocorreu por meio de interações eletrostáticas com os sítios ativos da biomassa, confirmando que a remoção dos íons $\text{Cd}^{2+}/\text{CdCl}^+$ e Zn^{2+} ocorreu pelo mecanismo de troca iônica com íons Ca^{2+} , K^+ , Mn^{2+} e Na^+ .

Desta forma, a troca iônica com cátions presentes na superfície do bioacumulador foi identificada como sendo o principal mecanismo de bioacumulação envolvido na remoção dos íons cádmio e zinco pela macrófita *Egeria densa*.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou a bioissorção dos metais pesados cádmio e zinco utilizando a macrófita aquática *Egeria densa* inativa como bioissorvente. Foram obtidos dados experimentais cinéticos e de equilíbrio nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C. Também foram obtidos dados de bioissorção de cádmio e zinco, em sistema mono e bicomponente, utilizando o bioissorvente *in natura* e pré-tratado quimicamente. O pré-tratamento da biomassa foi conduzido com diferentes reagentes (ácidos, bases e sais) e com diferentes sistemas (fechado e aberto). Dados experimentais de curva de ruptura também foram obtidos para a bioissorção de soluções monocomponente de cádmio e zinco utilizando a biomassa *in natura* e pré-tratada quimicamente.

Pela avaliação da cinética de bioissorção verificou-se que as interações entre os metais e a biomassa são rápidas, sendo que o tempo de equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 45 e 60 minutos nos ensaios mono e bicomponente, respectivamente. A variação da temperatura do processo em 30, 40 e 50 °C influenciou na capacidade de remoção da biomassa, mas não proporcionou alterações no tempo de equilíbrio. O modelo de Weber-Morris ajustou-se aos dados cinéticos da bioissorção mono e bicomponente de cádmio e zinco e indicou que houve a presença de três etapas difusionais, podendo ser a difusão intrapartícula, a etapa controladora do processo.

O modelo de isoterma de Langmuir ajustou-se aos dados experimentais de equilíbrio nas temperaturas investigadas, e na temperatura de 30 °C foram encontrados os maiores valores da capacidade máxima de bioissorção, sendo 1,05 e 1,17 mequiv g⁻¹ para cádmio e zinco, respectivamente.

A avaliação dos parâmetros termodinâmicos de bioissorção indicou que o processo é espontâneo, exotérmico e reversível. Pelos valores de entalpia de bioissorção, as forças atrativas envolvidas na remoção dos íons metálicos foram classificadas como quimissorção.

Pela avaliação dos princípios de conservação massa, de conservação da eletroneutralidade e da estrutura orgânica do bioissorvente pelos espectros FTIR, demonstrou-se que a remoção, em sistema mono e bicomponente, dos íons

cádmio e zinco utilizando a macrófita *Egeria densa in natura* ocorreu pelo mecanismo de troca iônica com os cátions Ca^{2+} , Mn^{2+} , K^+ e Na^+ .

A variação do pH não alterou o mecanismo de retenção dos metais, com exceção da faixa de pH em que os íons metálicos precipitaram, mas influenciou na capacidade de captação dos metais pela biomassa, sendo que a taxa de remoção dos íons metálicos aumentou em pH's maiores. A regeneração da macrófita *Egeria densa* utilizando solução de cloreto de cálcio foi possível, devido ao comportamento de trocador iônico da biomassa.

Os pré-tratamentos químicos da biomassa em coluna de leito fixo com soluções de cloreto de cálcio e hidróxido de cálcio aumentaram a quantidade de metais capturados, pois a disponibilidade de cátions Ca^{2+} na superfície da biomassa aumentou e favoreceu a troca de íons. O pré-tratamento químico em sistema fechado com solução de ácido fosfórico promoveu a lixiviação de compostos orgânicos e contribuiu para maior exposição dos sítios ativos. O pré-tratamento da biomassa com ácido fosfórico seguido de cloreto de sódio aumentou a quantidade de metais capturados devido à saturação com íons sódio dos novos sítios ativos disponibilizados pelo tratamento ácido.

A biossorção de cádmio e zinco em coluna de leito fixo utilizando a biomassa pré-tratada com íons cálcio elevou a capacidade de biossorção da biomassa e reduziu a zona de transferência de massa do leito, pois a saturação dos sítios ativos com íons cálcio favoreceu o mecanismo de troca iônica. A avaliação dos resultados deram indícios que a etapa controladora do processo foi a difusão intrapartícula.

Os resultados deste trabalho mostraram que, na remoção de cádmio e zinco, a macrófita *Egeria densa* comportou-se como um trocador iônico, independente da biomassa ser utilizada *in natura* ou pré-tratada quimicamente, da solução ser mono ou bicomponente e do processo ser conduzido em sistema fechado ou em coluna de leito fixo, pois a captura de íons cádmio e zinco pela macrófita *Egeria densa* ocorreu pelo mecanismo de troca iônica nos grupos funcionais hidroxil, carboxil, amida e fosfato.

