

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais

**“Biossorção de Metais Pesados com a Biomassa de
Macrófitos Aquáticos”**

por

Ivo André Homrich Schneider

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais (PPGEMM) da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Porto Alegre

1995

“Biossorção de Metais Pesados com a Biomassa de Macrófitos Aquáticos”

Tese de Doutorado

**Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais -
PPGEMM / UFRGS, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de**

Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

por

**Ivo André Homrich Schneider
(Engenheiro de Minas)**

1995

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia, Área de Concentração - Metalurgia Extrativa, em 29 de junho de 1995 pelo Orientador e Banca Examinadora composta por:

Orientador: Jorge Rubio - Ph.D

Prof. do Departamento de Engenharia de Minas, UFRGS.

Prof. do PPGEMM, UFRGS.

Banca Examinadora: Adão Mautone - Doutor

Prof. do PPGEMM, UFRGS.

Haidé Fiedler - Doutora

Fundação Estadual de Proteção Ambiental - FEPAM / RS.

Ross W. Smith - Ph.D

Prof. do Departamento de Engenharia Química e Metalúrgica

Universidade de Nevada - Reno (EUA).

Sérgio de Luca - Ph.D

Prof. do Instituto de Pesquisas Hidráulicas, UFRGS.

Coordenador do PPGEMM

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer às pessoas e instituições que, na forma de orientação, auxílio, compreensão e estímulo, foram fundamentais na realização desta tese.

- Ao Professor Jorge Rubio, pela paciência e dedicação como amigo, orientador e professor universitário, em seis anos da minha formação acadêmica (mestrado e doutorado). Exemplo de um profissional que realiza seu trabalho de forma eficiente, correta, e, acima de tudo, com paixão.

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Coordenação e Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e às Indústrias Micheletto, pelo auxílio financeiro.

- Às seguintes instituições de ensino e pesquisa, que ajudaram no desenvolvimento deste trabalho através de seus professores, funcionários e infra-estrutura:

Centro de Estudos Costeiros, Limnológicos e Marinhos da UFRGS;

Departamento de Botânica da UFRGS;

Departamento de Engenharia de Minas da UFRGS;

Departamento de Engenharia Química da PUC-RS;

Departamento de Engenharia Química da Universidade de Nevada - Reno;

Faculdade de Agronomia da UFRGS;

Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFRGS;

Instituto de Física da UFRGS;

Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS;

Instituto de Química da UFRGS.

- À Prof.^a Maria Luiza de Souza e à Engenheira Solange Amaral, pela disponibilidade, troca de informações e interesse pelo trabalho.

- Às estudantes de Engenharia Química Ana Sueli Almeida, Fabiana Tessele, Gracinelis Taborda, Josiane Bordignon, Tamara Barlem e Patrícia Daudt, pela ajuda e participação no trabalho experimental.

- Sem citar nomes, a todos os colegas do Laboratório de Tecnologia Mineral, pelo companheirismo e ambiente de trabalho.

- À minha querida Estela, aos meus pais, Anita e Ivo Alberto, e aos meus sogros, Dona Vera e Cel. Hélio, pela compreensão e estímulo para a realização desta tese.

À minha esposa,

Maria Estela Almeida Prates da Silveira

e aos meus pais,

Anita Maria Homrich Schneider e

Ivo Alberto Schneider

SUMÁRIO

RESUMO.	I
ABSTRACT.	II
LISTA DE FIGURAS.	III
LISTA DE TABELAS.	VI
1. INTRODUÇÃO.	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	5
2.1. O PROBLEMA AMBIENTAL DOS METAIS PESADOS.	5
2.1.1. Efeitos na saúde humana.	5
2.1.2. Fontes industriais.	7
2.1.3. Processos de tratamento de efluentes.	9
2.2. MACRÓFITOS AQUÁTICOS.	10
2.2.1. <i>Potamogeton lucens</i> L.	11
2.2.2. <i>Salvinia</i> sp.	13
2.2.3. <i>Eichhornia crassipes</i> (Mart.) Solms.	15
2.3. BIOSSORÇÃO DE METAIS PESADOS.	18
2.3.1. Biossorção com bactérias.	19
2.3.2. Biossorção com algas.	21
2.3.3. Biossorção com fungos.	22
2.3.4. Biossorção com subprodutos agroindustriais.	23
2.3.5. Biossorção com macrófitos aquáticos.	25
2.3.6. Aspectos de engenharia.	29
2.3.6.1. Produção e/ou coleta de biomassa.	29
2.3.6.2. Imobilização da biomassa.	30
2.3.6.3. Recuperação dos metais pesados.	31
2.3.6.4. Equipamentos.	31
2.4. FUNDAMENTOS DE TROCA IÔNICA.	33
2.4.1. Materiais de troca iônica.	33
2.4.2. Grupos superficiais.	34
2.4.3. Capacidade de troca iônica.	35
2.4.4. Coeficientes de seletividade e termodinâmicos.	36

2.4.5. Isotermas de adsorção.	38
2.4.6. Cinética de troca iônica.	41
2.4.7. Colunas de percolação em operações de troca iônica.	42
2.4.8. Dimensionamento de colunas de troca iônica.	44
3. MATERIAIS E MÉTODOS.	46
3.1. COLETA E PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS SORVENTES.	46
3.2. REAGENTES, SOLUÇÕES E EFLUENTES INDUSTRIAIS.	47
3.3. ANÁLISES.	48
3.3.1. Forma e granulometria.	48
3.3.2. Massa específica “bulk” e massa específica aparente.	48
3.3.3. Retenção de água.	48
3.3.4. Área superficial.	48
3.3.5. Proteínas, óleos e graxas, carboidratos e cinzas.	49
3.3.6. Teor de P, S, Na, K, Ca, Mg, Ni, Cu, Zn, Fe e Mn em tecidos.	49
3.3.7. Hidrofobicidade.	49
3.3.8. Potencial interfacial zeta.	50
3.3.9. Espectroscopia no infravermelho.	50
3.3.10. Caráter de troca iônica.	51
3.3.11. Acidez total.	51
3.3.12. Grupos carboxila e oxidrila.	52
3.3.13. pH, tensão superficial e condutividade.	52
3.3.14. Difração de raios x.	52
3.4. EXPERIMENTOS DE SORÇÃO.	52
3.4.1. Em frascos agitados.	52
3.4.2. Em coluna de percolação de laboratório.	55
3.5. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS.	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.	58
4.1. SELEÇÃO DOS BIOSORVENTES.	58
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS BIOMATERIAIS.	60
4.2.1. Propriedades físicas.	60
4.2.2. Composição bioquímica.	62
4.2.3. Propriedades interfaciais.	63

4.2.4. Grupos superficiais.	64
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO MECANISMO DE SORÇÃO.	67
4.3.1. Propriedades de troca iônica das biomassas.	67
4.3.2. Isotermas de sorção.	72
4.3.3. Parâmetros termodinâmicos das reações de troca iônica.	76
4.3.4. Cinética do processo de sorção.	79
4.4. VARIÁVEIS QUÍMICAS NA REMOÇÃO DOS METAIS PESADOS.	82
4.4.1. Efeito do pH do meio.	82
4.4.2. Efeito da presença de outros cátions.	86
4.4.3. Efeito da concentração de tensoativos.	87
4.4.4. Efeito da presença de agentes quelantes e complexantes.	88
4.5. ESTUDOS DE SORÇÃO EM COLUNA DE PERCOLAÇÃO.	90
4.5.1. Ciclos de sorção/dessorção.	90
4.5.2. Concentração residual dos metais nos biossorventes e calcinados.	95
4.5.3. Aplicação em efluentes industriais.	97
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.	99
5.1. MECANISMO DE SORÇÃO DE METAIS PESADOS.	99
5.2. ENGENHARIA DO PROCESSO.	104
6. CONCLUSÕES.	109
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.	111
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	112
9. ANEXOS.	125

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo estudar a biomassa seca e homogeneizada de macrófitos aquáticos como um material sorvente de metais pesados (Cr(III), Ni, Cu, Zn, Cd e Pb) presentes em soluções aquosas.

Os macrófitos aquáticos foram coletados em recursos hídricos do Estado do Rio Grande do Sul, lavados, secos a 60°C, moídos, peneirados e embalados em sacos plásticos. Diversas propriedades físicas, bioquímicas, interfaciais e químicas dos bio-sorventes foram analisadas. Realizaram-se estudos de sorção em batelada com soluções sintéticas de metais pesados e, posteriormente, estudos em coluna de percolação de laboratório com soluções sintéticas e efluentes industriais de atividades de mineração e metalurgia.

A sorção dos metais pesados por macrófitos aquáticos não ocorre necessariamente por processos metabólicos da planta viva. A biomassa morta de algumas espécies acumula elevadas quantidades de metais por mecanismos físico-químicos. Dentre as espécies estudadas, o *Potamogeton lucens* é a que apresenta maior capacidade de sorção de metais pesados. As espécies *Salvinia herzogii* e *Eichhornia crassipes* também apresentam-se eficientes. A sorção dos metais ocorre por reações de troca iônica, onde o principal grupo superficial envolvido é o carboxila. O fenômeno segue o modelo de adsorção de Langmuir e os valores máximos de acumulação foram de 1,5 meq/g para o *P. lucens*, 0,9 meq/g para a *S. herzogii* e 0,7 meq/g para a *E. crassipes*. A sorção dos metais pesados é máxima em valores de pH acima de 5,0. O limite na faixa básica é dado pelo pH de precipitação dos elementos metálicos na forma de hidróxidos. A seguinte ordem de seletividade foi determinada para alguns dos cátions estudados: $\text{Cu}^{+2} > \text{H}^+ > \text{Zn}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Na}^+$. A remoção dos metais pesados pode ser eficientemente realizada em colunas de percolação com leito empacotado. Após a saturação, os metais podem ser recuperados e a biomassa regenerada por eluição com soluções ácidas (por exemplo: 0,5 a 2% HCl). A biomassa dos macrófitos aquáticos mostrou-se efetiva no tratamento de efluentes de galvanoplastia e de mineração como um estágio de polimento. Em certos casos, após vários ciclos de sorção/dessorção, os bio-sorventes regenerados e neutralizados podem ser destinados à alimentação de animais. A calcinação dos bio-sorventes saturados com metais pesados permite obter concentrados de interesse metalúrgico.

A alternativa tecnológica estudada é eficiente no tratamento final de efluentes líquidos contendo concentrações residuais de metais pesados. As principais vantagens deste processo são a alta cinética, a seletividade para a remoção de metais de transição e o baixo custo. Os resultados são discutidos em termos das propriedades superficiais dos bio-sorventes, química da solução aquosa, parâmetros termodinâmicos e cinética do processo.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the dried and homogenized biomass of aquatic macrophytes as sorbent materials for heavy metals (Cr(III), Ni, Cu, Zn, Cd and Pb) present in aqueous solutions.

The aquatic macrophytes were collected in Rio Grande do Sul - Brazil, washed, dried at 60°C, ground in a bladed mixer and stored in plastic bags. Several physical, biochemical, interfacial and chemical properties of the biosorbents were analyzed. Sorption studies were carried out by batch procedures with synthetic solutions containing heavy metals. Additionally, sorption studies in a laboratory packed bed column with synthetic solutions and real effluents from mining and metallurgical industries were performed.

The results showed that it is not necessary the macrophytes be alive to remove heavy metals from aqueous solutions. The nonliving biomass of some species binds heavy metals by physico-chemical mechanisms. From the macrophytes studied, *Potamogeton lucens* showed the highest uptake capacity. The species *Salvinia herzogii* and *Eichhornia crassipes* also present a high capacity of heavy metal accumulation. The sorption mechanism by these biomaterials was found to occur mainly by an ion exchange reaction between dissolved metal ions and the carboxylic groups present on the plant surface. Sorption followed the Langmuir adsorption isotherm and maximum metal uptake was attained at 1,5 meq/g for *P. lucens*, 0,9 meq/g for *S. herzogii* and 0,7 meq/g for *E. crassipes*. Maximum metal removal was obtained at pH higher than 5,0. The basic limit was given by the precipitation pH of the heavy metals as hydroxides. The selectivity order of sorption was determined as: $\text{Cu}^{+2} > \text{H}^+ > \text{Zn}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Na}^+$. Heavy metal removal can be efficiently carried out in packed bed columns. After sorbent saturation, metal ions can be recovered from the loaded biomass by elution with HCl solutions (for example: 0,5 a 2% HCl). Practical studies showed that this process is efficient for the treatment of electroplating and mining effluents as a polishing stage. In some cases, after several sorption/desorption cycles, the regenerated and neutralized biosorbents can be used for animal feeding. The calcination of the biosorbent loaded with heavy metals allowed to obtain a metal concentrate of metallurgical degree.

The biomaterials studied are suitable for the final treatment of liquid effluents containing residual amounts of heavy metals. The main advantages of the process are the kinetics, the selectivity for transition metals and the low cost of the biosorbents. Results are discussed in terms of the surface properties of the materials, solution chemistry, thermodynamic parameters and kinetic data.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formas biológicas de macrófitos aquáticos.	10
Figura 2 - Planta aquática submersa <i>Potamogeton lucens</i>	12
Figura 3 - Planta aquática flutuante <i>Salvinia</i> sp.	14
Figura 4 - Planta aquática flutuante <i>Eichhornia crassipes</i>	16
Figura 5 - Curvas de saturação em colunas de percolação em sistemas simples e múltiplos.	44
Figura 6 - Procedimento de preparação dos biossorventes.	46
Figura 7 - Experimentos de sorção em frascos sob agitação.	53
Figura 8 - Experimentos de sorção em coluna de percolação de laboratório.	55
Figura 9 - Potencial zeta das plantas aquáticas <i>Potamogeton lucens</i> , <i>Salvinia herzogii</i> e <i>Eichhornia crassipes</i> em função do pH.	63
Figura 10 - Espectro no infravermelho da biomassa do <i>Potamogeton lucens</i> na forma hidrogenada.	65
Figura 11 - Espectro no infravermelho da biomassa do <i>Potamogeton lucens</i> na forma não hidrogenada.	65
Figura 12 - Espectro no infravermelho da biomassa da <i>Salvinia herzogii</i> na forma hidrogenada.	66
Figura 13 - Espectro no infravermelho da biomassa da <i>Eichhornia crassipes</i> na forma hidrogenada.	66
Figura 14 - Isotermas de sorção de cromo (III), níquel, cobre, zinco, cádmio e chumbo a 25°C pela biomassa não hidrogenada da planta <i>Potamogeton lucens</i>	72
Figura 15 - Isoterma de sorção de cobre a 25°C pelo <i>Potamogeton lucens</i> linearizada pelo modelo de Langmuir.	73

Figura 16 - Isoterma de sorção de cobre a 25°C pelo <i>Potamogeton lucens</i> linearizada pelo modelo de Freundlich	73
Figura 17 - Isotermas de sorção de níquel, cobre e zinco a 25°C pela biomassa não hidrogenada da planta <i>Salvinia herzogii</i>	74
Figura 18 - Isotermas de sorção de níquel, cobre e zinco a 25°C pela biomassa não hidrogenada da planta <i>Eichhornia crassipes</i>	74
Figura 19 - Isotermas de sorção de cobre com a biomassa hidrogenada do <i>Potamogeton lucens</i> a 5°C, 25°C e 45°C em molar x móis/g.	77
Figura 20 - Isotermas de sorção de cobre com a biomassa hidrogenada do <i>P. lucens</i> a 5°C, 25°C e 45°C linearizadas pelo modelo de Langmuir	78
Figura 21 - Gráfico 1/T x ln b para a determinação da entalpia da reação.....	78
Figura 22 - Remoção de cobre em função do tempo com a biomassa da planta <i>Potamogeton lucens</i> em três diferentes granulometrias.	80
Figura 23 - Análise gráfica para determinação do $t_{1/2}$ de sorção.	80
Figura 24 - Efeito da granulometria da biomassa do <i>Potamogeton lucens</i> no valor do $t_{1/2}$	81
Figura 25 - Remoção de níquel em função do pH de equilíbrio pelos macrófitos <i>Potamogeton lucens</i> , <i>Salvinia herzogii</i> e <i>Eichhornia crassipes</i>	83
Figura 26 - Diagrama das espécies hidrolisadas de níquel em solução aquosa.	83
Figura 27 - Remoção de cobre em função do pH de equilíbrio pelos macrófitos <i>Potamogeton lucens</i> , <i>Salvinia herzogii</i> e <i>Eichhornia crassipes</i>	84
Figura 28 - Diagrama das espécies hidrolisadas de cobre em solução aquosa.	84
Figura 29 - Remoção de zinco em função do pH de equilíbrio pelos macrófitos <i>Potamogeton lucens</i> , <i>Salvinia herzogii</i> e <i>Eichhornia crassipes</i>	85
Figura 30 - Diagrama das espécies hidrolisadas de zinco em solução aquosa.	85

Figura 31 - Ciclo de sorção/dessorção de cobre com o <i>Potamogeton lucens</i> em coluna de percolação.	91
Figura 32 - Efeito do número de ciclos de sorção/dessorção na acumulação de cobre pela biomassa do <i>Potamogeton lucens</i>	91
Figura 33 - Ciclo de sorção/dessorção de cobre com a <i>Salvinia herzogii</i> em coluna de percolação.	92
Figura 34 - Efeito do número de ciclos de sorção/dessorção na acumulação de cobre pela biomassa da <i>Salvinia herzogii</i>	92
Figura 35 - Ciclo de sorção/dessorção de cobre com a <i>Eichhornia crassipes</i> em coluna de percolação.	93
Figura 36 - Efeito do número de ciclos de sorção/dessorção na acumulação de cobre pela biomassa da <i>Eichhornia crassipes</i>	93
Figura 37 - Tratamento de efluentes contendo metais pesados com a biomassa de macrófitos aquáticos em colunas de percolação.	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Evolução histórica dos processos aplicados no tratamento de efluentes contendo metais pesados no Estado do Rio Grande do Sul.	2
Tabela 2 - Produtividade de diversos tipos de plantas em locais com elevado grau de eutrofização.	11
Tabela 3 - Resultados de bio sorção obtidos com bactérias e actinomicetes.	20
Tabela 4 - Resultados de bio sorção obtidos com microalgas.	21
Tabela 5 - Resultados de bio sorção obtidos com leveduras e fungos.	23
Tabela 6 - Resultados de bio sorção obtidos com subprodutos agroindustriais.	24
Tabela 7 - Resultados de bio sorção obtidos com macrófitos aquáticos vivos.	26
Tabela 8 - Variações dos parâmetros de qualidade da água influente e efluente no sistema de tratamento com <i>Eichhornia crassipes</i> da NASA/NSTL.	27
Tabela 9 - Resinas de troca iônica catiônicas, aniônicas e quelantes.	35
Tabela 10 - Capacidade total de troca iônica de materiais naturais e resinas sintéticas.	36
Tabela 11 - Coeficientes de seletividade $K_s^{Cu/Ca}$ e $K_s^{Ni/Ca}$ para algumas resinas de troca iônica.	37
Tabela 12 - Identificação dos grupos funcionais de materiais de troca iônica de acordo com o método descrito por SIMON (1991).	51
Tabela 13 - Remoção de íons níquel pela biomassa de diversas espécies de macrófitos aquáticos.	58
Tabela 14 - Remoção de íons cobre pela biomassa de diversas espécies de macrófitos aquáticos.	58