SUGESTÕES

São sugestões para trabalhos futuros relacionados a este estudo:

- Avaliar parâmetros cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos da bioissorção dos metais pesados utilizando a biomassa pré-tratada quimicamente;
- Avaliar a dinâmica de bioissorção em coluna de leito fixo utilizando a biomassa pré-tratada quimicamente, por meio da variação da concentração inicial dos íons metálicos, em sistema mono e bicomponente;
- Avaliar modelos matemáticos de transferência de massa baseando-se nos resultados obtidos no trabalho;
- Avaliar ciclos de bioissorção/regeneração utilizando inicialmente a biomassa pré-tratada quimicamente;
- Avaliar o mecanismo de bioissorção de outras espécies metálicas em sistema mono e multicomponente, em diferentes concentrações iniciais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBAS, S.H., ISMAIL, I.M., MOSTAFA, T.M., SULAYMON, A.H. **Biosorption of heavy metals: A Review**. *Journal of Chemical Science and Technology*, v. 3, p. 74–102, 2014.
- ABDOLALI, A., GUO, W.S., NGO, H.H., CHEN, S.S., NGUYEN, N.C., TUNG, K.L. **Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review**. *Bioresource Technology*, v. xxx, p. xxx–xxx, 2014.
- ACHEAMPONG, M.A., PAKSHIRAJAN, K., ANNACHHATRE, A.P., LENS, P.N.L. **Removal of Cu(II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, p. 841–848, 2013.
- AHALYA, N., RAMACHANDRA, T.V., KANAMADI, R.D. **Review – Biosorption of heavy metals**. *Research Journal Of Chemistry And Environment*, v.7, n. 4, p. 71–79, 2003.
- AHMAD, A.A., HAMEED, B.H. **Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste**. *Journal Hazardous of Materials*, v. 175, p. 298–303, 2010.
- AHULWALIA, S.S., GOYAL, D. **Review: Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater**. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2243–2257, 2007.
- AKPOR, O.B., OHIOBOR, G.O., OLAOLU, T.D. **Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation**. *Advances in Bioscience and Bioengineering*, v. 2, p. 37–43, 2014.
- AKPOR, O.B., MUCHIE, M. **Review – Remediation of heavy metals in drinking water and wastewater treatment systems: Process and applications**. *International Journal of the Physical Sciences*, v. 5, p. 1807–1817, 2010.
- 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, p. 860–868, 2006.
- ALOMÁ, I., MARTÍN-LARA, M.A., RODRÍGUEZ, I.L., BLÁZQUEZ, G., CALERO, M. **Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse**. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 43, p. 275–281, 2012.
- AL-RASHDI, B., SOMERFIELD, C., HILAL, N. **Heavy metals removal using adsorption and nanofiltration techniques**. *Separation & Purification Reviews*, v. 40, p. 209–259, 2011.
- ANASTOPOULOS, I., KYZAS, G.Z. **Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae**. *Journal of Molecular Liquids*, v. 209, p. 77–86, 2015.

- ARIEF, V.O., TRILESTARI, K., SUNARSO, J., INDRASWATI, N., ISMADJI, S. **Review – Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: Characterization, biosorption parameters and mechanism studies.** *Clean – Soil, Air, Water*, v. 36, p. 937–962, 2008.
- ATKINS, P., PAULA, J. **Físico-química.** 7ª Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, p. 176–182, 2004.
- ATKINSON, B.W., BUX, F., KASAN, H.C. **Considerations for application of biosorption technology to remediate meta-contaminated industrial effluents.** *Water SA*, v. 24, n. 2, p. 129–136, 1998.
- BAES, C.F.J., MESMER, R.E. **The hydrolysis of cations**, Ed. Krieger Publishing Company, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York, pp. 489, 1976.
- BARAKAT, M.A. **Review – New trends in removing heavy metals from industrial wastewater.** *Arabian Journal of Chemistry*, v. 4, p. 361–377, 2011.
- BHATTI, H.N., KHALID, R., HANIF, M.A. **Dynamic biosorption of Zn(II) and Cu(II) using pretreated Rosa gruss an teplitz (red rose) distillation sludge.** *Chemical Engineering Journal*, v. 148, p. 434–443, 2009.
- BINI, L.M., THOMAZ, S.M., MURPHY, K.J., CAMARGO, A.F.M. **Aquatic macrophyte distribution in relation water and sediment conditions in the Itaipu Reservoir, Brazil.** *Hydrobiologia*, v. 415, p.147–154, 1999.
- 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, p. 227–238, 2005.
- BORROK, D.M., FEIN, J.B. **The impact of ionic strength on the adsorption of protons, Pb, Cd, and Sr onto the surfaces of Gram negative bacteria: testing non-electrostatic, diffuse, and triple-layer models.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 286, p. 110–126, 2005.
- BOSCHI, C., MALDONADO, H., LY, M., GUIBAL, E. **Cd(II) biosorption using *Lessonia kelps*.** *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 357, n. 2, 487–496.
- BILAL, M., SHAH, J.A., ASHFAQ, T., GARDAZI, S.M.H., TAHIR, A.A., PERVEZ, A., HAROON, H., MAHMOOD, Q. **Waste biomass adsorbents for copper removal from industrialwastewater—A review.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 263, p. 322–333, 2013.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.** Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 16 Mai. 2011.
- BUNLUESIN, S., KRUATRACHUE, M., POKETHITIYOOK, P., UPATHAM, S., LANZA, G.R. **Batch and continuous packed column studies of cadmium biosorption by *Hydrilla verticillata* biomass.** *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 103, n. 6, p. 509–513, 2007.
- CARMONA, M.E.R., SILVA, M.A.P., LEITE, S.G.F., ECHEVERRI, O.H.V., OCAMPO-LÓPEZ, C. **Packed bed redistribution system for Cr(III) and**

- Cr(VI) biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 43, p. 428–432, 2012.
- CARVALHO, M.L., LACERDA, L.D., GOMES, M.P. **Trace elements in human cancerous and healthy tissues: A comparative study by EDXRF, TXRF synchrotron radiation and PIXE.** *Spectrochimica Acta Part B*, v. 62, p. 1004–1011, 2007.
- CASTRO, W.A.C. **Decomposição aeróbia e anaeróbia *in vitro* de *Egeria densa* Planch. e *Hydrilla verticillata* (L.f.) Royle de reservatórios tropicais.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2011.
- CAZÓN, J.P., BERNARDELLI, C., VIEIRA, M., DONATI, E., GUIBAL, E. **Zinc and cadmium biosorption by untreated and calcium-treated *Macrocyctis pyrifera* in a batch system.** *Bioresource Technology*, v. 116, p. 195–203, 2012.
- CHASE, H.A. **Prediction of the performance of preparative affinity chromatography.** *Journal of Chromatography*, v. 297, p. 179–202, 1984.
- 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.
- CHOJNACKA, K. **Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications - Review article.** *Environment International*, v. 36, p. 299–307, 2010.
- COOK, C.D.K., URMI-KÖNIG, K. **A revision of the genus *Egeria* (Hydrocharitaceae).** *Aquatic Botany*, v. 19, p. 73–96, 1984.
- COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment.** Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.
- CHONG, K.H., VOLESKY, B. **Description of two-metal biosorption equilibria by Langmuir-Type models.** *Biotechnology and Bioengineering*, v. 47, p. 451–460, 1995.
- COSSICH, E.S., TAVARES, C.R.G., RAVAGNANI, T.M.K. **Biosorption of chromim(III) by *Sargassum* sp. biomass.** *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 5, n. 2, p. 133–140, 2002.
- CRINI, G., BADOT., P.M. **Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature.** *Progress in Polymer Science*, v. 33, p. 399–447, 2008.
- CRIST, D.R., CRIST, R.H., MARTIN, J.R., WATSON, J.R. **Ion exchange system in proton-metal reactions with algal cell walls.** *FEMS Microbiology Reviews*, v. 14, p. 309–314, 1994.
- CRUZ, C.C.V., DA COSTA, A.C.A., HENRIQUES, C.A. E LUNA, A.S. **Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass.** *Bioresource Technology*, v. 91, n. 3, p. 249–257, 2004.

- DARNALL, D.W., GREENE, B., HENZL, M.T., HOSEA, J.M., McPHERSON, R.A., SNEDDON, J., ALEXANDER, M.D. **Selective recovery of gold and other metal ions from an algal biomass.** *Environmental Science Technology*, v. 20, p. 206–208, 1988.
- DAS, N., VIMALA, R., KARTHIKA, P. **Biosorption of heavy metals – An overview.** *Indian Journal of Biotechnology*, v. 7, p. 159–169, 2008.
- DAS, N. **Recovery of precious metals through biosorption — A review.** *Hydrometallurgy*, v. 103, p. 180–189, 2010.
- DAUGHNEY, C.J., FEIN, J.B. **The effect of ionic strength on the adsorption of H^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Cu^{2+} by *Bacillus subtilis* and *Bacillus licheniformis*: A surface complexation model.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 198, p. 53–77, 1998.
- DAVIS, T.A., VOLESKY, B., VIEIRA, R.H.S.F. **Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals.** *Water Research*, v. 34, n. 17, p. 4270–4278, 2000.
- DEMIRBAS, A. **Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, p. 220–229, 2008.
- DENG, L., ZHU, X., WANG, X., SU, Y., SU, H. **Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by green alga *Cladophora fascicularis*.** *Biodegradation*, v. 18, p. 393–402, 2007.
- DINIZ, V., VOLESKY, B. **Desorption of lanthanum, europium and ytterbium from *Sargassum*.** *Separation and Purification Technology*, v. 50, p. 71–76, 2006.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., MÓDENES, A.N., COSTA JR., I.L., PALÁCIO, S.M., SZYMANSKI, N., TRIGUEROS, D.E.G., KROUMOV, A.D., SILVA, E.A. **Kinetics of Lead Bioaccumulation from a Hydroponic Medium by Aquatic Macrophytes *Pistia stratiotes*.** *Water Air Soil Pollut*, v. 203, p. 29–37, 2009a.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., MÓDENES, A.N., THOMÉ, L.P., PALÁCIO, S.M., TRIGUEROS, D.E.G., OLIVEIRA, A.P., SZYMANSKI, N. **Study of the bioaccumulation kinetic of lead by living aquatic macrophyte *Salvinia auriculata*.** *Chemical Engineering Journal*, v. 150, p. 316–322, 2009b.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., RIZZUTTO, M.A., ADDED, N., TABACNIKS, M.H., MÓDENES, A.N., PALÁCIO, S.M., SILVA, E.A., ROSSI, F.L., MARTIN, N., SZYMANSKI, N. **PIXE analysis of chromium phytoaccumulation by the aquatic macrophytes *Eicchornia crassipes*.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 267, p. 1153–1157, 2009c.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., MÓDENES, A.N., CAMERA, A.S., STUTZ, G., TIRAO, G., PALÁCIO, S.M., KROUMOV, A.D., OLIVEIRA, A.P., ALFLEN, V.L. **Application of high resolution X-ray emission spectroscopy on the study of Cr ion adsorption by activated carbon.** *Applied Radiation and Isotopes*, v. 68, p. 2208–2213, 2010a.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., MÓDENES, A.N., PALÁCIO, S.M., SZYMANSKI, N., WELTER, R.A., RIZZUTTO, M.A., BORBA, C.E., KROUMOV, A.D. **Evaluation of trace element levels in muscles, liver and gonad of fish**