Tabela 15 - Remoção de íons zinco pela biomassa de diversas espécies de macrófitos aquáticos.	59
Tabela 16 - Remoção de íons cobre pelas raízes e pecíolos da planta aquática <i>Eichhornia crassipes</i>	59
Tabela 17 - Remoção de íons cobre com diversos resíduos e subprodutos agroindustriais.	60
Tabela 18 - Propriedades físicas da biomassa das plantas aquáticas <i>Potamogeton lucens</i> , <i>Salvinia herzogii</i> e <i>Eichhornia crassipes</i>	61
Tabela 19 - Composição bioquímica e química da biomassa das plantas <i>Potamogeton lucens</i> , <i>Salvinia herzogii</i> e <i>Eichhornia crassipes</i> na forma não hidrogenada. .	62
Tabela 20 - Comportamento dos biomateriais em ensaios de partição líquido-líquido.	63
Tabela 21 - Comportamento de troca iônica e concentração dos grupos superficiais carboxila e oxidrila nos materiais biossorbentes e na resina IRC-50.	67
Tabela 22 - Variação do pH do meio após sorção de cobre com as biomassas na forma hidrogenada e não hidrogenada.	68
Tabela 23 - Concentração de íons metálicos liberados para o meio aquoso após a reação do <i>P. lucens</i> na forma não hidrogenada com uma solução de cobre. ...	69
Tabela 24 - Concentração de íons metálicos liberados para o meio aquoso após a reação do <i>P. lucens</i> na forma hidrogenada com uma solução de cobre.	69
Tabela 25 - Relação estequiométrica entre o número de mols de H ⁺ liberados para a solução e o número de mols de metais sorvidos pela biomassa na forma hidrogenada.	70
Tabela 26 - Capacidade de troca iônica da biomassa das plantas <i>Potamogeton lucens</i> , <i>Salvinia herzogii</i> e <i>Eichhornia crassipes</i> para diferentes cátions em pH 5,5 +/- 0,2.	71
Tabela 27 - Coeficientes de seletividade de sorção de cátions pela biomassa do <i>Potamogeton lucens</i>	71

Tabela 28 - Constantes do modelo de Langmuir obtidas de isotermas a 25°C com a biomassa não hidrogenada dos macrófitos aquáticos em pH 5,5 +/- 0,2.	75
Tabela 29 - Variação da energia livre das reações de troca iônica da biomassa do <i>Potamogeton lucens</i> em pH 5,5 +/- 0,2 a 25°C.	76
Tabela 30 - Parâmetros termodinâmicos da reação de sorção de cobre com o <i>Potamogeton lucens</i> na forma hidrogenada.	79
Tabela 31 - Valores de $t_{1/2}$ e velocidade de acumulação de cobre no $t_{1/2}$ pelo <i>Potamogeton lucens</i> em diferentes granulometrias e pela resina IRC-50.	81
Tabela 32 - Valores de $t_{1/2}$ obtidos na remoção de níquel, cobre e zinco pelos biossorventes em granulometria inferior a 0,59 mm.	82
Tabela 33 - Efeito da concentração dos elementos sódio, cálcio e ferro no meio aquoso na remoção de cobre pela biomassa do <i>Potamogeton lucens</i>	86
Tabela 34 - Efeito da concentração de tensoativos no meio aquoso na remoção de cobre pelo <i>Potamogeton lucens</i>	88
Tabela 35 - Efeito da concentração de EDTA no meio aquoso na remoção de cobre pelo <i>Potamogeton lucens</i>	89
Tabela 36 - Efeito da concentração de cianeto no meio aquoso na remoção de cobre pelo <i>Potamogeton lucens</i>	89
Tabela 37 - Remoção de níquel, cobre e zinco com a biomassa do <i>P. lucens</i> na presença de cianetos e após a oxidação com hipoclorito de sódio.	90
Tabela 38 - Análise granulométrica do <i>Potamogeton lucens</i> antes e após a realização de 50 ciclos de sorção/dessorção.	94
Tabela 39 - Regime hidrodinâmico e perda de carga no escoamento de água em colunas de percolação preenchidas com os biossorventes a uma vazão de 9,2 m ³ /h por m ² de leito.	95

Tabela 40 - Concentrações residuais de cobre e teor de proteínas nos biossorventes após eluição dos metais pesados com soluções 0,5% HCl e 5,0% HCl.	96
Tabela 41- Composição química do calcinado (800°C) de uma amostra do <i>Potamogeton lucens</i> na forma natural e de uma amostra saturada com cobre.	97
Tabela 42 - Sorção de íons metálicos de um efluente de galvanoplastia (10 litros) em uma coluna de percolação com 4 g de <i>Potamogeton lucens</i>	98
Tabela 43 - Sorção de íons metálicos de um efluente derivado de um processo de produção de sulfato de cobre (10 litros) em uma coluna de percolação com 4 g de <i>Potamogeton lucens</i>	98
Tabela 44 - Recobrimento superficial dos biossorventes quando saturados com metais pesados.	101
Tabela 45 - Dados comparativos entre a biomassa do <i>Potamogeton lucens</i> e a resina de troca iônica IRC-50.	107

1. INTRODUÇÃO

Metais pesados ocorrem na natureza e muitos deles são essenciais à vida. Entretanto, quando presentes em elevadas concentrações, são tóxicos ao meio aquático e à vida humana. Diversas doenças decorrentes do acúmulo no organismo humano já foram descritas, com sérios danos fisiológicos (SCHVARTSMAN, 1985). Casos onde populações foram contaminadas com metais pesados são reportados. Exemplos históricos são:

- O envenenamento por chumbo tem sido atribuído como uma das causas da queda do Império Romano. Recipientes e tubulações de chumbo eram utilizadas na época e altos teores desse metal foram encontrados nos ossos da classe dominante. Os distúrbios físicos e mentais comumente reportados na história fazem parte do quadro clínico decorrente da intoxicação por chumbo (GILFILLAN, 1965).

- Em 1953 ocorreu a morte de 52 pessoas em vilas de pescadores ao longo da Baía de Minamata, Japão, por envenenamento com mercúrio. Altos níveis de mercúrio, originário de fábricas de plásticos da região, foram encontrados em frutos-do-mar utilizados como alimento pela população (ALPINE e ARAKI, 1959).

- Uma doença conhecida como "Itai-Itai", que ocorreu na região de Toyama, Japão, foi decorrente da contaminação da água local por uma mina de cádmio. Cerca de 100 óbitos foram reportados como decorrentes da intoxicação por cádmio. A doença caracteriza-se por lesões renais, dores lombares, deformidades esqueléticas e múltiplas fraturas dos ossos (MURATA *et al.*, 1970).

Diversas indústrias produzem efluentes com metais pesados sob forma dissolvida, exigindo tecnologias de tratamento eficientes e de baixo custo. Como exemplos de poluidores, pode-se citar a indústria mineral, metalúrgica, de pigmentos, de baterias, fotográfica e do couro (BRAUCKMANN, 1990). A Organização Mundial da Saúde considera as indústrias mineral e metalúrgica como as maiores poluidoras do meio ambiente com metais pesados.

O tratamento de tais efluentes no Rio Grande do Sul é relativamente recente, sendo basicamente realizado por precipitação-sedimentação (Tabela 1). Porém, esse processo muitas vezes não permite atingir as concentrações residuais de metais exigidas pela legislação (Anexo 1), necessitando uma etapa posterior de tratamento. Na região da grande Porto Alegre, as indústrias metalúrgicas, em especial as de galvanoplastia, encontram dificuldades no tratamento de seus efluentes. No interior do RS, a lavra e o beneficiamento de minérios sulfetados acarretam em grandes volumes de água contaminada com metais pesados.

Tabela 1. Evolução histórica dos processos aplicados no tratamento de efluentes contendo metais pesados no Estado do Rio Grande do Sul.

Antes da década de 70	Descarte dos efluentes diretamente nos recursos hídricos Processos rudimentares de tratamento
Década de 70	Instalação das primeiras unidades de tratamento por precipitação química
Décadas de 80 e 90	Instalação de unidades de tratamento por precipitação química Estudo de processos alternativos e/ou complementares, visando a melhoria da qualidade dos efluentes
Ano 2000 em diante	Aplicação de novas tecnologias para atender aos parâmetros de qualidade biológicos e químicos da água

Alguns dos processos que poderiam ser aplicados no tratamento final de efluentes são a micro/nano/ultrafiltração, osmose reversa, troca iônica e sorção*. Atualmente, os processos com membrana, devido ao seu custo proibitivo, não têm sido aplicados no tratamento de efluentes. Resinas de troca iônica também apresentam um alto custo, não sendo comumente utilizadas. Alguns tipos de resinas ainda apresentam como desvantagem a falta de seletividade entre metais pesados e outros cátions não tão tóxicos como Na^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2} (ROHM & HAAS, 1987).

Certos seres vivos e materiais de origem biológica são capazes de remover metais pesados do meio aquoso. Entre os organismos capazes de realizar esse processo com alta eficiência encontram-se espécies de microorganismos (bactérias, microalgas, actinomicetes e fungos), algas macroscópicas, musgos e vegetais superiores. O estudo sistemático dessas propriedades na última década deu origem ao ramo da ciência denominado como “biossorção de metais pesados”, que na revisão bibliográfica será detalhado.

Adicionalmente, a literatura reporta que macrófitos aquáticos vivos acumulam metais pesados em suas biomassas. Entre as espécies estudadas, destaca-se a planta aquática flutuante *Eichhornia crassipes* (aguapé), uma espécie que apresenta uma alta capacidade de reprodução e de produção de biomassa. Esse vegetal é capaz de sorver do meio aquoso substanciais quantidades de metais pesados, acumulando-os nas raízes e pecíolos.

* - O termo sorção é aplicado como genérico para caracterizar processos de absorção e adsorção.

Entretanto, as tentativas de aplicação de lagoas de macrófitos no polimento final de efluentes foram infrutíferas. Os efeitos tóxicos dos metais sobre as plantas acarretaram em necrose dos tecidos vegetais, causando a deterioração das plantas e perda da qualidade da água. A proliferação de insetos também foi constatada, necessitando o controle através de inseticidas. Por fim, como resíduo do processo, grandes volumes de plantas contaminadas tiveram que ser depositados em locais adequados, para evitar a lixiviação dos metais pesados.

Sob aspecto teórico, o mecanismo de remoção dos metais pelos macrófitos aquáticos vivos também não é claro. Como os estudos foram realizados com as plantas vivas, a literatura sugere que o processo de sorção está relacionado com aspectos biológicos das plantas. O mecanismo é referido em termos de adsorção física e química, ou absorção, quando levado em conta os aspectos metabólicos dos vegetais. Muito pouco foi realizado no sentido de caracterizar as propriedades físico-químicas dos tecidos vegetais e quantificar os possíveis grupos superficiais responsáveis pelo fenômeno de sorção.

O presente trabalho visa estudar uma nova alternativa, a utilização da biomassa morta de macrófitos aquáticos. A principal hipótese é de que as plantas não precisam, necessariamente, estar vivas para sorver elementos metálicos do meio aquoso e que podem servir, como um material de baixo custo, para a remoção de concentrações residuais de metais pesados presentes em efluentes industriais.

O Brasil é um país de clima tropical onde diversas espécies apresentam altos índices de reprodução. As plantas poderiam ser coletadas ou cultivadas em lagoas, açudes, margens de rios e outros mananciais hídricos, com o fim específico de produção de um material sorvente. A biomassa produzida seria seca, preparada e embalada para utilização em estações de tratamento de efluentes.

O emprego da biomassa em reatores (por ex: colunas de percolação) apresentaria diversas vantagens comparado com sistemas de plantas vivas em lagoas. Problemas de proliferação de insetos e problemas decorrentes dos efeitos tóxicos dos metais sobre as plantas seriam evitados. O tratamento do efluente seria realizado em uma menor área de processo e com maior controle. A biomassa poderia, ainda, ser regenerada por técnicas de eluição, permitindo a recuperação dos metais pesados e a utilização do material em consecutivos ciclos de sorção/dessorção.

Portanto, o objetivo geral do presente trabalho é:

Estudar a biomassa morta de macrófitos aquáticos como um material sorvente de metais pesados presentes em concentrações residuais em soluções aquosas.

Os objetivos específicos são:

(a) selecionar algumas plantas aquáticas abundantes no Estado do Rio Grande do Sul que, após um processo de secagem, apresentem uma alta capacidade de sorção de metais pesados;

(b) caracterizar os aspectos químicos, físico-químicos e cinéticos envolvidos na sorção de metais pesados pelos biomateriais selecionados;

(c) apresentar uma proposta tecnológica para a utilização da biomassa de macrófitos aquáticos no tratamento de efluentes contendo metais pesados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O PROBLEMA AMBIENTAL DOS METAIS PESADOS

A contaminação dos recursos hídricos naturais tem sido ocasionada principalmente em função da atividade industrial moderna. Os órgãos de controle ambiental têm estabelecido padrões cada vez mais rigorosos para o lançamento de efluentes líquidos ao meio ambiente, obrigando a implantação de tecnologias de tratamento mais sofisticadas e onerosas. O Anexo 1 apresenta os padrões de emissão de efluentes líquidos em corpos d'água no Estado do Rio Grande do Sul estabelecidos pela Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente (Portaria nº 05/89 - SSMA).

2.1.1. Efeitos na saúde humana

Alguns metais pesados são essenciais a saúde humana, outros indiferentes e outros tóxicos. Segue uma breve discussão sobre a influência de alguns metais pesados na saúde humana e o quadro clínico tipicamente apresentado quando expostos a altas concentrações de metais pesados (DMAE, 1981; SCHVARTSMAN, 1985).

Cromo

Em altas concentrações, o cromo hexavalente é tóxico, provocando tumores nos pulmões e sensibilizações na pele. Quanto ao cromo trivalente, não está ainda comprovado que apresenta um papel no metabolismo ou um efeito adverso à saúde humana. De uma maneira geral, o homem consome valores diários de cromo (III) através do uso de talheres e panelas de aço inoxidável, sem danos à saúde.

Níquel

Existem poucos dados com relação à toxidez do níquel, mas como praticamente se desconhece envenenamentos humanos sistêmicos causados por esse metal, acredita-se que sua toxidez seja baixa. Sabe-se, no entanto, que o contato desse elemento com a pele proporciona dermatites. Admite-se, ainda, um possível efeito carcinogênico.

Cobre

Traços de cobre são essenciais para o funcionamento harmônico do organismo humano. A sua deficiência na dieta provoca anemia, especialmente em crianças. No entanto, em dosagens maiores é tóxico. A ingestão contínua provoca danos ao fígado, embora não

tenha o efeito acumulativo do cádmio, chumbo e mercúrio. A ingestão de uma dose elevada pode produzir vômitos devido à irritação do trato gastro-intestinal.

Zinco

O zinco é um metal essencial para o organismo humano. A atividade da insulina e de várias outras enzimas depende da sua presença. Para o perfeito funcionamento do metabolismo, é necessária a ingestão de 10 a 15 mg por dia. Se desconhece qualquer efeito fisiológico adverso provocado pelo zinco. Soluções muito concentradas do metal possuem propriedades eméticas. O zinco é limitado pelos padrões de potabilidade apenas pelo gosto desagradável que empresta à água.

Cádmio

O cádmio é um metal com elevado potencial tóxico, não sendo essencial nem benéfico ao organismo humano. Após sua absorção pelos intestinos, é pouco excretado e acumula-se principalmente nos rins, fígado e testículos. Causa intoxicações crônicas caracterizadas por distúrbios das funções renais, dores generalizadas e amolecimento dos ossos pela perda de cálcio. Outra consequência da exposição prolongada aos sais solúveis de cádmio é a redução na produção da testosterona. A intoxicação aguda pelo cádmio é pouco conhecida, entretanto, sabe-se que a ingestão de grandes doses deste metal, sob forma solúvel, causa desde náuseas violentas até a morte.

Mercúrio

O mercúrio é altamente tóxico e acumulativo. Dentre os compostos, os sais de mercúrio são os menos tóxicos devido à dificuldade de absorção pelo trato gastro-intestinal. O contato prolongado com doses suficientes de mercúrio provoca uma intoxicação crônica que se manifesta através de inflamação da boca e da gengiva, inchação das glândulas salivares, aumento da salivação, queda dos dentes, danos aos rins, tremores musculares, espasmos das extremidades, mudanças de personalidade, depressão, irritabilidade e nervosismo. A ingestão de grandes doses de mercúrio provoca uma intoxicação aguda com náuseas intensas, vômitos, dores intestinais, diarreia sanguinolenta, danos aos rins e a morte.

Chumbo

O chumbo é um metal de elevada toxidez. Como é pouco excretado, a ingestão contínua de pequenos teores provoca o acúmulo no organismo, causando intoxicação crônica. O quadro clínico é a perda do apetite, confusão mental, náuseas, vômitos, dores abdominais, anemia e convulsões. A ingestão de grandes doses do metal provoca uma

intoxicação aguda, que apresenta como sintomas queimaduras na boca, sede intensa, inflamação do trato gastro-intestinal, vômitos e diarreia.

2.1.2. Fontes industriais

Diversas são as indústrias que produzem efluentes com metais pesados dissolvidos. Como exemplos, pode-se citar a mineração, a indústria metalúrgica e química e o setor de produção de couro.

A problemática de quatro atividades industriais no Rio Grande do Sul que, direta ou indiretamente, acarretam na formação de soluções aquosas contaminadas com metais pesados é a seguir discutida.

Mineração

A presença de metais pesados em efluentes de mineração deve-se as atividades hidrometalúrgicas, de concentração de minérios e a formação das "drenagens ácidas". As drenagens ácidas ocorrem em função da oxidação de sulfetos pela exposição ao ar, água e bactérias. Em pH ácido, os metais se solubilizam e seguem junto com a água da mina.