- species from São Francisco River of the Paraná Brazilian state by using SR-TXRF technique.** *Applied Radiation and Isotopes*, v. 68, p. 2202–2207, 2010b.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., MÓDENES, A.N., SANTOS, G.H.F., BORBA, C.E., RIZZUTTO, M.A., RAVAGNANI, M.A.S.S. **Thin and thick target PIXE analyses to assess the mechanism of Cu²⁺ removal by Egeria densa.** *Applied Radiation and Isotopes*, v. 82, p. 1–6, 2013.
- FAROOQ, U., KOZINSKI, J.A., KHAN, M.A., ATHAR, M. **Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature.** *Bioresource Technology*, v. 101, p. 5043–5053, 2010.
- FEBRIANTO, J., KOSASIH, A.N., SUNARSO, J., JU, Y.-H., INDRASWATI, N., ISMADJI, S.I. **Review - Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 616–645, 2009.
- FENG, D., ALDRICH, C. **Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*.** *Hydrometallurgy*, v. 73, n. 1–2, p. 1–10, 2004.
- FERRAZ, A.I., TAVARES, T., TEIXEIRA, J.A. **Cr(III) removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae*.** *Chemical Engineering Journal*, v. 105, n. 1–2, p. 11–20, 2004.
- FIGUEIRA, M.M., VOLESKY, B., AZARIAN, K., CIMINELLI, V.S.T. **Biosorption column performance with a metal mixture.** *Environmental Science Technology*, v. 34, p. 4320–4326, 2000.
- FIORENTIN, L.D., TRIGUEROS, D.E.G., MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., PEREIRA, N.C., BARROS, S.T.D., SANTOS, O.A.A. **Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling.** *Chemical Engineering Journal*, v. 163, p. 68–77, 2010.
- FOMINA, M., GADD, G.M. **Biosorption: current perspectives on concept, definition and application.** *Bioresource Technology*, v. xxx, p. xxx–xxx, 2014.
- FOUREST, E., VOLESKY, B. **Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metals biosorption by dry biomass of *Sargassum fluitans*.** *Environmental Science and Technology*, v. 30, p. 277–282, 1996.
- FRANÇA, F.P., TAVARES, A.P.M. E DA COSTA, A.C.A. **Calcium interference with continuous biosorption of zinc by *Sargassum sp.* (Phaeophyceae) in tubular laboratory reactors.** *Bioresource Technology*, v. 83, n. 2, p. 159–163, 2002.
- FU, F., WANG, Q. **Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review.** *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 407–418, 2011.
- GEANKOPLIS, C.J. **Transport processes and Unit Operations: Cap. 12,** 3^a edição, 1993.

- GUIBAUD, G., TIXIER, N., BOUJU, A., BAUDU, M. **Relation between extracellular polymers composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb.** *Chemosphere*, v. 52, p. 1701–1710, 2003.
- GULER, U.A., SARIOGLU, M. **Single and binary biosorption of Cu(II), Ni(II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra* sp.: Equilibrium and kinetic modeling.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, p. 369–377, 2013.
- HALNOR, S. **Removal of heavy metals from wastewater: A review.** *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management*, v. 4, p. 19–22, 2015.
- HATZIKIOSEYIAN, A., TSEZOS, M., MAVITUNA, F. **Application of simplified rapid equilibrium models in simulating experimental breakthrough curves from fixed bed biosorption reactors,** *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 395–406, 2001.
- HE, J., CHEN, J.P. **A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools.** *Bioresource Technology*, v. xxx, p. xxx–xxx, 2014.
- HUA, M., ZHANG, S., PAN, B., ZHANG, W., LV, L., ZHANG, Q. **Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 211–212, p. 317–331, 2012.
- ITOH, M., YUASA, M., KOBAYASHI, T. **Adsorption of metal ions on yeast cells at varied cell concentrations.** *Plant Cell Physiology*, v. 16, p. 1167–1169, 1975.
- JAVANBAKHT, V., ALAVI, S.A., ZILOUEI, H. **Mechanisms of heavy metal removal using microorganisms as biosorbent.** *Water Science & Technology*, v. 69, p. 1775–1787, 2014.
- KACZMARSKI, K., MAZZOTTI M., GIUSEPPE, S., MORBIDELLI M. **Modeling fixed – bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements.** *Computers Chemistry Engineering*, v. 21, n. 6, p. 641–660, 1997.
- KAEWSARN, P. **Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae *Padina* sp.** *Chemosphere*, v. 47, n. 10, p. 1081–1085, 2002.
- KALAIVANI, S.S., VIDHYADEVI, T., MURUGESAN, A., THIRUVENGADARAVI, K.V., ANURADHA, D., SIVANESAN, S., RAVIKUMA, L. **The use of new modified poly(acrylamine) chelating resin with pendent benzothiazole groups containing donor atoms in the removal of heavy metal ions from aqueous solution.** *Water Resources and Industry*, v. 5, p. 21–35, 2014.
- KAPOOR, A., VIRARAGHAVAN, T. **Fungal biosorption - an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review.** *Bioresource Technology*, v. 53, p. 195–206, 1995.
- KARTHIKEYAN, S., BALASUBRAMANIAN, R., IYER, C.S.P. **Evaluation of the marine algae *Ulva fasciata* and *Sargassum* sp. for the biosorption of**

- Cu(II) from aqueous solutions.** *Bioresource Technology*, v. 98, n. 2, p. 452–455, 2007.
- KESKINKAN, O., GOKSU, M.Z.L., YUCEER, A., BASIBUYUK, M., FORSTER, C.F. **Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*).** *Process Biochemistry*, v. 39, p. 179–183, 2003.
- KESKINKAN, O., GOKSU, M.Z.L., BASIBUYUK, M., FORSTER, C.F. **Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*).** *Bioresource Technology*, v. 92, p. 197–200, 2004.
- KHANI, M.H., KESHTKAR, A.R., GHANNADI, M., PAHLAVANZADEH, H. **Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of the biosorption of uranium onto *Cystoseria indica* algae.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 612–618, 2008.
- KIM, S.-K. **Springer Handbook of Marine Biotechnology.** Editora Springer, pp. 1512, 2015.
- KISSMANN, K.G. **Plantas infestantes e nocivas - Tomo I,** São Paulo: BASF Brasileira S.A., pp. 608, 1991.
- KLEINÜBING, S.J., GUIBAL, E., SILVA, E.A., SILVA, M.G.C. **Copper and nickel competitive biosorption simulation from single and binary systems by *Sargassum filipendula*,** *Chemical Engineering Journal*, v. 184, p. 16–22, 2012.
- KOBAYASHI, T., WU, Y.-P., LU, Z.-J., XU, K.-Q. **Characterization of anaerobic degradability and kinetics of harvested submerged aquatic weeds used for nutrient phytoremediation.** *Energies*, v. 8, p. 304–318, 2015.
- KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B. **Advances in the biosorption of heavy metals.** *Trends in biotechnology*, v. 16, p. 291–300, 1998.
- 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.
- KUMAR, D., GAUR, J.P. **Metal biosorption by two cyanobacterial mats in relation to pH, biomass concentration, pretreatment and reuse.** *Bioresource Technology*, v. 102, p. 2529–2535, 2011.
- KURNIAWAN, T.A., CHAN, G.Y.S., LO, W.-H., BABEL, S. **Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals.** *Chemical Engineering Journal*, v. 118, p. 83–98, 2006.
- KUYUCAK, N., VOLESKY, B. **Desorption of cobalt-laden algal biosorbent.** *Biotechnology and Bioengineering*, v. 33, n. 7, p. 815–22, 1989a.
- KUYUCAK, N., VOLESKY, B. **Accumulation of cobalt by marine alga.** *Biotechnology and Bioengineering*, v. 33, n. 7, p. 809–814, 1989b.
- LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

- LESMANA, S.O., FEBRIANA, N., SOETAREDJO, F.E., SUNARSO, J., ISMADJI, S. **Review – Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater.** *Biochemical Engineering Journal*, v. 44, p. 19–41, 2009.
- LEUSCH, A., HOLAN, Z.R., VOLESKY, B. **Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae.** *Journal of Chemical and Technology Biotechnology*, v. 62, p. 279–288, 1995.
- LIMCHAROENSUK, T., SOOKSAWAT, N., SUMARNROTE, A., AWUTPET, T., KRUATRACHUE, M., POKETHITIYOOK, P., AUESUKAREE, C. **Bioaccumulation and biosorption of Cd²⁺ and Zn²⁺ by bacteria isolated from a zinc mine in Thailand.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 122, p. 322–330, 2015.
- LODEIRO, P., BARRIADA, J.L., HERRERO, R., SASTRE DE VICENTE, M.E. **The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: Kinetic and equilibrium studies.** *Environmental Pollution*, v. 142, p. 264–273, 2006.
- MA, J., JIA, Y., JING, Y., YAO, Y., SUN, J. **Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption by cobalt-hectorite composite.** *Dyes and Pigments*, v. 93, p. 1441–1446, 2012.
- MAHAMADI, C., NHARINGO, T. **Competitive adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ ions onto *Eichhornia crassipes* in binary and ternary systems.** *Bioresource Technology*, v. 101, p. 859–864, 2010.
- MALAMIS, S., KATSOU, E. **A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 252–253, p. 428–461, 2013.
- MAMERI, N., BOUDRIES, N., ADDOUR, L., BELHOCINE, D., LOUNICI, H., GRIB, H., PAUSS, A. **batch zinc biosorption by a bacterial nonliving *Streptomyces rimosus* biomass.** *Water Research*, v. 33, n. 6, p. 1347–1354, 1999.
- MATA, Y.N., BLÁZQUEZ, M.L., BALLESTER, A., GONZÁLEZ, F., MUÑOZ, J.A. **Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics.** *Chemical Engineering Journal*, v. 150, p. 289–301, 2009.
- MARTINS, R.J.E., PARDO, R., BOAVENTURA, R.A.R. **Cadmium(II) and zinc(II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness.** *Water Research*, v. 38, p. 693–699, 2004.
- MARTINS, B.L., CRUZ, C.C.V., LUNA, A.S., HENRIQUES, C.A. **Sorption and desorption of Pb²⁺ ions by dead *Sargassum sp.* biomass.** *Biochemical Engineering Journal*, v. 27, n. 3, p. 310–314, 2006.
- MATHEICKAL, J.T., YU, Q., WOODBURN, G.M. **Biosorption of cadmium(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*.** *Water Research*, v. 33, n. 2, p. 335–342, 1999.

- MAYERS, L.T., BEVERIDGE, T. J. **The sorption of metals to *Bacillus subtilis* walls from dilute solutions and simulated Hamilton harbour (Lake Ontario) water.** *Canadian Journal of Microbiology*, v. 35, p. 764–770, 1989.
- McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering.** 5^a Edition, New York: McGraw-Hill International Editions, pp. 1130, 1993.
- MEHTA, S.K., GAUR, J.P. **Characterization and optimization of Ni and Cu sorption from aqueous solution by *Chlorella vulgaris*.** *Ecological Engineering*, v. 18, p. 1–13, 2001.
- MEHTA, S.K., GAUR, J.P. **Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects.** *Critical Reviews in Biotechnology*, v. 25, p. 113–152, 2005.
- MEITEI, M.D., PRASAD, M.N.V. **Lead (II) and cadmium (II) biosorption on *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleiden biomass.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, p. 200–207, 2013.
- MISTRY, B.D. **A handbook of spectroscopic data chemistry.** Oxford Book Company, pp. 242, 2009.
- MÓDENES, A.N., PIETROBELLI, J.M.T.A., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R. **Cadmium biosorption by non-living aquatic macrophytes *Egeria densa*.** *Water Science & Technology*, v. 60, n. 2, p. 293–300, 2009.
- 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, 2011a.
- MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., BORBA, C.E., TRIGUEROS, D.E.G., LAVARDA, F.L., ABUGDERAH, M.M., KROUMOV, A.D. **Adsorption of Zn(II) and Cd(II) ions in batch system by using the *Eichhornia crassipes*.** *Water Science & Technology*, v. 64. n. 9, p. 1857–1863, 2011b.
- MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., TRIGUEROS, D.E.G., PIETROBELLI, J.M.T.A., LAVARDA, F.L., RAVAGNANI, M.A.S.S., BERGAMASCO, R. **Binary Adsorption of a Zn(II)-Cu(II) Mixture onto *Egeria densa* and *Eichhornia crassipes*: Kinetic and Equilibrium Data Modeling by PSO.** *Separation Science and Technology*, v. 47, p. 875–885, 2012.
- MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., SANTOS, G.H.F., BORBA, C.E., RIZZUTTO, M.A. **Assessment of metal sorption mechanisms by aquatic macrophytes using PIXE analysis.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 261, p. 148–154, 2013.
- MOON, S.-H., PARK, C.-S., KIM, Y.-J., PARK, Y.-I. **Biosorption isotherms of Pb (II) and Zn (II) on Pestan, an extracellular polysaccharide, of *Pestalotiopsis* sp. KCTC 8637P.** *Process Biochemistry*, v. 41, p. 312–316, 2006.