As reações de formação das drenagens ácidas, com metais dissolvidos, podem ser exemplificadas com as reações de oxidação da pirita e calcopirita (TORMA, 1987):

Pirita - mecanismo direto



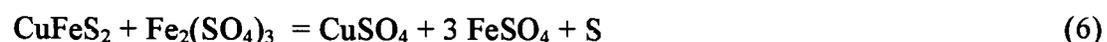
Pirita - mecanismo indireto



Calcopirita - mecanismo direto



Calcopirita - mecanismo indireto



Na presença de qualquer óxido (Me = metal bivalente)



Efluentes deste tipo são produzidos no Estado do Rio Grande do Sul na Mina do Camaquã da Companhia Brasileira do Cobre e nas regiões carboníferas de Butiá e Candiota. Em geral, as técnicas de controle ambiental tomadas pelas empresas é o isolamento hídrico da região mineira, utilização da água de processo em circuito fechado e o ajuste de pH. Dados sobre as técnicas de controle ambiental e níveis de emissão de metais pesados para casos específicos podem ser encontrados nos Relatórios de Impacto Ambiental em mãos da FEPAM e algumas outras publicações (FLORES, 1990; COSTA e NASCIMENTO, 1991).

Termoelétricas

As cinzas de carvão apresentam, geralmente, concentrações significativas de metais pesados em função das características redutoras do jazimento (SMIRNOV, 1976). A queima de carvão para a produção de energia em termoelétricas acarreta na produção de quantidades imensas de cinzas com traços de elementos metálicos. Em contato com a água, as cinzas podem acidificar ou alcalinizar o meio (ANDRADE, 1985).

O problema ambiental da contaminação do meio ambiente decorre da percolação da água da chuva sobre as regiões de deposição de cinzas, promovendo a lixiviação dos metais pesados. Geralmente, a situação é mais grave nos locais onde a cinza é ácida, uma vez que a solubilidade dos metais pesados aumenta em pH baixo. Dados de DA SILVA *et al.* (1989) mostram que o pH das cinzas produzidas no Estado geralmente é básico, com exceção da Usina Termoelétrica Presidente Médici, que apresenta caráter ácido.

Uma solução para este tipo de problema é a utilização alternativa das cinzas, como por exemplo para fins de pavimentação (DA SILVA *et al.*, 1989). Outras técnicas de controle são o isolamento hídrico da região e o controle de pH (WILLIAMS, 1975).

Galvanoplastias

As indústrias de galvanoplastia são algumas das mais visadas em relação à emissões de metais pesados em efluentes líquidos. As atividades de lavagem, decapagem, eletrodeposição e neutralização acarretam em diversos volumes de água contendo metais pesados. Águas contendo cianetos são descontaminadas pela adição de hipoclorito de sódio em pH alcalino, promovendo a oxidação do cianeto a cianato ou a CO₂ e N₂. Águas contendo cromato são normalmente tratadas pela redução com bissulfito de sódio, sulfito de sódio ou qualquer outro agente redutor inorgânico em condições ácidas.

É de procedimento normal a mistura das águas ácidas e alcalinas em um tanque equalizador de pH para a precipitação dos metais na forma de hidróxidos. Agentes coagulantes e floculantes podem ser adicionados para otimizar o processo. O lodo metálico é separado em operações de clarificação, espessamento e filtração e a água tratada é geralmente lançada sem posteriores tratamentos. Essa água comumente apresenta concentrações residuais de metais (IMAI, 1977; BERNARDES, 1989).

Curtumes

A indústria de couro e peles produz uma diversidade de efluentes com compostos orgânicos e inorgânicos. Em relação a metais pesados, o cromo (III) é o principal foco de atenção. O problema do cromo decorre da utilização no curtimento de peles, pois as soluções que banham as peles, às vezes, são descartadas com altos níveis de concentração desse metal (MONEY, 1991).

Atualmente, os curtumes estão reciclando as soluções de cromo, uma vez que este apresenta um significativo valor econômico. Possíveis concentrações residuais estão sendo removidas nas estações de tratamento através de processos físico-químicos ou biológicos. Uma discussão da problemática dos curtumes gaúchos foi realizada por BOHNENBERGER (1980) e um trabalho sobre um sistema típico de tratamento de efluentes de curtumes foi realizado por SOUZA (1990).

2.1.3. Processos de tratamento de efluentes

Diversos processos podem ser aplicados no tratamento de efluentes industriais líquidos para a remoção e recuperação dos metais pesados. Entre outros, pode-se citar a precipitação, evaporação, cementação, flotação, processos com membranas e processos de sorção (SUNDSTROM e KLEI, 1979; KUYUCAK, 1990).

O processo mais empregado é a precipitação química, onde o metal é removido sob a forma de hidróxido, carbonato ou sulfeto em determinadas condições de pH. No entanto, a precipitação é ideal para efluentes contendo altas concentrações de metais, acima de 100 mg/l. Em concentrações diluídas, o precipitado apresenta baixa cinética de sedimentação, obrigando a adição extra de outros sais (como FeCl_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Também, o método de precipitação muitas vezes não permite atingir os padrões exigidos pela legislação, sendo necessária a aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente.

O polimento final pode ser realizado por processos com membranas (micro/nano/ultrafiltração e osmose reversa) e por processos de sorção (adsorção em carvão ativado,

troca iônica e biossorção). Processos com membrana apresentam um custo proibitivo para a maioria das empresas, de modo que a sorção é, aparentemente, mais atrativa.

Em função dos objetivos deste trabalho, a ênfase da revisão de literatura será dada para o processo de biossorção de metais pesados e para o processo de troca iônica. Porém, algumas características gerais sobre macrófitos aquáticos serão primeiramente discutidas.

2.2. MACRÓFITOS AQUÁTICOS

A conceituação de "macrófitos aquáticos", segundo FASSET (1957), engloba todas as plantas cujas partes fotossinteticamente ativas estão permanentemente, ou por alguns meses, submersas ou flutuantes em água e sejam visíveis a olho nu.

De acordo com IRGANG *et al.* (1984), as espécies de água doce são classificadas em sete formas biológicas principais, como apresentado na Figura 1. Relações de espécies aquáticas existentes nas lagoas costeiras do Estado do Rio Grande do Sul podem ser encontradas nos trabalhos de IRGANG *et al.* (1984) e PEDRALLI *et al.* (1985).

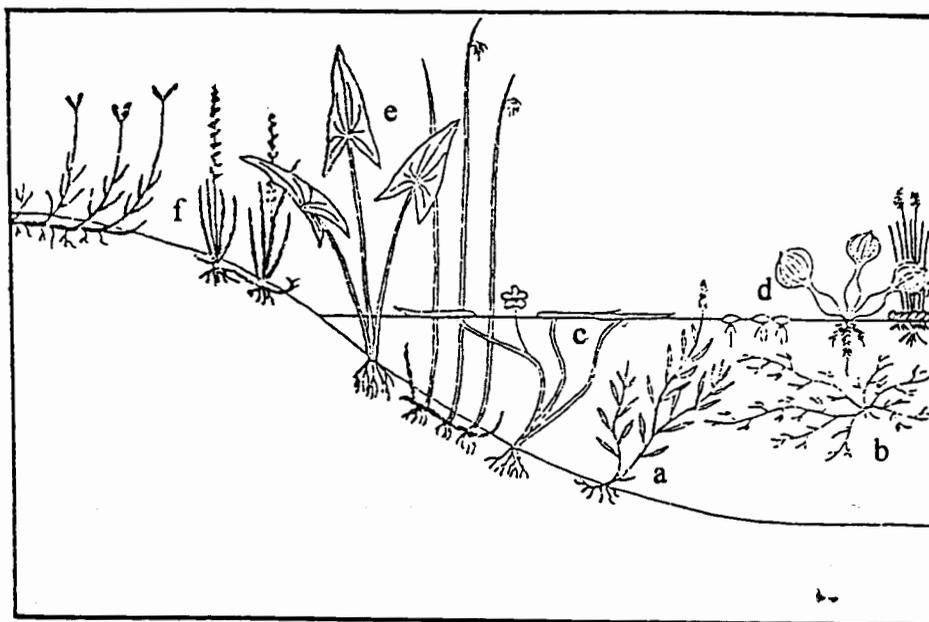


Figura 1. Formas biológicas de macrófitos aquáticos: (a) submersos fixos; (b) submersos livres; (c) flutuantes fixos; (d) flutuantes livres; (e) emergentes; (f) anfíbios; (g) epífitos (IRGANG *et al.*, 1984).

Tabela 2. Produtividade de diversos tipos de plantas em locais com elevado grau de eutrofização (WESTLAKE, 1963).

Planta	Matéria seca - kg/(ha.dia)
Fitoplancton lacustre	3 - 25
Fitoplancton marinho	3 - 25
Macrófitos submersos de água doce	11 - 55
Macrófitos submersos marinhos	70 - 110
Macrófitos emergentes de água doce	70 - 400
Plantas terrestres perenes sob cultivo intensivo em clima temperado	70 - 110
Plantas terrestres perenes sob cultivo intensivo em clima tropical	140 - 220

A vegetação de macrófitos de água doce tem um papel ecológico muito importante. Muitas comunidades dessas plantas são extremamente produtivas, principalmente em locais com elevado grau de eutrofização. A entrada de nutrientes no sistema, como nitrogênio e fósforo, permite grande produção de biomassa por certas espécies. Na Tabela 2 pode-se observar a produtividade de biomassa por diversos grupos de plantas.

Neste trabalho, a ênfase será dada para três espécies: *Potamogeton lucens*, *Salvinia* sp. e *Eichhornia crassipes*. A escolha deve-se a alta capacidade de remoção de metais pesados (Anexo 7 e seção 4.1. do capítulo de resultados) e a potencialidade de se obter uma alta produção de biomassa com essas espécies nas condições climáticas do Rio Grande do Sul.

2.2.1. *Potamogeton lucens* L.

Origem do nome: *Potamogeton* - do grego "Potamo"(rio) e "geton" (próximo, perto),
lucens - do latim "luceo" (luzir, brilhar).

Forma biológica: planta aquática flutuante submersa fixa de água doce (Figura 2, Anexo 3).

Taxonomia

Pertencente à família *Potamogetonaceae*, o gênero *Potamogeton* conta com aproximadamente 90 espécies em todo o mundo. As espécies desse gênero são de difícil identificação (FASSET, 1957). A identificação é realizada de acordo com as características morfológicas das plantas, na qual as do *P. lucens* serão a seguir descritas.



Figura 2. Planta aquática submersa *Potamogeton lucens* (ASCHERSON e GRAEBNER, 1959).

Morfologia

A espécie *P. lucens* apresenta mais de 50 cm de comprimento, podendo atingir mais de 3 m. Permanecem fixas no corpo d'água pelas raízes e apresentam-se verticalmente orientadas de forma que as folhas chegam próximas à superfície (ASCHERSON e GRAEBNER, 1959).

Os talos são simples ou ramificados, com 1 a 3 mm de diâmetro, flexíveis, com espaçamento entre os nós de 4 a 8 cm de comprimento. As folhas são submersas, membranosas, com formato lanceolado ou oval-lanceolado. O pecíolo é curto ou ausente (sésseis) e os bordos do limbo são ondulados. Apresentam um aspecto brilhoso que deu origem ao nome da espécie.

Os pedúnculos medem 4,5 cm a 14 cm de comprimento com espigas densas de 2,5 a 5,5 cm de comprimento. As sementes apresentam formato levemente achatado com aproximadamente 3,5 a 4,5 mm de diâmetro.

Distribuição

Presente em rios, lagoas e lagos profundos em regiões de clima tropical e temperado da Europa, Ásia, África, América do Norte, América do Sul e Austrália (ASCHERSON e GRAEBNER, 1959; TUR, 1982).

Produção de biomassa

Espécies de *Potamogeton* são encontradas em diversos corpos d'água, freqüentemente dificultando a navegação de embarcações de pequeno porte. SCULTHORPE (1966) reporta concentrações da ordem de 3.810 kg/ha* de *P. lucens* em rios da Inglaterra. Dados de produtividade de espécies de *Potamogeton* são escassos na literatura, porém, de acordo com WESTLAKE (1963), sob condições ótimas, podem chegar a 35-50 kg/ha.dia.

2.2.2. *Salvinia* sp.

Origem do nome: *Salvinia* - homenagem a A. M. Salvini, professor que viveu em florença.

Nomes vulgares: salvínia, samambaia-aquática, erva-de-sapo, murerê.

Forma biológica: planta aquática flutuante de água doce (Figura 3, Anexo 3).

Taxonomia

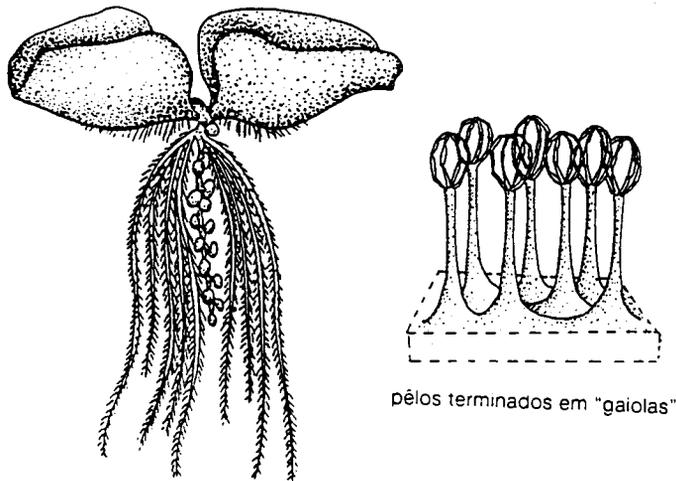
Salvinia é o único gênero da família *Salviniaceae*. Ocorrem cerca de 12 espécies, bem como alguns híbridos, diversos com presença no Brasil. Nesse gênero existe um chamado "complexo auriculata", encerrando uma série de espécies afins. A característica marcante nesse complexo é a presença de pêlos hidrorrepelentes. As seguintes espécies compõe o complexo "auriculata" KISSMANN (1991).

- *Salvinia auriculata* Aubl.
- *Salvinia biloba* Radii
- *Salvinia herzogii* Sota
- *Salvinia molesta* D.S. Mitchell

Morfologia

As espécies de *Salvinia* são plantas inferiores, pteridófitas, com estrutura simplificada. As plantas isoladas tem até 30 cm de comprimento. Estendem rizomas também flutuantes, no sentido horizontal, de cujas gemas se formam folhas modificadas (frondes), sempre em grupo de três, das quais duas ficam expostas na superfície, para efetuar a fotossíntese, e uma fica submersa, fazendo a função das raízes (la SOTA, 1962; KISSMANN, 1991).

* - valores de concentração e produtividade dos vegetais expressos em base seca.



pêlos terminados em "gaiolas"

Figura 3. Planta aquática flutuante *Salvinia* sp. (KISSMANN, 1991).

Os frondes expostos na superfície são verdes, inteiros, ovalados e com uma nítida linha de uma nervura central. O aspecto varia conforme as situações: em plantas novas e em ambiente aberto são pequenas, com cerca de 10 mm de diâmetro, dispendo-se horizontalmente sobre a água; quando desenvolvidas crescem até 25 ou 40 mm de comprimento e dobram as margens para cima. As folhas desenvolvidas apresentam pêlos hidrofóbicos, que na parte apical formam um tipo de "gaiola". Essa estrutura é capaz de aprisionar bolhas de ar nas folhas, ajudando na flutuação.

A terceira folha é bastante modificada, tendo aparência de uma pena, e fica sempre submersa, fazendo as vezes das raízes. É de coloração amarronada. Os órgãos reprodutivos situam-se nessa folha submersa.

Reprodução

A reprodução vegetativa é muito eficiente. Pequenas porções de plantas, desde que incluam gemas, formam plantas novas, que se alastram rapidamente. A reprodução sexuada não parece ter muita importância para proliferação local, mas considera-se que esporos transportados por aves sejam responsáveis por novas colonizações em locais distantes (KISSMANN, 1991).

Origem e distribuição

Originárias da América do Sul, onde formam, em alguns locais, povoamentos densos. Espécies do complexo *auriculata* ocorrem expressivamente em várias regiões, como

Austrália, Sudeste Asiático, Zimbábwe e África do Sul. No Brasil, temos a seguinte distribuição (FORNO e HARLEY, 1979):

Salvinia auriculata - amplamente distribuída por todo o país;

Salvinia biloba - nos estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo;

Salvinia herzogii - no extremo Sul do país;

Salvinia molesta - na Região Sudeste.

Produção de biomassa

As espécies do complexo "auriculata", bem como as outras espécies e híbridos, ocasionam sérios problemas em diversos países. Sob condições favoráveis, formam enorme massa vegetativa na superfície, impedindo a navegação, obstruindo turbinas e afetando a vida de peixes e outros organismos aquáticos. REDDY e DEBUSK (1987) reportam que, nas condições climáticas da Flórida - USA, espécies de *Salvinia* apresentam valores de produção de 25 a 123 kg/ha.dia. Essa produção é limitada pelo recobrimento do corpo d'água, que equivale a aproximadamente 2.400-3.200 kg/ha. *S. molesta* é conhecida por causar infestações incontroláveis em países da Oceania e no Sudeste Asiático. No Brasil, infestações com salvinias não chegam aos extremos dos outros países devido ao ataque de inimigos naturais (FORNO e HARLEY, 1979).

2.2.3. *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms

Origem do nome: *Eichhornia* - homenagem a J. A. F. Eichhorn, ministro prussiano, *crassipes* - do latim "crassus" (grosso) e "pedis" (pé).

Nomes vulgares: aguapé, orquídea d'água, jacinto d'água, baroneza, rainha dos lagos.

Forma biológica: planta aquática flutuante de água doce, podendo haver um enraizamento se o lençol d'água for pouco profundo (Figura 4, Anexo 3).

Taxonomia

Planta da família *Pontederiaceae*. A espécie foi descrita pela primeira vez por Martius, quando passou pelo Brasil em 1824, que a classificou como *Pontederia crassipes*. Solms passou-a para o gênero *Eichhornia* em 1883.

Morfologia

A *E. crassipes* apresenta altura bastante variável, podendo ser de apenas 10 cm ou, em condições excepcionais de crescimento, chegar até 1 m. Geralmente o porte fica entre 15 e 40 cm (CASTELLANOS, 1959).

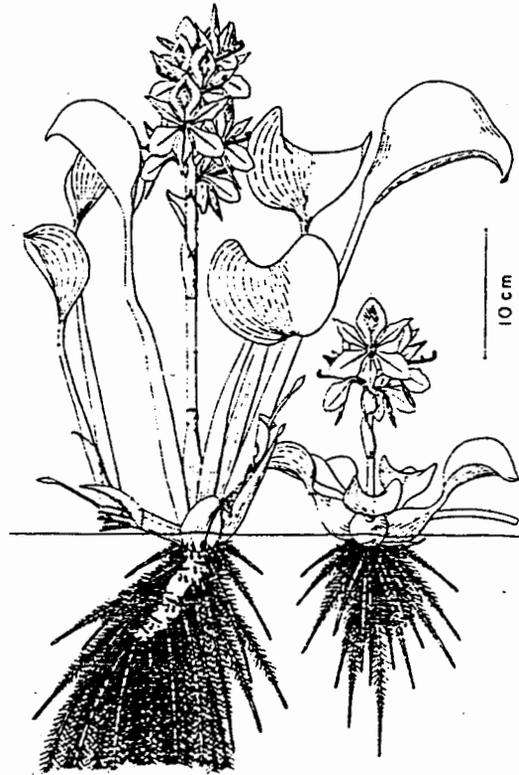


Figura 4. Planta aquática flutuante *Eichhornia crassipes* (CENTER e SPENCER, 1981).