- MOVASAGHI, Z., REHMAN, S., REHMAN, I. **Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues.** *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 43, p. 134–179, 2008.
- MURALEEDHARAN, T.R., IYENGAR, L., VENKOBACHAR, C. **Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery,** *Current Science*, v.61, n.6, p.379–385, 1991.
- MUZZARELLI, R.A.A., TANFANI, F., SCARPINI, G. **Chelating, film-forming, and coagulating ability of the chitosan-glucan complex from *Aspergillus niger* industrial wastes.** *Biotechnology and Bioengineering*, v. 22, p. 885–896, 1980.
- NAJA, G.M., MURPHY, V., VOLESKY, B. **Biosorption, Metals.** In: *Encyclopedia of Industrial Biotechnology*, Ed. Wiley Interscience, New York, p. 1–47, 2010.
- O'CONNELL, D.W., BIRKINSHAW, C., O'DWYER, T.F. **Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review.** *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6709–6724, 2008.
- OLIVEIRA, N.M.B., SAMPAIO, E.V.S.B., PEREIRA, S.M.B., MOURA JR, A.M. **Capacidade de regeneração de *Egeria densa* nos reservatórios de Paulo Afonso, BA.** *Planta Daninha*, v. 23, n. 2, p. 363–369, 2005.
- OLIVEIRA, R.C., JOUANNIN, C., GUIBAL, E., GARCIA Jr, O. **Samarium(III) and praseodymium(III) biosorption on *Sargassum* sp.: batch study.** *Process Biochemistry*, v. 46, 736–744, 2011.
- PAGNANELLI, F., ESPOSITO, A., TORO, L., VEGLI, F. **Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model.** *Water Research*, v. 37, p. 627–633, 2003.
- PANDA, G.C., DAS, S.K., GUHA, A.K. **Biosorption of cadmium and nickel by functionalized husk of *Lathyrus sativu*.** *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 62, p.173–179, 2008.
- PAVASANT, P., APIRATIKUL, R., SUNGKHUM, V., SUTHIPARINYANONT, P., WATTANACHIRA, S., MARHABA, T.F. **Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*.** *Bioresource Technology*, v. 97, p. 2321–2329, 2006.
- PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S. **Introduction to spectroscopy.** 3ª edição, 2001.
- PIETROBELLI, J.M.T.A., MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., FAGUNDES-KLEN, M.R., KROUMOV, A. **Removal of copper ions by non-living aquatic macrophytes *Egeria densa*.** *Bioautomation*, v. 12, p. 21–32, 2009a.
- 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, 2009b.

- PIETROBELLI, J.M.T.A. **Remoção dos íons cádmio, cobre e zinco utilizando amacrófita *Egeria densa***. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2012.
- PUMPEL, T., SCHINNER, F. **Metal biosorption: a structured data space**. *Research Microbiology*, v. 148, n. 6, p.514–515, 1997.
- RAIZE, O., ARGAMAN, Y., YANNAI, S. **Mechanisms of biosorption of different heavy metals by brown marine macralgae**. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 87, n. 4, p. 451–458, 2004.
- RAMALHO, R. S. **Introduction to Wastewater Treatment Processes**. 2.ed. San Diego: Academic Press, 1983.
- RAMELOW, G.J., FRALICK, D., ZHAO, Y. **Factors affecting the uptake of aqueous metal ions by dried seaweed biomass**. *Microbios*, v. 72, p. 81–93, 1992.
- RANGABHASHIYAM, S., ANU, N., NANDAGOPAL, M.S.G., SELVARAJU, N. **Review – Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural by products**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. xxx, p. xxx–xxx, 2014.
- REDDAD Z., GERENTE C., ANDRES Y., LECLOIREC P. **Adsorption of several metal ions onto a low cost biosorbent. Kinetic and equilibrium studies**. *Environmental Science & Technology*, v. 36, p. 2067–2073, 2002.
- REDDY, D.H.K., SESHIAIAH K., REDDY, A.V.R., LEE, S.M. **Optimization of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) biosorption by chemically modified Moringa oleifera leaves powder**. *Carbohydrate Polymers*, v. 88, p. 1077–1086, 2012.
- RODELLA, R.A., COSTA, N.V., COSTA, L.D.N.C., MARTINS, D. **Diferenciação entre *Egeria densa* e *Egeria najas* pelos caracteres anatômicos foliares**. *Planta Daninha*, v. 24, n. 2, p. 211–220, 2006.
- 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.
- SAG, Y., KUTSAL, T. **Fully competitive biosorption of chromium(vi) and iron(iii) ions from binary metal mixtures by *R. arrhizus*: Use of the competitive langmuir model**. *Process Biochemistry*, v. 31, n. 6, p. 573–585, 1996.
- SAG, Y., KUTSAL, T. **Determination of the biosorption heats of heavy metal ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus***. *Biochemical Engineering Journal*, v. 6, p. 145–151, 2000.
- SAHA, P.D., CHOWDHURY, S., MONDAL, M., SINHA, K. **Biosorption of Direct Red 28 (Congo Red) from Aqueous Solutions by Eggshells: Batch and Column Studies**. *Separatoin Science and ttechnology*, p. 47, p. 112–123, 2012.
- SAHIN, I., KESKIN, S.Y., KESKIN, C.S. **Biosorption of cadmium, manganese, nickel, lead, and zinc ions by *Aspergillus tamarrii***. *Desalination and Water Treatment*, v. 51, n. 4524–4529, 2013.