O que vulgarmente se denomina de folhas, botanicamente são filódios. Há filódios submersos, de forma linear, e há filódios aéreos, peciolados. Os filódios aéreos distribuem-se em rosetas, a partir da base das plantas. Os pecíolos, com cerca de 10-15 cm de comprimento, geralmente apresentam uma base inflada; internamente constituídos por tecido esponjoso. Os pecíolos servem de bóias para a flutuação das plantas. Os limbos são de formato arredondado ou reniforme, dobrando-se para fora.

Não se formam realmente caules, mas talos simpodiais, carnosos, cilíndricos, que podem atingir 45 cm de comprimento e ter cerca de 1 cm de espessura. Estendem-se de forma horizontal nas colônias abertas. Dão origem à multiplicação vegetativa, com a formação de clones. São frágeis, e pelo rompimento destacam-se novas plantas.

Em plantas providas de sementes ou quando a lâmina d'água é delgada, as raízes penetram no lodo, fixando as plantas. Nas plantas flutuantes, as raízes podem ser muito compridas e bastante ramificadas; são pendentes e ajudam na estabilização. Raízes novas mostram um eixo central terminado por uma coifa muito desenvolvida; à volta desse eixo ocorre sempre grande quantidade de radicelas, distribuídas uniformemente, sendo mais

compridas na parte superior e curtas na inferior, dando ao conjunto uma forma de cone. As raízes têm uma tonalidade azulada, por conterem antocianinas.

A floração se dá através de um escapo de aproximadamente 15 cm de comprimento que se eleva do centro das plantas. Na parte superior de cada escapo ocorre uma espiga, tendo em média 12 flores que se abrem ao mesmo tempo. As flores apresentam coloração azulada, lilás ou branca. A pétala maior tem uma grande mancha violácea, cuja área central é amarelada. As sementes apresentam formato ovóide ou subcilíndrico, com cerca de 1 mm de comprimento e menos de 1 mm de largura. Apresentam coloração escura.

Reprodução

A reprodução principal é vegetativa, a partir de talos, nos quais ocorre brotamento, formando-se novas plantas. Com a movimentação da água os talos podem se romper, deixando plantas separadas.

A floração dá-se apenas em águas paradas e pouco profundas, onde possa haver enraizamento no lodo. A polinização pode ser cruzada, especialmente com o auxílio de insetos. Se isso não ocorrer em 48 horas depois da abertura das flores, segue-se uma autofecundação. Em três semanas maturam pequenas sementes negras. As haste florais curvam-se, imergindo as flores já murchas na água; quando as cápsulas se abrem, as sementes são liberadas na água, indo ao fundo. Não germinam submersas, mas permanecem viáveis por 15 anos. Secando a bacia aquática, ocorre a germinação e uma nova geração de aguapés vem a surgir. A reprodução por sementes, portanto, ocorre apenas nas situações em que a lâmina de água é temporariamente eliminada (KISSMANN, 1991).

Origem e distribuição

A espécie é originária da Região Amazônica e das bacias dos rios que banham a Região Oeste do Brasil. As plantas foram levadas para muitos países, por causa da beleza das flores. Hoje a espécie ocorre em quase todas as regiões do mundo, exceto nas polares e em alguns sistemas d'água onde não foram introduzidas. No Brasil, a espécie pode ser encontrada em todas as regiões, algumas vezes com grande densidade populacional (KISSMANN, 1991).

Produção de biomassa

Sob condições adequadas, a espécie tem uma enorme capacidade de multiplicação. Tanto no Brasil, como na América do Norte, Ásia e África a multiplicação é explosiva, e causa grandes prejuízos econômicos. REDDY e DeBUSK (1987) reportam valores médios de produção de 164 a 301 kg/ha.dia nas condições climáticas da Flórida - USA, sendo limitado por um recobrimento de 20.000 a 24.000 kg/ha. Nas condições brasileiras, KAWAI

e GRIECO (1983) e KAWAI *et al.* (1987) obtiveram valores de produção de 210-250 kg/ha.dia em uma unidade de tratamento de esgotos em São Paulo. COELHO (1994) reporta valores de até 1000 kg/ha.dia em locais com condições ótimas de nutrientes e temperatura. De acordo com WESTLAKE (1963), comunidades de *E. crassipes* apresentam, potencialmente, a maior capacidade de produção de biomassa do reino vegetal.

2.3. BIOSSORÇÃO DE METAIS PESADOS

O processo de bioissorção pode ser simplesmente definido como a remoção de metais pesados, ou qualquer outro composto, de solução aquosa por um material biológico. A bioissorção pode ocorrer por adsorção ou absorção, na qual WEBER (1972) estabelece a seguinte diferenciação:

Adsorção - processo de acumulação de um soluto em uma superfície ou interface;

Absorção - processo de acumulação pela interpenetração de um soluto em outra fase;

Sorção - termo que inclui adsorção e absorção.

Em termos biológicos, é dito que organismos vivos são capazes de adsorver e/ou absorver solutos, sendo a adsorção um processo passivo, puramente físico-químico, e a absorção um processo ativo, onde mecanismos metabólicos das células estão envolvidos (GADD, 1990a; RARAZ, 1995).

Os seres vivos capazes de realizar a sorção de metais pesados incluem microorganismos (bactérias, microalgas e fungos) e vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas, etc). Partes ou tecidos específicos de certos vegetais (casca de cereais, bagaço de frutas, sementes, etc) também apresentam a capacidade de acumular metais pesados. O interesse no fenômeno de bioissorção está na utilização desses materiais na descontaminação de efluentes líquidos a um baixo custo. Além disso, o tratamento subsequente da biomassa carregada pode permitir a recuperação dos elementos de valor, mostrando, assim, aplicações no ramo da metalurgia extrativa.

De acordo com LUNDGREN *et al.* (1986); VOLESKY (1990a) e RARAZ (1995), os possíveis mecanismos pelos quais pode ocorrer a acumulação de metais pesados são: (a) ingestão ou aprisionamento por cílios, flagelos ou outras estruturas extracelulares, (b) transporte ativo de íons, (c) troca iônica, (d) complexação, (e) adsorção eletrostática, (f) quelação, (g) precipitação e (h) cristalização. Os dois primeiros mecanismos estão associados a organismos vivos, e os metais absorvidos ficam acumulados no interior das células sob forma disseminada ou no interior de organelas citoplasmáticas. Os outros

mecanismos podem ocorrer tanto em seres vivos como mortos. Entretanto, esses mecanismos de absorção e/ou adsorção e as possíveis interações com o meio aquático estão ainda muito pouco entendidos, e as informações disponíveis na literatura não permitem uma adequada compreensão do fenômeno.

Sob aspecto de engenharia, um importante aspecto diz respeito a utilização da biomassa sob forma viva ou morta. Apesar de já ter sido observado que a biomassa viva é capaz de reter metais pesados, a utilização da biomassa morta apresenta uma série de vantagens. Como os seres vivos acumulam por vias metabólicas, o fenômeno está limitado à tolerância dos metais pelos organismos. Apresentam, ainda, como desvantagem, a necessidade do processo ser realizado no ambiente de crescimento dos organismos e a utilização de meios destrutivos para a recuperação dos metais absorvidos intracelularmente. A biomassa morta, no entanto, permite a sua utilização em diversas etapas de biossorção/dessorção e o teor do metal no efluente a ser tratado não é um problema. Uma vez que o metal se acumula na superfície, a recuperação dos metais pesados pode ser realizada através de processos de eluição.

Biossorventes produzidos a partir de uma larga variedade de microorganismos, e outras espécies vegetais, mostram-se capazes de acumular elevados teores de metais pesados, algumas vezes de forma bastante seletiva. As próximas subdivisões procuram resumir os mais promissores resultados de biossorção obtidos com bactérias, actinomicetes, algas, fungos, subprodutos agroindustriais e plantas aquáticas.

2.3.1. Biossorção com bactérias

Bactérias são organismos unicelulares, procarióticos, que podem viver isoladamente ou formar associações de células similares. As bactérias são os mais versáteis e abundantes dos microorganismos e podem ser encontrados nos mais diversos ambientes (PELCZAR *et al.*, 1980). A alta capacidade de biossorção de metais pesados por algumas espécies têm sido observada e estes microorganismos apontados como promissores biossorventes (MANN, 1990).

Beveridge e coautores (BEVERIDGE e MURRAY, 1976; BEVERIDGE e FYFE, 1985) conduziram diversos experimentos de sorção de metais por bactérias. Os estudos mostraram que substanciais quantidades de íons metálicos dissolvidos podem ser complexados por bactérias e seus produtos. Devido à sua estrutura molecular e composição, a parede celular apresenta carga negativa. A fixação dos íons metálicos ocorre através de interações com os grupos carboxila e fosforila presentes na parede celular, removendo-os de solução.

Biossorção com as espécies do gênero *Bacillus* sp. foram estudadas em detalhe por BRIERLEY (1990). A biomassa imobilizada de *Bacillus* sp. retém metais de efluentes numa ampla faixa de concentração (menos de 10 mg/l até centenas de mg/l). Geralmente acumula metais em quantidades superiores a 10% de sua massa e permite a remoção de metais pesados de efluentes líquidos com eficiência de 99 a 100%.

A Tabela 3 apresenta alguns resultados obtidos com algumas espécies de bactérias e actinomicetes. Revisões completas sobre a biossorção de metais pesados por bactérias e compostos extracelulares desses microorganismos foram realizados por BEVERIDGE (1989), McLEAN e BEVERIDGE (1990), MANN (1990) e RARAZ (1995).

Tabela 3. Resultados de biossorção obtidos com bactérias e actinomicetes.

Espécie	Metal	Sorção (mg/g)	Referência
<i>Bacillus subtilis</i>	Co	15	NAKAJIMA e SAKAGUCHI, 1986
	Cu	9	BRIERLEY <i>et al.</i> , 1987
	Ag	45	BRIERLEY <i>et al.</i> , 1987
	Pb	74	BRIERLEY <i>et al.</i> , 1987
	U	85	NAKAJIMA e SAKAGUCHI, 1986
<i>Bacillus</i> sp.	Zn	33	COTORAS <i>et al.</i> , 1993
	Cu	50	COTORAS <i>et al.</i> , 1993
<i>Escherichia coli</i>	Co	6	NAKAJIMA e SAKAGUCHI, 1986
	Ag	54	BRIERLEY <i>et al.</i> , 1987
	Pb	60	BRIERLEY <i>et al.</i> , 1987
	U	41	NAKAJIMA e SAKAGUCHI, 1986
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Co	9	NAKAJIMA e SAKAGUCHI, 1986
	Ag	36	BRIERLEY <i>et al.</i> , 1987
	Pb	60	BRIERLEY <i>et al.</i> , 1987
	U	66	NAKAJIMA e SAKAGUCHI, 1986
<i>Streptomyces</i> sp.	Pb	55	GOLAB <i>et al.</i> , 1991
	U	240	GOLAB <i>et al.</i> , 1991
<i>Streptomyces noursei</i>	Ni	0,8	MATTUSCHKA e STRAUBE, 1993
	Cu	9,0	MATTUSCHKA e STRAUBE, 1993
	Zn	1,6	MATTUSCHKA e STRAUBE, 1993
	Cd	3,4	MATTUSCHKA e STRAUBE, 1993
	Pb	36,5	MATTUSCHKA e STRAUBE, 1993

2.3.2. Bioissorção com algas

Algas são microorganismos fotossintéticos e calcula-se em milhares o número de gêneros e espécies, dos quais alguns apresentam a propriedade de imobilizar elementos metálicos. Sistemas atuais de classificação das algas reconhecem entre quatro e nove divisões, as quais têm sido organizadas de acordo com a composição da parede celular, diferenças na pigmentação, composição de amidos e lipídeos, ou a presença de flagelos ou outras feições morfológicas (PELCZAR *et al.* 1980). Biologicamente ativas (vivas) ou biologicamente inativas (mortas), as células das algas podem acumular de forma reversível significativas quantidades de íons metálicos de solução (KUYUCAK e VOLESKY, 1990; GREENE e DARNALL, 1990).

Estudos de bioissorção já foram realizados com uma diversidade de algas microscópicas e com algumas algas macroscópicas. Os gêneros mais estudados das algas microscópicas são os *Chlorella*, *Spirulina* e *Chlamydomonas*, e alguns resultados estão resumidos na Tabela 4. Espécies dos gêneros *Chlorella* e *Spirulina* foram utilizadas na produção de bioissorventes pela Bio-Recovery Systems, Inc. (New Mexico, USA), pois apresentam um baixo custo de produção e permitem o cultivo em escala comercial (GARDEA-TORRESDEY, 1988). VOLESKY e KUYUCAK (1988) reportam que várias espécies de algas marinhas macroscópicas sorvem significativas quantidades de $AuCl_4^-$. Por exemplo, a alga parda *Sargassum natans* pode acumular cerca de 50% de sua massa em ouro.

Estudos de bioissorção com microalgas também têm sido realizados no Brasil no CETEM (Centro de Tecnologia Mineral, RJ) e na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Tabela 4. Resultados de bioissorção obtidos com microalgas.

Espécie	Metal	Sorção (mg/g)	Referência
<i>Chlorella homosphaera</i>	Zn	40	COSTA e LEITE, 1990
	Cd	30	COSTA e LEITE, 1990
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	Ag	38	BRIERLEY <i>et al.</i> , 1987
	Pb	69	BRIERLEY <i>et al.</i> , 1987
<i>Chlorella vulgaris</i>	Ag	55	BRIERLEY <i>et al.</i> , 1987
	Au	100	DARNALL <i>et al.</i> , 1986
	Hg	40	GREENE e DARNALL, 1990
	Pb	165	BRIERLEY <i>et al.</i> , 1987

Excelentes resultados foram obtidos, em escala de laboratório, com os elementos cádmio, zinco e ouro com a microalga *Chlorella homosphaera*. As principais características dessa microalga, isolada da lagoa da Quinta da Boa Vista, é a capacidade de acumular grandes quantidades de metais (COSTA e LEITE, 1990; COSTA e LEITE 1991) e a alta resistência à presença de concentrações elevadas de metais pesados (COSTA *et al.*, 1991).

2.3.3. Bioissorção com fungos

Os fungos são micróbios desprovidos de clorofila, usualmente multicelulares, mas não diferenciados em raízes, caule e folhas. Variam em tamanho e em morfologia, desde leveduras microscópicas de uma única célula até gigantescos cogumelos pluricelulares. Interessam, particularmente, os organismos comumente chamados de leveduras, mofos e bolores. Os fungos verdadeiros são compostos de filamentos e massas de células, que constituem o corpo do organismo, denominado micélio. Reproduzem-se por fissão, por brotamento ou por meio de esporos que surgem em estruturas frutificantes, diferentes para certas espécies (PELCZAR *et al.*, 1980).

Fungos são capazes de acumular metais pesados e radionuclídeos de soluções diluídas (GADD, 1990b; VOLESKY, 1990b). São microorganismos de especial interesse para o estudo da bioissorção, pois, em geral, são fáceis de crescer, produzem grandes quantidades de biomassa e podem ser manipulados genética e morfológicamente (GADD, 1990b). A utilização dos fungos em diversas indústrias também assegura que a biomassa descartada como subproduto seja uma fonte barata de bioissorvente. Como exemplos podemos citar o fungo *Aspergillus niger* e a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. O fungo *Aspergillus niger* é produzido em quantidades substanciais na produção de ácido cítrico. A levedura *Saccharomyces cerevisiae* pode ser prontamente obtida de indústrias de álcool e cerveja.

O interesse pela utilização de fungos sob forma não viável, como um material bioissorvente, surgiu pela alta capacidade de acumulação de radionuclídeos por algumas espécies (TSEZOS e VOLESKY, 1981). A Tabela 5 resume alguns valores de acumulação de metais pesados e radionuclídeos obtidos com algumas espécies de leveduras e fungos. Os fungos filamentosos *Rhizopus arrhizus* e *Penicillium chrysogenum* são capazes de acumular metais pesados em valores próximos a 10% de sua massa e radionuclídeos em valores em torno de 20% de sua massa (VOLESKY, 1990b). Estudos mais recentes têm sido dirigidos em procedimentos de imobilização, na caracterização de modelos cinéticos e na utilização da biomassa de fungos em colunas percolação com leito empacotado (TSEZOS, 1993; APEL e TORMA, 1993).

Tabela 5. Resultados de bio sorção obtidos com leveduras e fungos.

Espécie	Metal	Sorção (mg/g)	Referência
<i>Candida utilis</i>	Cu	2	KHOVRYCHEV, 1973
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Cd	9	NORRIS e KELLY, 1977
<i>Aspergillus niger</i>	Cu	5	TOWNSLEY e ROSS, 1986
	Cd	4	KUREK <i>et al.</i> , 1982
	Th	17	TSEZOS e VOLESKY, 1981
	U	13	TSEZOS e VOLESKY, 1981
<i>Penicillium chrysogenum</i>	Cd	3	KUREK <i>et al.</i> , 1982
	Th	142	TSEZOS e VOLESKY, 1981
	U	70	TSEZOS e VOLESKY, 1981
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Cr	31	TOBIN <i>et al.</i> , 1984
	Mn	12	TOBIN <i>et al.</i> , 1984
	Cu	16	TOBIN <i>et al.</i> , 1984
	Zn	20	TOBIN <i>et al.</i> , 1984
	Ag	54	TOBIN <i>et al.</i> , 1984
	Cd	30	TOBIN <i>et al.</i> , 1984
	Hg	58	TOBIN <i>et al.</i> , 1984
	Pb	104	TOBIN <i>et al.</i> , 1984
	Th	185	TSEZOS e VOLESKY, 1981
	U	140	TSEZOS e VOLESKY, 1981
	U	195	TOBIN <i>et al.</i> , 1984

2.3.4. Bio sorção com subprodutos agroindustriais

Estudos de remoção de metais pesados com subprodutos agroindustriais (sementes, raízes, cascas, etc) também têm sido realizados. A grande vantagem desses materiais é a disponibilidade e a facilidade de obtenção. Porém, comparado com alguns microorganismos, a capacidade de sorção desses materiais na forma natural é geralmente mais baixa. A Tabela 6 apresenta resultados de sorção de metais obtidos com alguns subprodutos.

A fim de aumentar eficiência, diversos estudos foram dirigidos no sentido de modificar as propriedades superficiais dos materiais. O tratamento com formaldeído permite a remoção dos taninos solúveis e um aumento na capacidade de sorção de metais pesados (RANDALL *et al.*, 1978; FERRAREZI *et al.*, 1993). Tratamentos com ácido sulfúrico para a sulfonação de lignitos (IBARRA e MOLINER, 1984), com ácido tioglicólico para a

Tabela 6. Resultados de bio sorção obtidos com subprodutos agroindustriais.

Espécie	Metal	Sorção (mg/g)	Referência
Casca de amendoim (tratada com formaldeído)	Cu	70	RANDALL <i>et al.</i> , 1978
	Cd	99	RANDALL <i>et al.</i> , 1978
	Pb	210	RANDALL <i>et al.</i> , 1978
Lignito sulfonatado	Cu	40	IBARRA e MOLINER, 1984
Casca de cebola (forma natural)	Hg	30	ASAI <i>et al.</i> , 1986
Casca de amendoim (modificado com EDTA)	Cd	40	OKIEIMEN <i>et al.</i> , 1991
	Pb	40	OKIEIMEN <i>et al.</i> , 1991
Lignina de trigo (forma natural)	Cu	28	FERRAREZI <i>et al.</i> , 1993
Lignina de trigo (tratada com formaldeído)	Cu	40	FERRAREZI <i>et al.</i> , 1993
Casca de árvores (tratamento não publicado)	Cu	30-50	GABALLAH <i>et al.</i> , 1993
Casca de árvores (tratamento não publicado)	Pb	90	GOY e GABALLAH, 1994
Casca de árvores (tratamento não publicado)	Zn	43	GABALLAH e KILBERTUS, 1995
	Hg	50	GABALLAH e KILBERTUS, 1995

incorporação de grupos tiol (OKIEIMEN *et al.*, 1988) e com piridina e EDTA para a incorporação desse agente quelante (OKIEIMEN *et al.*, 1991) também foram realizados.

Um trabalho de DESHKAR *et al.* (1990) com a casca modificada da árvore *Harwickia binata* mostrou que essa possui uma boa capacidade de sorção do elemento mercúrio. A modificação da casca se fez necessária para prevenir a lixiviação do tanino solúvel reponsável pela coloração da solução. Valores máximos de mercúrio com a casca modificada foram de cerca de 20 mg/g.

GABALLAH *et al.* (1993), GABALLAH e GOY (1994) e GABALLAH e KILBERTUS (1995) também reportam que a casca modificada de *Pinus sylvestris* é capaz de acumular os metais zinco, cobre, chumbo e mercúrio. Os autores sugerem que o fenômeno de sorção ocorre por uma reação de troca iônica com grupos oxidrilas presentes

na casca modificada. GABALLAH e KILBERTUS (1995) descrevem um experimento realizado em um reator semi-piloto em batelada. As concentrações residuais de Ni, Cu, Zn, Cd e Pb presentes em um efluente industrial foram substancialmente diminuídas após uma hora de agitação com 25 kg/m³ de casca modificada, obtendo-se um efluente dentro dos níveis de emissão estabelecido pela legislação francesa.

Um amplo estudo experimental de bioadsorção com diferentes biomassas foi realizado por SAKAGUCHI e NAKAJIMA (1993). Nesse estudo foram comparados resultados de remoção de íons urânio (UO⁺²) com diversos tipos de folhas, cascas, raízes, frutos, flores, sementes e outros biomateriais. O melhores resultados foram obtidos com a casca de castanha, casca de cebola e tanino de caqui. O tanino de caqui tratado com formaldeído e imobilizado é capaz de sorver 1700 mg/g de urânio, sob a forma do íon urânio. A dessorção do urânio acumulado foi eficientemente realizada com soluções ácidas, permitindo a utilização do bioadsorvente em repetidos ciclos de sorção/dessorção. NAKAJIMA e SAKAGUCHI (1993) utilizaram o mesmo tanino na remoção de complexos de ouro (III). Valores de acumulação de 1000 mg/g foram obtidos quando o ouro encontrava-se na forma do íon tetracloroaurato. A dessorção do complexo de ouro da biomassa foi realizada com uma solução de tiouréia a pH 3. Os autores consideraram que o mecanismo de sorção de ouro não ocorre por adsorção física ou troca iônica, mas provavelmente por uma reação química mais complexa.

2.3.5. Bioadsorção com macrófitos aquáticos

Durante as últimas duas décadas têm havido um crescente interesse no uso de plantas aquáticas vasculares para a remoção de metais pesados de efluentes poluídos. A grande atenção dirigiu-se para a espécie *Eichhornia crassipes* (aguapé), por ser mundialmente distribuída e por causa de sua alta capacidade de produção de biomassa. Outras espécies estudadas foram a *Pistia stratiotes* (alface d'água), *Alternanthera philoxeroides*, *Ceratophyllum demersum* e *Potamogeton crispus*. A Tabela 7 apresenta valores de acumulação quando as plantas vivas foram expostas a ambientes com altas concentrações de metais.

Os primeiros trabalhos utilizando a *E. crassipes* para a remoção de metais pesados e outros poluentes de soluções aquosas foram desenvolvidos pelo "National Space Technology Laboratories" (NASA/NSTL) no Estados Unidos durante a década de 70. Estudos realizados em laboratório demonstraram que esse vegetal eficientemente remove concentrações diluídas de metais pesados, incluindo cobalto, níquel, estrôncio, prata,

Tabela 7. Resultados de bio sorção obtidos com macrófitos aquáticos vivos.

Espécie	Metal	Sorção (mg/g)	Referência
<i>Eichhornia crassipes</i>	Cr (VI)	40 (raízes)	SATYAKALA e JAMIL, 1992
	Cr (VI)	20 (pecíolos)	SATYAKALA e JAMIL, 1992
	Cr (VI)	12 (folhas)	SATYAKALA e JAMIL, 1992
	Cu	20 (raízes)	LEE e HARDY, 1987
	Cd	19 (raízes)	ROSAS <i>et al.</i> , 1984
	Cd	1,3 (pecíolos)	ROSAS <i>et al.</i> , 1984
	Cd	0,2 (folhas)	ROSAS <i>et al.</i> , 1984
	Ag	10 (toda planta)	PINTO <i>et al.</i> , 1987
	Pb	25,7 (raízes)	MURAMOTO e OKI, 1983
	Pb	1,8 (folhas)	MURAMOTO e OKI, 1983
	<i>Ceratophyllum demersum</i>	Cu	3,8 (toda planta)
Pb		22,6 (toda planta)	CARVALHO, 1992
<i>Pistia stratiotes</i>	Cr (VI)	30 (raízes)	SATYAKALA e JAMIL, 1992
	Cr (VI)	10 (folhas)	SATYAKALA e JAMIL, 1992
<i>Potamogeton crispus</i>	Co	3,6 (toda planta)	HAFEZ <i>et al.</i> , 1992
	Ce (III)	12 (toda planta)	HAFEZ <i>et al.</i> , 1992

cádmio, mercúrio e chumbo (WOLVERTON, 1975; WOLVERTON e McDONALD, 1975a; WOLVERTON e McDONALD, 1975b).

WOLVERTON e McDONALD (1976) utilizaram uma lagoa preenchida com *E. crassipes* no tratamento dos resíduos orgânicos e inorgânicos produzidos pela (NASA/NSTL). O tratamento através das plantas aquáticas permitiu uma substancial melhoria na qualidade da água (Tabela 8). Durante a operação da unidade de tratamento, as plantas eram periodicamente coletadas e dipostas em uma cava adjacente, devidamente preparada para evitar a lixiviação dos metais sorvidos. A borrifação de inseticidas sobre as plantas na lagoa foi necessária para evitar a proliferação de insetos no local.

Diversos trabalhos posteriores foram desenvolvidos sobre a remoção de metais pesados por macrófitos vivos. Experimentalmente, os estudos foram realizados em aquários de laboratório sob condições controladas. Os principais aspectos investigados foram o valor de acumulação de metais nas plantas, a cinética de sorção e a influência das condições químicas do meio aquoso.

Tabela 8. Variações dos parâmetros de qualidade da água influente e efluente no sistema de tratamento com *Eichhornia crassipes* da NASA/NSTL (adaptado de WOLVERTON e McDONALD, 1976)

Parâmetro	Influente	Efluente
pH	7,3 - 7,9	6,8 - 8,9
oxigênio dissolvido (mg/l)	0,78 - 7,10	3,2 - 10,6
carbono orgânico (mg/l)	27 - 146	7 - 29
DBO _{5dias} (mg/l)	33 - 171	1 - 9
DQO (mg/l)	192 - 245	29 - 57
N total (mg/l)	2,36 - 27,50	0,16 - 5,44
P total (mg/l)	0,48 - 3,88	0,04 - 1, 29
Concentração de prata (mg/l)	0,32 - 2,79	ND - 0,06

ND - não detectável pelo método de análise

MURAMOTO e OKI (1983) estudaram a remoção dos metais cádmio, chumbo e mercúrio pela planta *E. crassipes* durante um período de 16 dias. Os metais cádmio e mercúrio, em concentrações no meio aquoso de 1 a 8 mg/l, prejudicaram significativamente o crescimento das plantas. Esse efeito não foi observado para o chumbo. A concentração de metais nos tecidos do vegetal aumentou com o tempo de exposição e com a concentração de metal no meio aquoso. A maior parte dos metais concentraram-se nas raízes das plantas. Estudos posteriores de MURAMOTO *et al.* (1989) mostraram que a presença de níquel em concentrações de 4 a 8 mg/l também prejudicou o crescimento da planta. A acumulação de níquel e cádmio nas raízes e na parte aérea foram mais baixas na presença do tensoativo dodecil sulfato de sódio.

O'KEEFE *et al.* (1984) e HARDY e O'KEEFE (1985) estudaram a remoção de cádmio pela *E. crassipes*. Em sistemas estáticos, mostraram que o processo ocorre em duas etapas: uma etapa rápida, de cerca de 4 horas, e uma lenta, de no mínimo 72 horas. O emprego de um sistema de agitação da água permitiu uma redução do tempo da fase rápida, mostrando que a difusão dos metais no meio aquoso é um fator importantante na cinética de sorção pela planta viva. Os autores consideraram que a primeira fase ocorre predominantemente por adsorção e a segunda fase por absorção. A sorção foi favorecida em valores de pH neutros e a presença do elemento zinco no sistema diminuiu a taxa de remoção de cádmio. A presença de agentes complexantes como HEDTA, EDTA e CDTA

também prejudicaram a sorção do metal. Os autores propuseram que as raízes possuem grupos superficiais que reversivelmente adsorvem cádmio, possivelmente grupos carboxila.

PRAKASH *et al.* (1987) desenvolveram um modelo empírico e um modelo polinomial para descrever a cinética de remoção de cádmio com a planta viva em condições de laboratório. Demonstraram que o metal é absorvido pelas raízes e deslocado para diferentes partes da planta. Os mais altos níveis de cádmio foram encontrados nas raízes.

PINTO *et al.* (1983) investigaram a remoção de prata com o aguapé em laboratório. A permanência de indivíduos em soluções aquosas contendo 40 mg/l de prata, durante um período de 24 horas, permitiu uma alta remoção da prata do meio. Valores médios de acumulação no tecido vegetal foram de 10 mg/g (base seca). PINTO *et al.* (1987) demonstraram a viabilidade de recuperação da prata na forma metálica por pirólise e digestão química da biomassa.

Apesar da plantas removerem eficientemente metais pesados do meio aquoso, demonstrou-se que os metais produzem efeitos tóxicos nas plantas, resultando na inibição da síntese de clorofila, diminuição na produção de biomassa e necrose. KAY *et al.* (1984) reportam sinais de intoxicação da espécie *E. crassipes* quando exposta em soluções nutrientes com aproximadamente 0,5 mg/l de cádmio e 2,0 mg/l de cobre. Esses resultados estão de acordo com os descritos por BLAKE *et al.* (1987), que reportam efeitos tóxicos de cádmio a partir de concentrações de 1 mg/l.

JANA (1988) também estudou os efeitos dos metais cromo (VI) e mercúrio pela *E. crassipes* e subseqüentes mudanças no comportamento químico e biológico da planta. O autor analisou valores de acumulação de cromo (VI) de 1,0 mg/g nas raízes e de 0,08 mg/g na parte aérea, e valores de acumulação de mercúrio de 0,8 mg/g nas raízes e de 0,3 mg/g na parte aérea, quando expostos a concentrações de aproximadamente 1 mg/l desses elementos. Apesar de efeitos tóxicos terem sido constatados, a autora demonstra que a planta apresenta um alto grau de tolerância aos metais estudados. Trabalhando nas mesmas concentrações, LENKA *et al.* (1990) constatou efeitos genotóxicos decorrentes da acumulação de mercúrio na plantas.

DELGADO *et al.* (1993) conduziram estudos em laboratório para caracterizar a remoção dos elementos cromo (III), zinco e cádmio e os efeitos fitotóxicos desses elementos na *E. crassipes*. Os autores comprovaram que os três elementos foram eficientemente removidos de soluções diluídas (0,25 a 7 mg/l) pelas plantas em um período de 24 horas. Entretanto, a presença desses elementos reduziu significativamente a produção de biomassa pela planta. Dos elementos estudados, o cádmio foi o mais tóxico.

Pelos problemas de toxidez das plantas, controle do processo e deposição final das plantas, a direta aplicação da *E. crassipes* e outras espécies aquáticas na descontaminação de efluentes contendo metais pesados vem sendo negligenciada. Atualmente, aplica-se as propriedades de bio sorção de macrófitos aquáticos basicamente como um indicador biológico da qualidade da água e em prospecção geoquímica (SILVA, 1987; GONZALEZ *et al.*, 1989; SCHORIN *et al.*, 1991; AMAZARRAY, 1992; CARVALHO, 1992). Poucos estudos foram realizados no sentido de elucidar o mecanismo de sorção de metais pesados pelas plantas.

2.3.6. Aspectos de engenharia

A aplicação do processo de bio sorção em escala industrial para a remoção de metais pesados dissolvidos está vinculada a soluções de engenharia para diversos problemas, tais como: (a) produção e/ou coleta de biomassa; (b) imobilização da biomassa; (c) recuperação dos metais pesados e regeneração do material bio sorvente; (d) equipamentos e circuitos. Segue uma breve discussão sobre alguns desses aspectos.

2.3.6.1. Produção e/ou coleta de biomassa

A produção específica de biomassa microbiana em biorreatores para fins de bio sorção é uma alternativa de alto custo, e só deve ser economicamente viável caso a capacidade de acumulação de metais pesados seja realmente elevada. Os principais custos a serem computados são o meio de cultura, operação e manutenção dos biorreatores e processos de separação sólido-líquido e secagem da biomassa (SHULER e KARGI, 1992). Uma tentativa de produção do fungo *Rhizopus arrhizus* a baixo custo através da utilização de efluentes e subprodutos da indústria de alimentos foi realizada no Canadá (ORTECH, 1989). Não se sabe se esta tecnologia está sendo aplicada em escala industrial.

VOLESKY (1990b) aponta que uma alternativa seria a utilização de biomassas oriundas de processos bioquímicos, como da indústria de produção de álcool, cerveja, antibióticos, enzimas, etc. Entretanto a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, a mais largamente produzida, não apresenta uma alta capacidade de sorção de metais pesados. MATTUSCHKA e STRAUBE (1993) realizaram estudos com *Streptomyces noursei*, um actinomicete subproduto de uma unidade piloto de uma indústria farmacêutica, porém essa espécie também não se apresenta promissora. Ainda, deve-se levar em conta que, em operações de fermentação utilizadas na produção de compostos bioquímicos de alto valor, é

de procedimento das indústrias de biotecnologia a incineração da biomassa residual, a fim de preservar o segredo industrial de produção.

Subprodutos agroindustriais e plantas aquáticas apresentam a grande vantagem de poderem ser obtidos a custo nulo ou muito baixo. Algumas espécies de macrófitos aquáticos são consideradas pragas, pelo seu rápido crescimento, e a remoção delas de rios e lagos é uma prática freqüente para permitir o transporte fluvial. Variedades de equipamentos empregados no controle mecânico de plantas aquáticas encontram-se disponíveis no mercado. Alguns sistemas integrados realizam consecutivamente as etapas de coleta, deságue e transporte do material (CAW, 1982).

2.3.6.2. Imobilização da biomassa

O emprego da biomassa microbiana livremente suspensa na fase líquida é inconveniente. A necessidade de utilização de estágios de separação sólido-líquido (como sedimentação, centrifugação, flotação e/ou filtração) é inevitável e o conseqüente aumento do custo global de tratamento. A imobilização da biomassa parece ser a melhor solução para o problema, uma vez que permite o tratamento em reatores de leito empacotado ou em reatores de leito fluidizado (GADD, 1990a; MAKASKIE, 1990).

Tanto células vivas como mortas podem ser usadas em sistemas imobilizados, embora o emprego da biomassa não viável elimina problemas de toxicidade e suprimento de nutrientes. Os métodos mais comuns de imobilização de microorganismos são através de alginatos, poliacrilamidas e sílica gel (CHIBATA *et al.* 1986; BEDELL e DARNALL, 1990). Um método de imobilização em pelotas de polissulfona também foi desenvolvido pelo U.S. Bureau of Mines de Salt Lake City, EUA (JEFFERS *et al.*, 1991). TONG *et al.* (1994) estudaram diversos suportes poliméricos para a imobilização de microorganismos e concluíram que as melhores matrizes são o estireno e divinilbenzeno, polissulfonas e sílica gel.

Altos valores de bio sorção têm sido alcançados com estes procedimentos de imobilização, como os obtidos por COSTA e LEITE (1991), na qual obtiveram valores de recuperação de quase 100% do zinco de uma solução com 720 mg/l deste metal com a alga *Chlorella homosphaera* imobilizada em alginato. No entanto, a utilização desses compostos, embora providenciando bons resultados em laboratório, são ainda questionados na sua aplicabilidade em escala industrial por problemas de permeabilidade, resistência mecânica e custo (GADD, 1990a). Uma avaliação econômica foi realizada por KUYUCAK (1990) e, admitindo que a imobilização da biomassa não necessite mais de 5% em massa de material suporte, o custo de imobilização seria de aproximadamente R\$ 0,60 /kg de biomassa.

A biomassa de subprodutos agroindustriais e de macrófitos aquáticos, de uma maneira geral, podem ser trabalhados como sólidos particulados grosseiros, não necessitando a imobilização para um fácil manuseio.