- SANDAU, E., SANDAU, P., PULZ, O., ZIMMERMANN, M., **Heavy metal sorption by marine algae and algal by-products.** *Acta Biotechnology*, v. 16, p.103–119, 1996.
- SANHUEZA, J.T. **Métodos de remoção de cromo de águas residuais.** Disponível em: <<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capitulov.pdf>> Acesso em: Acesso em: 02 jan. 2016;
- SANTHI, T., MANONMANI, S., MITHA, T. **Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbono prepared from epicarp of *Ricinus communis* by adsorption.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, p. 178–186, 2010.
- 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.
- SARI, A., ULUOZLÜ, O.D., TÜZEN, M. **Equilibrium, thermodynamic and kinetic investigations on biosorption of arsenic from aqueous solution by algae (*Maugeotia genuflexa*) biomass.** *Chemical Engineering Journal*, v. 167, p. 155–161, 2011.
- SAYGIDEGER, S., GULNAZ, O., ISTIFLI, E.S., YUCEL, N. **Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by *Lemna minor* L.: Effect of physicochemical environment.** *Journal of Hazardous Materials B*, v. 126, p. 96–104, 2005.
- SCHIEWER, S., VOLESKY, B. **Biosorption process for heavy metal removal.** In: Lovley, D.R. (Ed.). *Environmental microbe-metal interactions*. ASM Press, Washington, DC, pp. 329-362, 2000.
- SCHIEWER, S., WONG, M.H. **Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae.** *Chemosphere*, v. 41, p. 271–282, 2000.
- SCHMAL, M. **Chemical reaction engineering: Essentials, exercices and examples.** Editora CRC Press, Taylor & Francis Group, pp. 700, 2014.
- SCHNEIDER, I.A.H., RUBIO, J. **Sorption of heavy metal ions by the nonliving biomass of freshwater macrophytes.** *Environmental Science & Technology*, v. 33, p. 2213–2217, 1999.
- SLEJKO, F.L. **Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application.** New York: Marcel Dekker Inc., pp. 223, 1985.
- 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 mechanisms.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 275, p. 131–141, 2004.
- SHERAMETI, I., VARMA, A. **Soil Heavy Metals.** *Springer Science & Business Media*, pp. 492, 2010.
- SILVA, C. **Metais pesados em peixes (*Micropogonias furnieri* e *Cynoscion acoupa*) e ostras (*Crassostrea brasiliana*) oriundos da baía de**

- Sepetiba, Rio de Janeiro, Brasil.** *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Fluminense, 2009.
- SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F.X., KIEMLE, D.J. **Spectrometric identification of organic compounds.** 7^a ed., State University of New York, John Wiley and Sons, 1994.
- SMIDT, E., MEISSL, K. **The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management.** *Waste Management*, v. 27, p. 268–276, 2007.
- SOUTHICHAK, B., NAKANO, K., NOMURA, M., CHIBA, N., NISHIMURA, O. **Phragmites australis: A novel biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution.** *Water Research*, v. 40, p. 2295–2302, 2006.
- SPOSITO, G. **The surface chemistry of soils.** New York: Oxford University Press, pp. 234, 1984.
- STIRK, W.A., STADEN, J. **Desorption of cadmium and the reuse of brown seaweed derived products as biosorbents.** *Botanica Marina*, v. 45, p. 9–16, 2002.
- 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.
- SUHASINI, I.P., SRIRAM, G., ASOLEKAR, S.R., SURESHKUMAR, G.K. **Biosorptive removal and recovery of cobalt from aqueous systems.** *Process Biochemistry*, v. 34, p. 239–247, 1999.
- TAGER, A. **Physical Chemistry of Polymers.** Editora Mir Publishers, 2^a edição, pp. 653, 1978.
- TAN, G., HONGYAN, Y., YONG, L., DAN, X. **Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, p. 740–745, 2010.
- TASAR, S., KAYA, F., ÖZER, A. **Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, p. 1018–1026, 2014.
- THEODORE, M.K., THEODORE, L. **Introduction to environmental management.** Editora CRC Press, Taylor & Francis Group, pp. 572, 2009.
- TOBIN, J.M., COOPER, D.G., NEUFELD, R.J. **Uptake of metal ions by Rhizopus arrhizus biomass.** *Applied and Environmental Microbiology*, v. 47, n. 4, p. 821–824, 1984.
- TOBIN, J.M., WHITE, C., GADD, G.M. **Metal accumulation by fungus: applications in environmental biotechnology.** *Journal of Industrial Microbiology*, v. 13, p. 126–130, 1994.
- TOWLER, G., SINNOTT, R.K. **Chemical engineering design: Principles, practice and economics of plant and process design.** 2nd Edition, Editora Butterworth-Heinemann, pp. 1320, 2012.