2.3.6.3. Recuperação dos metais pesados

A aplicação industrial da biossorção depende também de uma fácil recuperação dos metais pesados da biomassa, e sob esse aspecto, é inevitável que sejam utilizados organismos mortos. Processos não destrutivos de recuperação são desejados para a regeneração dos biossorbentes em processos de múltiplos estágios de sorção/dessorção. A biossorção é frequentemente reversível através de simples tratamento químico ou físico-químico. A aplicação de carbonatos e bicarbonatos têm se mostrado efetiva na remoção de urânio da biomassa de fungos (VOLESKY, 1990a). Eluição com EDTA, tiouréia ou mesmo ácidos diluídos têm se mostrado também eficientes (GADD, 1990a). A manipulação do pH pode providenciar uma recuperação seletiva. DARNALL *et al.* (1986) mostraram que um sistema composto por diferentes metais pesados, íons como Cu^{+2} e Zn^{+2} foram dessorvidos da biomassa de algas (*Chlorella vulgaris*) usando uma solução aquosa 0.05 molar de ácido acético (pH 2,0), enquanto que os metais Au^{+3} , Ag^{+} e Hg^{+2} continuaram ainda ligados. Tratamentos posteriores com mercaptoetanol permitiram a recuperação do Au^{+2} e Hg^{+2} . Se a biomassa é de baixo custo, e os metais a serem recuperados valiosos, processos destrutivos de recuperação como a incineração ou a dissolução ácida/alcalina podem ser economicamente praticáveis.

A escolha do método de recuperação depende do mecanismo de acumulação do metal. Se a acumulação ocorre por adsorção extracelular, processos não destrutivos podem ser aplicados. Entretanto, se a acumulação ocorre por processos metabólicos e os metais ficam retidos intracelularmente, a recuperação somente pode ser realizada por processos destrutivos.

2.3.6.4. Equipamentos

Apesar de ainda não estabelecido industrialmente, equipamentos e circuitos que seriam utilizados no tratamento de efluentes com materiais biossorbentes seriam similares aos utilizados para carvões ativados e resinas trocadoras de íons. Basicamente, esses processos de contato sólido-líquido consistem em um ciclo de acumulação e um ciclo de eluição do metal. Os reatores que poderiam ser utilizados são tanques de agitação em

batelada, colunas de percolação e reatores de leito fluidizado (VOLESKY, 1990a; GADD, 1990a; TSEZOS e DEUTSCHMANN, 1990).

Reatores em batelada

O sorvente, sob forma de pó ou granular, é colocado em contato com o líquido através de um agitador que promove a necessária homogeneização e transferência de massa entre as fases sólida e líquida. Os tanques são geralmente de forma retangular e a presença de "baffles" pode ser necessária para evitar a formação de um vortex. Após a adsorção dos metais no sorvente, este deve ser separado da solução por processos de separação sólido-líquido. SADOWSKY *et al.* (1991) e MATIS e ZOUBOULIS (1994) sugerem que essa etapa seja realizada por flotação. O adsorvente carregado com metais pesados pode então ser queimado, regenerado ou apropriadamente despojado.

Colunas de percolação.

Colunas de percolação são geralmente de forma cilíndrica, e os grânulos de sorvente estão empacotados de forma a não se moverem. O líquido geralmente escoo através do leito de forma descendente, e raramente de forma ascendente. Os grãos tem que ser grandes o suficiente para evitar uma excessiva perda de pressão. A parte superior do leito, por onde entra a solução, torna-se primeiramente saturada. A parte inferior permite a remoção dos metais pesados residuais na solução. Quando o leito inteiro torna-se saturado, a coluna é retirada de serviço e o material regenerado. A regeneração pode ser feita na coluna ou separadamente. Um sério problema da utilização de colunas de percolação pode ser causado pela presença de material suspenso, que pode obstruir as vias de percolação do líquido. A solução mais adequada para este tipo de problema é a realização de um pré-tratamento do efluente para a remoção dos sólidos suspensos. A operação e o dimensionamento desse tipo de reator serão detalhados na seção 2.4.7 e 2.4.8.

Reatores de leito fluidizado

Nesses reatores, o sorvente é fluidizado em uma coluna pelo fluxo ascendente e contínuo do efluente, que permite um alto grau de mistura na coluna. As vantagens cinéticas do sistema podem compensar algumas desvantagens de operação, como a manutenção da estabilidade hidráulica. Sistemas que empregam leito fluidizado também tendem a perder grande porção das partículas sorventes ativas devido ao excessivo atrito. Por outro lado, uma importante vantagem desse sistema é que permite o tratamento de efluentes contendo material suspenso. Atualmente, a tecnologia de reatores de leito fluidizado é bastante desenvolvida e um considerável conhecimento existe sobre o assunto, incluindo diferentes modos de otimização do processo.

2.4. FUNDAMENTOS DE TROCA IÔNICA

Um material de troca iônica pode ser definido como uma matriz contendo íons ligados a grupos superficiais, capazes de serem trocados com íons da fase líquida circundante. Os aspectos teóricos e práticos do processo de troca iônica já estão estabelecidos na literatura, principalmente no que se refere a resinas de troca iônica comerciais (BDH, 1971; GRIMSHAW e HARLAND, 1975; SIMON, 1991). Alguns aspectos e conceitos dessa tecnologia serão discutidos nesse capítulo, a fim de aplicá-los no presente estudo, ou seja, na remoção de metais pesados por plantas aquáticas.

2.4.1. Materiais de troca iônica

O fenômeno de troca iônica é conhecido por ocorrer em um grande número de sólidos naturais, incluindo solos, humus, celulose, lã, proteínas, carvões, lignina, óxidos metálicos e células vivas (por exemplo: bactérias e algas). Aluminossilicatos, naturais ou sintéticos (zeolitas), têm sido utilizados desde o começo do presente século em tratamento de águas, e ainda são utilizados em operações de abrandamento. Entretanto, o uso de zeolitas apresenta-se limitado pelo fato de que são instáveis na presença de ácidos ou bases, operando somente na faixa de pH entre 6,0 e 8,5.

Um grande avanço na tecnologia de troca iônica resultou do trabalho dos químicos ingleses, I. B. A. Adams e E. L. Holmes. Em 1935, esses dois cientistas desenvolveram um material de troca iônica sintético baseado em resinas de fenol-formaldeído. Eles mostraram que grupos oxidrila de fenóis, não envolvidos na formação da estrutura polimérica, eram capazes de ionizar, permitindo que ocorresse a troca de cátions. Similarmente, pela condensação de aminas aromáticas com formaldeído, uma resina capaz de trocar ânions foi produzida. Adams e Holmes utilizaram fenóis derivados de taninos naturais na sintetização de suas resinas. Posteriores desenvolvimentos foram baseados na utilização de fenóis sintéticos, que conferiram melhores propriedades aos materiais.

Carvões sulfonatados foram desenvolvidos e utilizados comercialmente em operações de troca iônica. Esse material foi o primeiro produto catiônico estável em valores baixos de pH e, portanto, que permitiu a regeneração através de soluções ácidas diluídas. Carvões sulfonatados foram utilizados em operações de abrandamento e de desalcalinização até o advento dos materiais poliméricos.

Atualmente, a grande maioria das resinas de troca iônica tem sido manufaturada em matriz de poliestireno e divinilbenzeno, que demonstra uma maior estabilidade do que materiais derivados de fenóis. O monômero de estireno é polimerizado com 1 a 12% de

divinilbenzeno, formando um polímero de cadeia cruzada. A concentração de divinilbenzeno é que determinará a porosidade final do material. Essas resinas são apresentadas em duas formas principais. Em estrutura gelular, quando apresentam uma fase contínua com pequena porosidade, e em estrutura macrorreticular, quando apresentam uma fase descontínua, com grande área superficial e diâmetro de poros. Os grupos superficiais catiônicos, aniônicos ou quelantes são inseridos nessa matriz orgânica, determinando as características finais de troca iônica da resina. Outros polímeros, como acrílico, também são utilizados na matriz de materiais de troca iônica sintéticos.

2.4.2. Grupos superficiais

Basicamente, os grupos superficiais reponsáveis por troca iônica são classificados em 5 tipos básicos: São eles:

- catiônicos fortemente ácidos;
- catiônicos fracamente ácidos;
- aniônicos fortemente básicos;
- aniônicos fracamente básicos;
- quelantes.

Os materiais ditos como catiônicos são aqueles que trocam cátions, e os materiais aniônicos aqueles que trocam ânions. A classificação entre fortes e fracos é oriunda de quando derivados de um ácido ou base forte ou de um ácido ou base fraca. Resinas quelantes são aquelas que apresentam um grupo superficial específico, que permite que se obtenha um alto índice de seletividade por um determinado elemento. A Tabela 9 resume as características de alguns tipos de resinas vendidas no comércio.

Os valores de pK listados mostram que o radical sulfonato, um grupo catiônico forte, está ionizado em qualquer valor de pH maior do que 1. As resinas catiônicas fortes mostram-se muito pouco seletivas e removem cátions em praticamente qualquer pH. Os grupos aniônicos fortes tri-metil-amina e di-metil-metanol-amina, aminas quaternárias, estão ionizados em qualquer valor de pH menor do que 13, também removendo ânions de forma muito pouco seletiva.

Grupos superficiais catiônicos fracos não estão ionizados quando o pH encontra-se abaixo do valor característico de dissociação. Usualmente só exibem um comportamento de troca iônica máximo em valores acima do seu pK. Os principais grupos catiônicos fracos são o carboxila ($pK \approx 4,7$) e oxidrilas ($pK \approx 9,0$). De maneira análoga, grupos superficiais

Tabela 9. Resinas de troca iônica catiônicas, aniônicas e quelantes (SIMON, 1991).

Grupo superficial	Fórmula química	Características
Sulfonato	$R-SO_3H$	catiônica forte, $pK < 1$
Carboxila	$R-COOH$	catiônica fraca, $pK 4-6$
Tri-metil-amina	$R-N(CH_3)_3 OH$	aniônica forte - tipo I, $pK > 13$
Di-metil-etanol-amina	$R-N-(CH_3)_2 (CH_2)_2 OH$	aniônica forte - tipo II, $pK > 13$
Di-metil-amina	$R-N(CH_3)_2 OH$	aniônica fraca, $pK 7-9$
Tiol	$R-SH$	quelante, preferência por metais que precipitam na forma de sulfetos (Ag, Hg, Cu)
Aminofosfônico	$R-NH(CH_2)PO_3H_2$	quelante, aplicado para a maioria dos cátions multivalentes
Iminodiacético	$R-N(CH_2)_2(COOH)_2H_2$	quelante, alta seletividade para cobre, níquel e cobalto

aniônicos fracos não se dissociam em água em pH maiores do que seu pK. Esses radicais são geralmente aminas primárias ou secundárias (pK entre 7 e 9).

Grupos quelantes apresentam como característica a alta seletividade por alguns elementos químicos e, como decorrência, uma alta energia de ligação com esses elementos afins. Exemplos são os radicais tiol, aminofosfônico e iminodiacético. Esses grupos são utilizados em situações onde deseja-se a remoção seletiva de algumas das espécies em solução.

2.4.3. Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca iônica de um material define o número de grupos superficiais na matriz. É geralmente expressa pelo número de miliequivalentes de grupos superficiais por unidade de massa, ou por unidade de volume. Esse parâmetro é amplamente utilizado no controle diário de operações de troca iônica e no dimensionamento de unidades industriais.

Técnicas padrões para a determinação da capacidade de troca iônica são reportadas na literatura (SIMON, 1991). A capacidade de troca iônica medida pode ser a "capacidade de troca iônica total", realizada em condições ótimas de pH ou a "capacidade de troca iônica

Tabela 10. Capacidade total de troca iônica de materiais naturais e resinas sintéticas (BDH, 1971; SIMON, 1991).

Material	Capacidade de troca iônica (meq/g)	Capacidade de troca iônica (meq/ml)
Montmorilonita - $(Ca,Mg)O(Al_2i_3O_{13}).6H_2O$	1,5	-
Heulandita - $Ca(Al_2Si_6O_{16}).5H_2O$	3,3	-
Natrolita - $Na_2(Al_2Si_3O_{18}).2H_2O$	5,3	-
Resina catiônica forte, IR-120P	5,0	1,9
Resina catiônica fraca, IRC-50	10,0	3,5
Resina aniônica forte, IRA-20	4,2	1,2
Resina aniônica fraca, IRA-68	4,2	1,2
Resina com grupos tiol, GT-73	4,5	1,4
Resina com grupos iminodiacético, IRC-718	4,0	1,1

em um determinado valor de pH". Valores típicos da capacidade de troca iônica de alguns materiais são apresentados na Tabela 10.

2.4.4. Coeficientes de seletividade e termodinâmicos

Materiais de troca iônica poderão mostrar uma preferência por tipo particular de íon. Essa preferência pode ser caracterizada em termos de um "coeficiente de seletividade". Em uma reação de troca iônica onde dois íons de mesma carga são trocados, o coeficiente de seletividade será dado por:

$$A_1 + B_r = A_r + B_1 \quad (10)$$

$$K_s^{A/B} = \frac{[A]_r \cdot [B]_i}{[B]_r \cdot [A]_i} \quad (11)$$

E em uma reação de troca iônica com íons de cargas diferentes, por:

$$K_s^{A/B} = \frac{[A]_r^b \cdot [B]_i^a}{[B]_r^a \cdot [A]_i^b} \quad (12)$$

Tabela 11. Coeficientes de seletividade $K_s^{Cu/Ca}$ e $K_s^{Ni/Ca}$ para algumas resinas de troca iônica (SENGUPTA *et al.*, 1991; SIMON, 1991).

Resina de troca iônica	Coeficiente de seletividade em pH 4,0
IR-120P, resina a base de grupos sulfonatos, 8% c.l.*	$K_s^{Cu/Ca} = 1,4$ $K_s^{Ni/Ca} = 0,9$
IRC-50, resina a base de grupos carboxila	$K_s^{Cu/Ca} = 20$ $K_s^{Ni/Ca} = 1,5$
IRC-718, resina a base do grupo iminodioacético	$K_s^{Cu/Ca} = 2.300$ $K_s^{Ni/Ca} = 57$

* - 8% de divinilbenzeno na matriz.

onde: r e l representam as fases resina e líquido

a e b os valores absolutos das cargas dos íons A e B

Então, se $K_s^{A/B} > 1$, o material mostra preferência pelo íon A, e se $K_s^{A/B} < 1$, preferência pelo íon B. A Tabela 11 mostra os coeficientes de seletividade de algumas resinas de troca iônica.

Corrigindo-se os valores da concentração pelos coeficientes de atividade das espécies A e B, é possível estimar a constante termodinâmica da reação de troca iônica.

$$K^{A/B} = \frac{[A]_r^b \cdot [B]_l^a \cdot \gamma_{Bl}}{[B]_r^a \cdot [A]_l^b \cdot \gamma_{Al}} \quad (13)$$

onde: γ_{Al} = coeficiente de atividade da espécie A

γ_{Bl} = coeficiente de atividade da espécie B

Os valores do coeficiente de atividade podem ser obtidos pela equação de Debye-Hückel (GLASSTONE, 1960).

$$\log \gamma = - \frac{(A \cdot Z_i^2 \cdot I^{0.5})}{(1 + B \cdot a \cdot I^{0.5})} \quad (14)$$

$$I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot Z_i^2 \quad (15)$$

onde: A = constante que vale 0,5

Z_i = valência do íon

c_i = concentração molar do elemento

I = força iônica

B = constante que depende da temperatura e da constante dielétrica do meio água a 25°C = $0,328 \times 10^8$.

a = diâmetro eficaz médio do íon

$\text{Na}^+ = 4,0-4,5 \times 10^{-8}$

$\text{Ca}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{Zn}^{+2}$ e $\text{Ni}^{+2} = 6 \times 10^{-8}$

$\text{H}^+ = 9,0 \times 10^{-8}$

O valor da variação da energia livre do sistema (ΔG), a uma determinada temperatura, está relacionada com a constante termodinâmica pela seguinte equação:

$$\Delta G = - R \cdot T \cdot \ln K \quad (16)$$

onde: R = constante universal dos gases

T = temperatura do sistema

2.4.5. Isotermas de adsorção

Quando a massa m de um material de troca iônica é agitado em um volume V de uma solução com uma concentração de soluto C_0 , em uma determinada temperatura, após um período de tempo será atingido o equilíbrio. Nessa situação, o soluto tem uma distribuição definida entre as fases sólida e líquida. Realizando-se esse procedimento para soluções com concentrações crescentes de soluto, é possível construir uma isoterma de adsorção que relaciona a capacidade de sorção do sólido com a concentração residual do soluto a uma determinada temperatura.

Como o fenômeno de troca iônica é uma forma de sorção, é geralmente possível descrever o equilíbrio de um íon entre a fase sólida e a líquida em termos de um dos convencionais modelos de isotermas. As duas formas mais comuns são o modelo de Langmuir e a equação empírica de Freundlich (WEBER, 1972; ADAMSON, 1990).

Isoterma de Langmuir

Partindo de considerações de natureza cinética, Langmuir deduziu uma equação válida para a adsorção em uma única camada molecular. O modelo admite que a superfície

do sólido é uniforme e constituída de sítios ou centros ativos idênticos e independentes entre si, de tal forma que a capacidade de adsorção de um sítio não depende da proximidade de outros já ocupados.

Considerando que M seja a massa de soluto para saturar todos os sítios ativos da superfície e que m seja a massa efetivamente adsorvida, então a fração dos sítios ocupada pelo soluto será:

$$\theta = \frac{m}{M} \quad (17)$$

a fração livre e disponível para a adsorção

$$1 - \theta \quad (18)$$

Atingido o equilíbrio de adsorção, em dadas condições de temperatura e pressão, a velocidade de adsorção é igual a velocidade de dessorção. Admitindo-se que a velocidade de adsorção seja proporcional aos seguintes fatores:

(a) número de colisões das moléculas do soluto, por unidade de área do sólido, na unidade de tempo;

(b) fração de sítios disponíveis para a adsorção ($1 - \theta$);

(c) a um termo de ativação $\exp^{-E_A/RT}$, onde E_A é a energia para a adsorção.

e que a velocidade de dessorção seja proporcional a:

(a) fração dos sítios já ocupada pelo soluto adsorvido (θ);

(b) a um termo de ativação $\exp^{-E_D/RT}$ onde E_D é a energia para a dessorção.

Atingido o equilíbrio, verifica-se igualdade entre as duas velocidades, assim que:

$$k_A \cdot C \cdot (1 - \theta) \cdot \exp^{-E_A/RT} = k_D \cdot \theta \cdot \exp^{-E_D/RT} \quad (19)$$

$$C = k \cdot \exp^{\Delta H/RT} \cdot \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (20)$$

onde:

$$k = \frac{k_D}{k_A} \quad (21)$$

$\Delta H = E_A - E_D$ é o calor de adsorção, sendo $E_A < E_D$

Admitindo que ΔH é independente da fração de sítios já ocupada pela moléculas do soluto, e que b é uma constante que depende da temperatura, mas não de θ , pode-se escrever:

$$k \cdot \exp^{\Delta H/RT} = \frac{1}{b} \quad (22)$$

A equação passa, pois, à seguinte forma:

$$\theta = \frac{b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad \text{ou} \quad (23)$$

$$\frac{m}{M} = \frac{b \cdot C}{(1 + b \cdot C)} \quad (24)$$

Os parâmetros b e M da equação podem ser determinados experimentalmente. Para tanto, é conveniente linearizar a equação, dando-lhe a forma:

$$\frac{C}{m} = \frac{1}{b \cdot M} + \frac{C}{M} \quad (25)$$

segundo a qual C/m é uma função linear de C . Da inclinação da reta obtém-se M , e da intersecção da reta com a ordenada, a constante b .

A partir de isotermas em diferentes temperaturas, o valor da variação da entalpia pode ser estimada pela linearização da equação (22):

$$\ln b = \ln \frac{1}{k} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (26)$$

que permite obter o valor ΔH pelo coeficiente angular da reta quando $1/T$ é plotado com o $\ln b$.

Isoterma de Freundlich

Essa equação foi proposta por Freundlich em 1910, inicialmente em bases puramente empíricas, mas pode ser derivada teoricamente para um modelo onde a energia de adsorção varia exponencialmente com a fração de soluto adsorvido.

$$m = k.C^{1/n} \quad (27)$$

onde: m = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente

C = concentração do soluto no equilíbrio

k e n = constantes que dependem da temperatura e da natureza do adsorvente e do soluto.

O cálculo das constantes é geralmente realizado transformando a equação para sua forma linearizada:

$$\log m = \log k + \frac{1}{n} \log C \quad (28)$$

2.4.6. Cinética de troca iônica

O fenômeno de troca iônica ocorre entre duas fases, geralmente uma sólida e uma líquida. A velocidade do processo depende da velocidade das diversas etapas envolvidas no fenômeno. Essas etapas são (WEBER, 1972):

- (a) transporte do íon do meio aquoso para a superfície externa das partículas;
- (b) transporte através do filme, ou camada limite, na superfície da partícula;
- (c) transporte dos íons através dos poros do material para o sítio de reação;
- (d) reação de troca iônica;
- (e) transporte dos íons trocados através dos poros do material para a superfície;
- (f) transporte através do filme, ou camada limite, na superfície da partícula;
- (g) transporte dos íons trocados da superfície da partícula para o meio aquoso.

A velocidade na qual a reação de troca iônica chega na condição de equilíbrio raramente depende da real velocidade da reação (etapa d). A taxa na qual os íons são trocados geralmente é controlada pelas etapas a-c e e-g. Em sistema em batelada, devidamente agitados, ou em sistemas de leito empacotado, com uma vazão adequada, a cinética do processo é geralmente determinada pela difusão no filme de água ao redor das partículas ou pela difusão nos poros das partículas.

Diferenças práticas e operacionais ocorrem entre reações controladas pela difusão no filme ou pela difusão nos poros. Processos controlados pela difusão no filme são dependentes das condições hidrodinâmicas do sistema - a taxa de troca iônica aumenta com o aumento da velocidade de rotação ou com o aumento da velocidade de percolação -

enquanto que, quando controlados pela difusão nos poros, as condições hidrodinâmicas não influenciam sensivelmente na velocidade da reação. Em sistemas controlados pela difusão no filme, a velocidade de troca iônica varia inversamente com o tamanho da partícula, enquanto que, quando controlados pela difusão nos poros, varia inversamente com o quadrado, ou uma maior ordem, do tamanho da partícula. Ainda, a difusão no filme tende a predominar quando a concentração dos íons na solução é baixa, enquanto que a difusão nos poros quando há uma alta concentração dos íons no meio aquoso.

A literatura reporta modelos matemáticos que corretamente descrevem situações controladas por cada um dos mecanismos. Em ambos os casos, a velocidade da reação é proporcional a uma constante, sendo essa a constante de difusão no filme ou a constante de difusão nos poros (WEBER e THALER, 1983). Entretanto, estudos com diversos materiais demonstraram que, na maioria das situações, ambos mecanismos estão presentes, sendo conveniente a utilização de uma constante que abranja ambos modelos, sendo essa conhecida como a constante global de transferência de massa (k^o) (IBARRA e MOLINER, 1984; DAS *et al.*, 1993). A aplicação dessa constante no dimensionamento de colunas de percolação será discutida na seção 2.4.8..

2.4.7. Colunas de percolação em operações de troca iônica

O modo de operação mais comum em processos de troca iônica é através de colunas de percolação com leito empacotado. O líquido tratado é constantemente removido, o que permite a otimização da capacidade de sorção do material, obtendo-se uma alta eficiência mesmo quando a seletividade do processo é baixa.

Colunas de troca iônica geralmente são operadas em um nível consideravelmente abaixo da sua capacidade teórica. Uma vez que as reações de troca iônicas são reações de equilíbrio, um excesso de resina é mantido para garantir a qualidade do líquido tratado. A operação é geralmente realizada nas seguintes etapas: (a) carregamento, (b) eluição e (c) lavagem.

Carregamento

Na operação de carregamento, também chamada de adsorção ou exaustão, ocorre a real troca de íons no sistema, obtendo-se o líquido tratado. Na operação, a saturação do material ocorre no sentido do fluxo do efluente através de uma hipotética zona de transferência de massa, até que, após a saturação do sorvente, os íons presentes na alimentação aparecem na saída da coluna.

Esse modelo, comumente referido como "curva de saturação", representa a combinação do equilíbrio químico e dos fatores cinéticos que controlam o desempenho de uma operação em particular. Essa curva, geralmente é construída pela fração da concentração do soluto na saída e entrada do reator (C/C_0) pelo volume tratado. Em uma curva de saturação, o "ponto de quebra" é conceituado como o ponto onde a concentração do efluente não mais atinge o objetivo do tratamento e o ponto de "saturação prática" é onde o material encontra-se pronto para a etapa de regeneração.

A operação de carregamento pode ser realizada em uma ou várias colunas. A utilização de várias colunas apresenta como vantagem a possibilidade de regeneração de uma coluna sem haver a paralisação do processo. Também, é otimizada a capacidade de saturação do material, uma vez que a regeneração é realizada quando a coluna atingiu o ponto de saturação prática. A Figura 5 apresenta as curvas de saturação com um sistema simples e um sistema múltiplo de colunas.

As vazões em sistemas de leito empacotado variam de acordo com o tipo de material sorvente e soluto. No caso de resinas de troca iônica, vazões típicas são da ordem de 0,1 a 0,2 volumes de leito por minuto para granulometrias entre 0,29 mm e 1,17 mm.

Regeneração

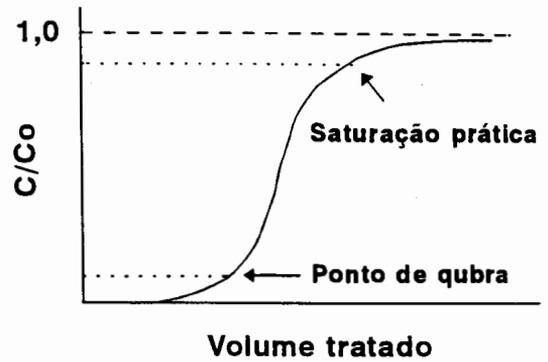
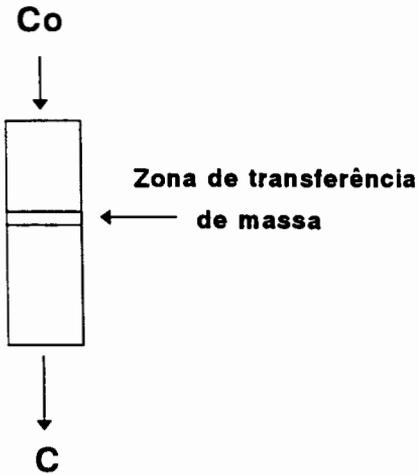
A etapa de regeneração, após a exaustão do sorvente, requer uma apropriada técnica. A regeneração de materiais de troca iônica catiônicos é geralmente realizada com HCl ou H_2SO_4 , e a regeneração de materiais aniônicos com NaOH ou NH_4OH .

Quando utilizado um regenerante em particular, há três parâmetros a serem considerados: a concentração, o volume requerido e a vazão de percolação. Concentrações da ordem de 1,0 Normal são geralmente empregadas. Na prática, é recomendada uma razão de 4 miliequivalentes de regenerante por miliequivalentes de resina para materiais catiônicos fortes ou aniônicos fortes e de 2 miliequivalentes de regenerante por miliequivalentes de resina para materiais catiônicos fracos ou aniônicos fracos. Vazões recomendadas para o fluxo de regeneração são da ordem de 0,05 a 0,1 volumes de leito por minuto.

Lavagem

Posteriormente a etapa de regeneração, faz-se necessário a lavagem do leito para a remoção do excesso de regenerante. Recomenda-se que o primeiro volume de leito de água adicionada seja passado na mesma vazão da solução de regeneração, e, após, a um fluxo duas vezes maior. Geralmente, cerca de 10 volumes de leito de água é o suficiente para uma eficiente remoção do regenerante.

Sistema de uma coluna



Sistema de colunas múltiplas

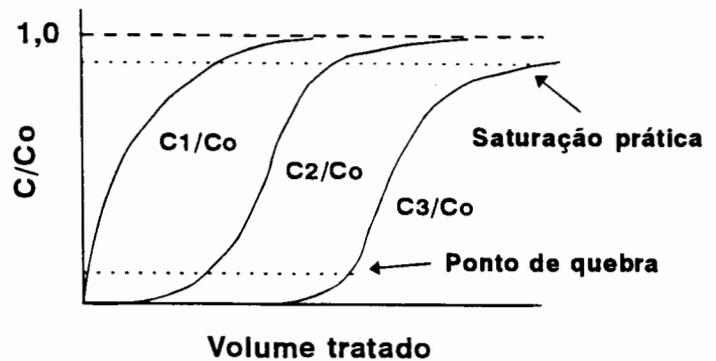
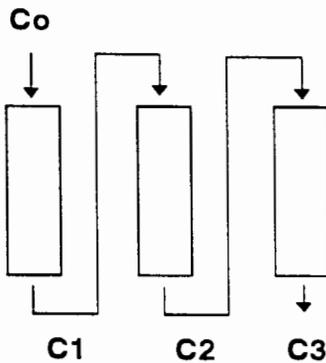


Figura 5. Curvas de saturação em colunas de percolação em sistemas simples e múltiplos (adaptado de WEBER e THALER, 1983).

2.4.8. Dimensionamento de colunas de troca iônica

No fenômeno de troca iônica há o movimento de íons para os sítios no interior do material, e ao mesmo tempo, o movimento dos íons trocados para o meio aquoso. O efeito cinético desse processo na fase líquida pode ser descrito pela seguinte equação diferencial (WEBER, 1972):

$$Q \cdot \frac{dC}{dm} = \frac{k^{\circ} \cdot \alpha}{\rho_p \cdot \rho_l} \cdot (C - C_e) \quad (29)$$

onde: Q = vazão do efluente

ρ_p = massa específica "bulk" do sorvente;

ρ_l = massa específica do fluido;

m = massa de sorvente na coluna

k° = coeficiente de transferência de massa global

α = área superficial do material por unidade de volume

C = concentração de íons no líquido no tempo t

C_e = concentração de íons no líquido em equilíbrio com o sorvente

A equação 29 pode ser integrada entre duas concentrações de soluto, de forma que a massa de biossorvente necessária em uma determinada operação pode ser estimada por:

$$m = \frac{\rho_p \cdot \rho_l \cdot Q}{k^{\circ} \cdot \alpha} \int_{C_1}^{C_2} \frac{dC}{(C - C_e)} \quad (30)$$

Aplicações práticas de dimensionamento de colunas de sorção por esse procedimento são reportadas por WEBER (1972) para a remoção de cádmio por resinas de troca iônica, IBARRA e MOLINER (1984) para a sorção de cobre em lignitos sulfonados e por DAS *et al.* (1993) para a sorção de chumbo em vermiculita.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. COLETA E PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS SORVENTES

As plantas aquáticas *Potamogeton lucens*, *Salvinia herzogii*, *Cabomba* sp., *Ceratophyllum demersum* e *Myriophyllum brasiliensis* foram coletadas na Lagoa do Gentil, Município de Tramandaí - RS. A espécie *Eichhornia crassipes* foi coletada na barragem Lomba do Sabão, Município de Viamão - RS. Logo após a coleta, as plantas foram lavadas com água da torneira e secas a 60°C até peso constante. As biomassas foram então moídas em um moinho de facas para a granulometria inferior a 0,25 mm, 0,59 mm, 2,00 mm ou 4,00 mm. As plantas secas foram guardadas em sacos plásticos em local seco e arejado.

Na transformação para a forma hidrogenada, as biomassas foram colocadas sobre um meio filtrante e tratadas com HCl 10% por um período de 30 minutos. Lavou-se os materiais com água deionizada até que a água de lavagem apresentasse pH acima de 3,8 (ponto de virada do indicador alaranjado de metila). Os tecidos vegetais na forma hidrogenada foram empregados na forma úmida ou então secos e embalados.

A Figura 6 apresenta um fluxograma mostrando esquematicamente o procedimento de preparação dos biossorventes.

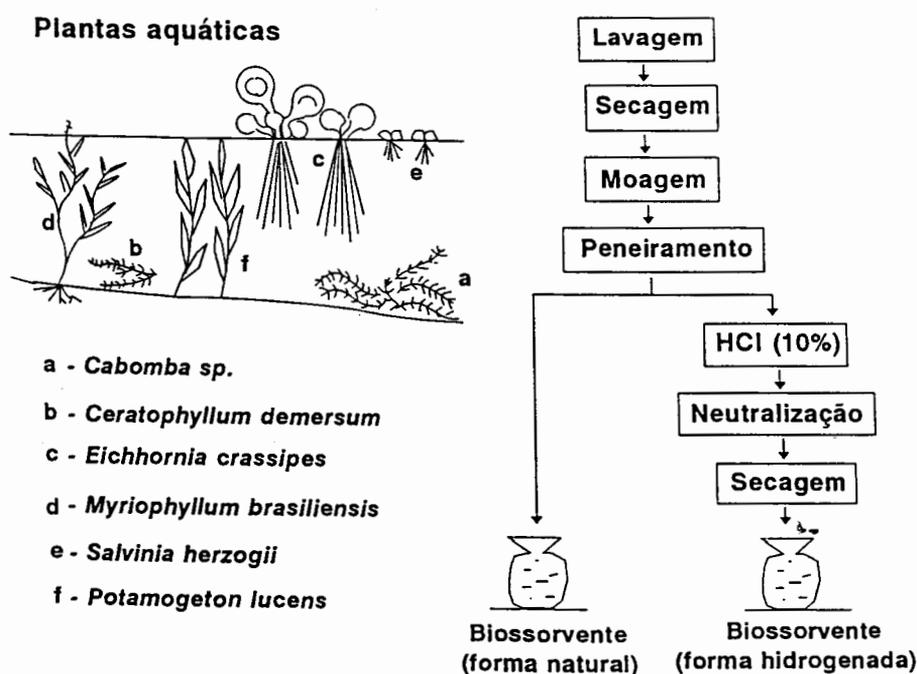


Figura 6. Procedimento de preparação dos biossorventes.

Os subprodutos agroindustriais casca de cebola, casca de soja, casca de trigo, casca de acácia-negra (após extração do tanino), palha de milho, casca de cevada, sabugo de milho, casca de aveia, casca de arroz, serragem de pinus e bagaço de cana-de-açúcar foram obtidos em diversos locais do Estado do Rio Grande do Sul. O processo de preparação desses biossorventes, para granulometria inferior a 0,59 mm, foi o mesmo do realizado para os macrófitos aquáticos na forma natural.

A resina de troca iônica IRC-50 foi fornecida pela Rohm and Haas do Brasil Ltda, Jacareí - SP. Os grãos são de formato esférico com diâmetro entre 0,29 mm e 1,17 mm. Apresentam estrutura macrorreticular, desenvolvida em matriz de ácido metacrílico e divinilbenzeno. Os grupos funcionais são carboxila e encontram-se na forma hidrogenada. Detalhes químicos e operacionais para a utilização da resina estão especificados no catálogo do fabricante (ROHM and HAAS, 1989).

3.2. REAGENTES, SOLUÇÕES E EFLUENTES INDUSTRIAIS

Os seguintes reagentes foram empregados no preparo das soluções de metais: Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (pureza analítica). As soluções de metais foram preparadas a partir de diluições em água de soluções "stock" de 1000 mg/l. Água deionizada foi utilizada nos estudos de sorção em batelada e água da torneira nos estudos de sorção em coluna de percolação. Ajustes de pH foram realizados com soluções 1,0 N e 0,1 N de H_2SO_4 ou HNO_3 e NaOH .

Os agentes tensoativos estudados foram óleo de pinho comercial, nonil-fenol condensado com óxido de etileno comercial (Arcopal-60) e oleato de sódio de pureza analítica. Empregou-se também o agente quelante etilendiaminotetracetato dissódico (EDTA) e o agente complexante cianeto de sódio (NaCN), ambos de pureza analítica. A oxidação dos cianetos foi realizada com hipoclorito de sódio (5 a 6 %).

O efluente industrial proveniente de operações de galvanoplastia foi fornecido pela Metalúrgica Michelleto, uma indústria situada no Município de Canoas - RS. O efluente foi coletado na saída da estação de tratamento dessa empresa e apresenta, tipicamente, concentrações residuais de metais pesados (Ni, Cu, Zn), outros cátions metálicos, agentes surfactantes e produtos da oxidação de cianetos e da redução de cromo (VI).

O efluente industrial derivado de um processo de produção de sulfato de cobre foi fornecido pela Companhia Brasileira do Cobre, localizada no Município de Caçapava - RS. O efluente, após tratamento por precipitação em pH 8,0, apresenta concentrações residuais de cobre e uma alta concentração de íons Na^+ e SO_4^{2-} .

3.3. ANÁLISES

3.3.1. Forma e granulometria

A forma das partículas foi determinada visualmente em uma lupa (aumento de 10x) e por microscopia ótica (aumento de 100x e 400x). Detalhes da textura e estrutura foram observadas por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio da Japan Electron Optic Laboratory modelo JSM-840A.

A distribuição granulométrica das partículas foi medida por peneiramento a seco sob agitação mecânica ou, alternativamente, por difração de raios laser em um medidor de tamanho de partículas da Malvern modelo 3601.

3.3.2. Massa específica "bulk" e massa específica aparente

A massa específica "bulk" foi determinada pela medida da massa de material contida em um recipiente de volume conhecido (rasado com um disco de vidro plano). Nenhum tipo de agitação ou compactação foi realizada sobre as biomassas.