- TREYBAL, R. **Mass- transfer operations**. McGraw-Hill, 3ª edição, 1980.
- TSEZOS, M., VOLESKY, B. **Biosorption of uranium and thorium**. *Biotechnology and Bioengineering*, v. XXIII, p. 584–604, 1981.
- TUNDISI, J.G. **Ciclo hidrológico e gerenciamento integrado**. *Revista Ciência e Cultura*, São Paulo, v. 55, n. 4, p. 31–33, 2003.
- VÁSQUEZ, 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.
- VEGLIO, F., BEOLCHINI, F. **Removal of metals by biosorption: a review**. *Hydrometallurgy*, v. 44, p. 301–316, 1997.
- VERMA, A., SHALU, SINGH, A., BISHNOI, N.R., GUPTA, A. **Biosorption of Cu(II) using free and immobilized biomass of *Penicillium citrinum***. *Ecological Engineering*, v. 61, p. 486–490, 2013.
- VIEIRA, R.H.S.F, VOLESKY, B. **Review - Biosorption: a solution to pollution?** *International Microbiology*, v. 3, p. 17–24, 2000.
- VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELU, K., VELAN, M.. **Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column**. *Chemosphere*, v. 60, p. 419–426, 2005.
- VIJAYARAGHAVAN, K., YUN, Y.S. **Bacterial biosorbents and biosorption - review**. *Biotechnology Advances*, v. 26, p. 266–291, 2008.
- VISWANATHAN, N., MEENAKSHI, S. **Role of metal ion incorporation in ion exchange resin on the selectivity of fluoride**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 920–930, 2009.
- VOLESKY, B. **Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century**. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 203–216, 2001.
- VOLESKY, B. **Sorption and Biosorption**. Montreal: BV Sorbex, Inc, pp. 316, 2003.
- VOLESKY, B. **Review – 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.
- VOLESKY, B, NAJA, G. **Biosorption technology: starting up an enterprise**. *International Journal of Technology Transfer and Commercialisation*, v. 6, p. 196–211, 2007.
- WANG, J., CHEN, C. **Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review**. *Biotechnology Advances*, v. 24, p. 427–451, 2006.
- WANG, J., CHEN, C. **Biosorbents for heavy metals removal and their future – review**. *Biotechnology Advances*, v. 27, p. 195–226, 2009.
- WANG, F., WANG, L.-J., LI, J.-S., SUN, X.-Y., ZHANG, L. **Synthesis of modified D401 chelating resin and its adsorption properties for Pb²⁺**. *Journal of Central South University of Technology*, v. 16, p. 575–580, 2009.

- WEAVER, J.E., CLEMENTS, F.E. **Plant Ecology**. Segunda Edição, New York: McGraw Hill, pp. 601, 1938.
- WEBER, W.J., MORRIS, J.C. **Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution**. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v. 89, p. 31–60, 1963.
- WESTALL, J.C. **Adsorption mechanisms in aquatic surface chemistry In: Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface**. Edited by Werner Stumm, John Wiley and Sons, New York, pp. 544, 1987.
- WHEATON, R.M., LEFEVRE, L.J. **Dow Liquid Separations: DOWEX Ion Exchange Resins — Fundamentals of Ion Exchange**, The Dow Chemical Company, 2000.
- WILLIAMS, C.J., EDYVEAN, R.G.J. **Ion exchange in nickel biosorption by seaweed materials**. *Biotechnology Progress*, v. 13, n. 4, p. 424–428, 1997.
- WITEK-KROWIAKA, A., REDDY, D.H.K. **Removal of microelemental Cr(III) and Cu(II) by using soybean meal waste – Unusual isotherms and insights of binding mechanism**. *Bioresource Technology*, v. 127, p. 350–357, 2013.
- YADLA, S.V., SRIDEVI, V., LADSHMI, M.V.V.C. **A review on adsorption of heavy metals from aqueous solution**. *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, v. 2, n. 3, p. 1585–1593, 2012.
- YANG, J., VOLESKY, B. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 66, p. 355–364, 1996.
- YARROW, M., MARIN, V.H., FINLAYSON, M., TIRONI, A., DELGADO, L.E., FISCHER, F. **Review Article – The ecology of *Egeria densa* Planchon (Liliopsida: Alismatales): A wetland ecosystem engineer?** *Revista Chilena de Historia Natural*, v. 82, p. 299–313, 2009.
- YAZICI, H., KILIC, M., SOLA, M. **Biosorption of copper(II) by *Marrubium globosum* subsp. *globosum* leaves powder: Effect of chemical pretreatment**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 151, p. 669–675, 2008.
- YE, J., YIN, H., XIE, D., PENG, H., HUANG, J., LIANG, W. **Copper biosorption and ions release by *Stenotrophomonas maltophilia* in the presence of benzo[a]pyrene**. *Chemical Engineering Journal*, v. 219, p. 1–9, 2013.
- YUVARAJA, G., KRISHNAIAH, N., SUBBAIAH, M.V., KRISHNAIAH, A. **Biosorption of Pb(II) from aqueous solution by *Solanum melongena* leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste**. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 114, p. 75–81, 2014.
- YUYING, H. **Beijing synchrotron radiation total-reflection X-ray fluorescence analysis facility and its applications on trace elements study of cells**. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 56, p. 2057–2062, 2001.
- ZABOCHNICKA-ŚWIĄTEK, M., KRZYWONOS, M. **Potentials of biosorption and Bioaccumulation Processes for Heavy Metal Removal**. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 23, p. 551–561, 2014.

APÊNDICE A

A Tabela A.1 apresenta os limites de detecção calculados para os elementos da série K nas amostras dos ensaios de remoção de cádmio e zinco.

Tabela A.1. Limites de detecção elementares da técnica SR-TXRF.

Elementos, i	LD _i para série K (mg L ⁻¹)
Ca	0,076
Fe	0,002
K	0,04
Mn	0,007
Ti	0,02
Na	0,2
Zn	0,009
Cd	0,11