A massa específica aparente das plantas secas foi medida por picnometria, utilizando álcool etílico 96^o GL.

3.3.3. Retenção de água

Determinou-se a capacidade de retenção de água pela diferença na massa do material quando molhado e quando totalmente seco. Para a remoção do excesso de água na superfície do biossorbente, o material foi colocado sobre um meio poroso e o excesso de água removido por vácuo. O valor da retenção de água foi expresso em gramas de água por grama de biomassa seca. Detalhes do procedimento podem ser encontrados em SIMON (1991).

3.3.4. Área superficial

A área superficial específica dos sorventes foi medida pelo método de adsorção de azul de metileno (van den HUL e LYKLEMA, 1968). Volumes de 100 ml contendo várias concentrações de azul de metileno foram agitados em frascos de vidros por 1 hora a 25°C com 0,1 g de biossorbente. Experimentos cinéticos preliminares indicaram que esse tempo é suficiente para atingir o equilíbrio. Subseqüentemente, a concentração final do corante na solução foi determinada a 656 nm em um espectrofotômetro de absorção molecular

ultravioleta-visível CG modelo 8000. A adsorção do corante seguiu o modelo de Langmuir e a área superficial foi calculada a partir da saturação, assumindo que as moléculas de azul de metileno adsorvam-se em uma monocamada e que tenham uma área projetada de 108 \AA^2 .

A área superficial geométrica foi medida por difração de raios laser no aparelho Malvern modelo 3601.

3.3.5. Proteínas, óleos e graxas, carboidratos e cinzas

A caracterização da composição bioquímica dos biomateriais em termos de proteínas, óleos e graxas, carboidratos e cinzas seguiram os procedimentos descritos no "Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists" (AOAC, 1980). As análises de proteínas foram realizadas pelo método de Kjeldahl. O fator de multiplicação empregado para a relação nitrogênio-proteínas foi 6,25. Óleos e graxas foram medidos por extração com éter de petróleo em Soxhlet, e o teor de cinzas determinado gravimetricamente por queima a 550°C . O conteúdo de carboidratos foi calculado pela diferença da massa total e a massa de proteínas, óleos e graxas e cinzas. Os resultados foram expressos em base seca, corrigidos pela análise de umidade realizada a 105°C por 1 hora.

3.3.6. Teor de P, S, Na, K, Ca, Mg, Ni, Cu, Zn, Fe e Mn em tecidos vegetais

Nas análises dos elementos químicos enxofre P, S, Na, K, Ca, Mg, Ni, Cu, Zn, Fe e Mn em tecidos vegetais, as amostras foram digeridas em um bloco-digestor com HNO_3 - HClO_4 . A concentração de enxofre e fósforo no extrato foi medida colorimetricamente pelos métodos descritos no "Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists" (AOAC, 1980). Os elementos Na e K foram determinados por fotometria de chama em um equipamento da Evans S. Selenium Ltda modelo Corning-EEL. Os elementos Ca, Mg, Ni, Cu, Zn, Fe e Mn foram analisados por absorção atômica em um espectrofotômetro CG modelo 7000 BC (duplo feixe). A concentração de metais nos extratos foi obtida a partir de curvas de calibração preparadas a partir de soluções padrão de 1000 mg/l (marca Merck).

3.3.7. Hidrofobicidade

O método de partição líquido-líquido, pela distribuição dos sólidos em dois líquidos imiscíveis, descrito por SHERGOLD and STRATTON-CRAWLEY (1981), foi utilizado na caracterização da hidrofobicidade ou hidrofiliicidade dos materiais. No procedimento, a biomassa foi suspensa em água, colocada em uma proveta com uma igual proporção

volumétrica de hexano e o sistema agitado. O material remanescente na fase aquosa foi considerado hidrofílico, enquanto que se considerou hidrofóbico o transferido para a fase orgânica. Os resultados foram expressos em porcentagem da massa da amostra inicial deslocada para o hexano e para a água.

3.3.8. Potencial interfacial zeta

O potencial interfacial no plano de cisalhamento partícula/solução (ou potencial zeta) em função do pH foi determinado em um medidor de mobilidade eletroforética da Rank Brothers modelo LTD. O pH do meio foi ajustado com NaOH e HNO₃ de pureza analítica e a força iônica foi mantida constante em 1×10^{-3} M de NaNO₃. Cerca de 20 leituras foram realizadas em cada pH. O potencial zeta foi calculado através da equação de Smoluchowski (HUNTER, 1981).

$$m = \frac{V}{E} \quad (31)$$

$$\xi = \frac{m \cdot u}{D} \quad (32)$$

onde: ξ = potencial zeta (V)

m = mobilidade eletroforética ($m^2/V.s$)

V = velocidade eletroforética (m/s)

E = campo elétrico (V/m)

u = viscosidade do meio ($N.s/m^2$)

D = permissibilidade do meio (F/m)

3.3.9. Espectroscopia no infravermelho

Estudos de espectroscopia no infravermelho por transmissão, com a biomassa em pastilhas de KBr, foram realizados em um espectrofotômetro da Perkin-Elmer modelo 1430 e em um espectrofotômetro Mattson modelo 3020. Para a leitura, os biossorventes, na forma hidrogenada ou não, foram moídos para granulometria inferior a da peneira de abertura de 0,25 mm e secos a 105°C até peso constante. Os materiais foram mantidos em dessecador até o momento da análise.

3.3.10. Caráter de troca iônica

O método descrito por SIMON (1991) foi utilizado para avaliar qualitativamente o comportamento das biomassas em relação as suas propriedades de troca iônica. Os materiais, hidrogenados com HCl 10% e neutralizados, foram suspensos durante 1 hora em uma solução 10% NaNO₃. O pH da solução de NaNO₃ foi medido e, após, AgNO₃ foi adicionado para observação de precipitado de AgCl. O comportamento dos materiais foi avaliado de acordo com a Tabela 12.

Tabela 12. Identificação dos grupos funcionais de materiais de troca iônica de acordo com o método descrito por SIMON (1991).

Material	Grupo funcional	Resposta - pH	Resposta - Prec. AgCl
Catiônico forte	R-SO ₃	< 2	ausente
Catiônico fraco	R-COOH	< 4	ausente
Aniônico forte	R-N(CH ₃) ₃	neutro	abundante
Aniônico fraco	R-N(CH ₃) ₂	< 4	pouco

3.3.11. Acidez total

A acidez total dos materiais biossorbentes foi medido pelo método do hidróxido de bário como detalhado por SCHAFER (1970b). No procedimento, 0,25 g de biossorbente na forma hidrogenada foram agitados por 24 horas com 50 ml de solução 0,2 N de Ba(OH)₂.8H₂O / 0,8 N de BaCl₂.2H₂O em um frasco de plástico com vedação para impedir a entrada de ar. Após, 10 ml da solução sobrenadante foram recolhidos e misturados com 10 ml de uma solução 0,2 N de HCl. A diminuição na concentração de Ba(OH)₂ utilizado na reação de troca iônica foi determinada por titulação com uma solução 0,05 N de Ba(OH)₂ até o ponto de virada da fenofaleína. O experimento foi realizado em atmosfera de nitrogênio para evitar a precipitação do bário em pH alcalino sob a forma de BaCO₃. A acidez total foi determinada pela seguinte equação:

$$\text{acidez (meq/g)} = \frac{(\text{ml de NaOH titulados}) \cdot (\text{Normalidade do NaOH})}{(\text{amostra, g})} \quad (33)$$

3.3.12. Grupos carboxila e oxidrila

A concentração de grupos carboxila foi determinada pelo método do acetato de bário conforme sugerido por SHAFER (1970a). No procedimento, 0,25 g de biossorvente na forma hidrogenada foi colocado em uma minicoluna com 1 cm de diâmetro através do qual passou-se, repetidamente por 4 horas, 100 ml de uma solução 1,0 N de Ba(COOH)₂ a pH 8,25. A acidez liberada foi titulada potenciométricamente com 0,05 N NaOH em atmosfera de nitrogênio na presença do biossorvente até que o pH 8,25 fosse restabelecido.

A concentração de grupos carboxila foi determinada pela seguinte equação:

$$\text{carboxila (meq/g)} = \frac{(\text{ml de NaOH titulados}) \cdot (\text{Normalidade do NaOH})}{(\text{amostra, g})} \quad (34)$$

A concentração de grupos oxidrila por unidade de massa dos biossorventes foi determinada pela diferença da análise de acidez total e da análise de grupos carboxila.

3.3.13. pH, tensão superficial e condutividade

O pH das soluções aquosas foi medido em um pHmetro digital Anallion conectado a um eletrodo combinado Digimed DME-CV1. A tensão superficial e a condutividade foram medidas, respectivamente, em um tensiometro Krüss modelo 8451 e em um condutímetro Bridge modelo 31.

3.3.14. Difração de raios X

A composição cristalina de amostras calcinadas a 800°C e de hidróxidos metálicos precipitados foram analisados por difração de raios x em um equipamento da Siemens modelo Kristalloflex 810.

3.4. EXPERIMENTOS DE SORÇÃO

3.4.1. Em frascos agitados

Os experimentos de sorção em batelada foram realizados em Erlenmeyers contendo 100 ml de soluções sintéticas de metais pesados (Figura 7), contendo, ou não, agentes tensoativos, complexantes ou outros cátions metálicos. O material sorvente suspenso na solução foi continuamente agitado por um período de tempo previamente determinado. Nos

experimentos sob temperatura controlada, a agitação foi realizada dentro de um banho termorregulado da Fanem modelo 111. Após o término da agitação, o pH de equilíbrio foi medido e a suspensão filtrada em tecido de polipropileno. As soluções filtradas foram analisadas em relação a concentração de elementos metálicos ou em relação ao número de miliequivalentes de íons H^+ liberados para o meio aquoso.

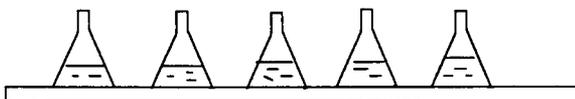


Figura 7. Experimentos de sorção em frascos sob agitação.

Para análises total de metais, as soluções foram acidificadas com HNO_3 50% (para pH inferior a 2) e embaladas em recipientes de polietileno conforme sugerido pelo "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA, 1985). As análises foram realizados por absorção atômica (Ca, Mg, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb e Cr) ou fotometria de chama (Na e K). Os limites de detecção dos metais no meio aquoso por esses métodos (em mg/l), nos respectivos comprimentos de onda, são:

Na = 0,01 ($\lambda = 589,0$ nm)	Fe = 0,03 ($\lambda = 248,3$ nm)	Zn = 0,01 ($\lambda = 213,0$ nm)
K = 0,1 ($\lambda = 766,5$ nm)	Mn = 0,02 ($\lambda = 279,5$ nm)	Cd = 0,01 ($\lambda = 228,8$ nm)
Ca = 0,1 ($\lambda = 422,7$ nm)	Ni = 0,1 ($\lambda = 232,0$ nm)	Pb = 0,2 ($\lambda = 283,3$ nm)
Mg = 0,04 ($\lambda = 285,2$ nm)	Cu = 0,1 ($\lambda = 324,8$ nm)	Cr = 0,1 ($\lambda = 357,9$ nm)

Os valores de remoção, ou recuperação dos metais da solução, e a acumulação dos metais na biomassa foram calculados pelas seguintes expressões:

$$R = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100 \quad (35)$$

$$m = \frac{C_o - C}{m} \quad (36)$$

onde: R = remoção (%)

m = acumulação (mg/g)

C_o = concentração inicial de metal (mg/l)

C = concentração final de metal (mg/l)

m = concentração de biomassa suspensa (g/l)

O número de miliequivalentes de íons H^+ trocados foi medido por titulação com uma solução de hidróxido de sódio calibrada até o restabelecimento do pH original da solução. O número de miliequivalentes trocados foi calculado pela seguinte equação:

$$\text{meq trocados (meq/g)} = \frac{(\text{ml de NaOH titulados}) \cdot (\text{Normalidade do NaOH})}{(\text{amostra, g})} \quad (37)$$

Esse procedimento foi utilizado na determinação da capacidade de troca iônica e na determinação dos coeficientes de seletividade dos materiais. Detalhes sobre a determinação desses parâmetros foram vistos na revisão de literatura nas seções 2.4.3 e 2.4.4 da revisão bibliográfica e também podem ser encontrados na maioria da literatura específica de troca iônica BDH (1971) e SIMON (1991).

A cinética de sorção dos estudos em batelada foi avaliada através do parâmetro empírico $t_{1/2}$, que expressa o tempo para que a fração entre a remoção de soluto após um tempo t de agitação e a remoção de soluto no equilíbrio atinja 0,5, ou seja (LIBERTI e PASINO, 1983; IBARRA e MOLINER, 1984):

$$U(t) = R/Re \quad (38)$$

onde: R = remoção no tempo t

Re = remoção no equilíbrio

quando: $U = 0,5$ obtém-se $t_{1/2}$

Nos estudos com a presença de agentes interferentes, os cátions metálicos, os tensoativos e o agente quelante EDTA foram adicionados na solução contendo os metais pesados durante a preparação dessa e, quando necessário, o pH foi ajustado para 5,5.

Nas soluções contendo cianetos, o pH foi mantido acima de 10. Para a realização do experimento de sorção, o pH foi ajustado para 5,5 e o sistema deixado em repouso por 2 horas. A oxidação de cianeto para cianato foi realizada pela adição de um excesso de 5% de hipoclorito de sódio em pH acima de 10. Nessa condição, todo o cianeto é oxidado a cianato e nenhuma oxidação apreciável do cianato irá ocorrer até que todo o cianeto tenha sido oxidado (BERNARDES, 1989). A oxidação de cianeto para CO_2 e N_2 foi realizada em pH 8,5 com um excesso de 20% da relação estequiométrica de hipoclorito. Um período de 2 horas foi deixado para o término das reações de oxidação. Posteriormente, o pH foi ajustado para 5,5 e novamente um período de 2 horas foi mantido até a realização dos estudos de sorção.

3.4.2. Em coluna de percolação de laboratório

Estudos de sorção contínuos em escala de laboratório foram realizados em uma coluna cilíndrica de 2,5 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento, conforme sugerido pelos manuais de troca iônica (BDH, 1971; SIMON, 1991). Os materiais biossorbentes, em granulometria inferior a 4,00 mm ou inferior a 0,59 mm, foram colocados na coluna sem qualquer grau de compactação. As soluções de metais pesados foram percoladas no sentido descendente sob fluxo controlado. Após a saturação, a biomassa foi regenerada com solução ácida e neutralizada com uma solução aquosa em pH 8,8 +/- 0,2. A Figura 8 mostra, esquematicamente, o sistema empregado.

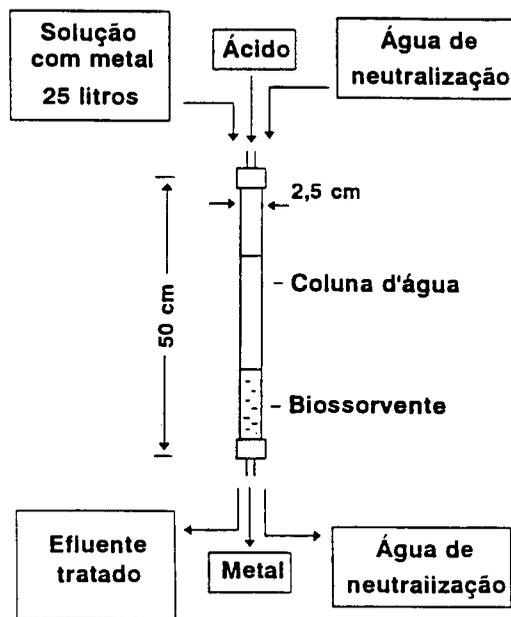


Figura 8. Experimentos de sorção em coluna de percolação de laboratório.

A acumulação de metal em um ciclo de sorção foi calculada a partir da análise gráfica da curva de saturação (ver Figura 5, seção 2.4.7 da revisão bibliográfica), e pela seguinte expressão:

$$m = \frac{V \cdot Co \cdot FA}{m} \quad (39)$$

onde: m = massa de metal sorvido por unidade de massa de sorvente

V = volume tratado

C = concentração de metal no volume tratado v
 C_0 = concentração inicial de metal
 FA = fração da área hachureada pela área total do ciclo
 m = massa de sorvente

A perda de pressão através do leito de biomassa foi estimada através da equação de Ergun e o regime de escoamento do fluido pelo número de Reynolds (PERRY, 1963).

$$\frac{\Delta P \cdot g}{\rho_1 \cdot L} = \frac{(1 - \varepsilon) \cdot \alpha}{\varepsilon^3} \left[\frac{k_1 \cdot \mu \cdot v_0 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \alpha}{\rho_1} + k_2 \cdot v_0^2 \right] \quad (40)$$

$$NRe = \frac{D_p \cdot v_0 \cdot \rho_1}{\mu} \quad (41)$$

onde: ΔP = perda de pressão

NRe = número de Reynolds

g = aceleração da gravidade

ρ_1 = massa específica do fluido

L = comprimento do leito

D_p = diâmetro das partículas

ε = porosidade do leito

$\alpha = sp/vp$ = área superficial por unidade de volume

μ = viscosidade do fluido

v_0 = velocidade do fluido logo antes do contato com o leito

k_1 = constante = 150/36

k_2 = constante = 1,75/6

3.5. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

As análises e os experimentos de sorção de metais pesados mostraram-se reprodutivos e foram realizados em duplicata. Os valores apresentados nas tabelas é o resultado da média aritmética dos dois ensaios.

Análise de variância (ANOVA) foi empregada nos estudos de seleção dos biossorventes. Os dados foram tratados com o auxílio do Programa PROJEX, desenvolvido pela Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da UFRGS. As diferenças no

texto ditas como significativas, foram determinadas por testes de hipótese para um nível de significância de 0,05.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. SELEÇÃO DOS BISSORVENTES

As Tabelas 13, 14 e 15 listam resultados de remoção dos íons níquel, cobre e zinco pela biomassa homogeneizada de diversas espécies de macrófitos aquáticos em frascos agitados. Os melhores resultados foram apresentados, independentemente do metal estudado, pelas plantas *Potamogeton lucens* e *Salvinia herzogii*, seguidas da *Eichhornia crassipes* e do *Myriophyllum brasiliensis*. Os resultados obtidos com as plantas *Cabomba* sp. e *Ceratophyllum demersum* não se mostraram promissores.

Tabela 13. Remoção de íons níquel pela biomassa de diversas espécies de macrófitos aquáticos (2 g/l de biomassa não hidrogenada, pH inicial 5,5 +/- 0,2 , 30 min. de agitação).

Planta aquática	Conc. inicial de Ni (mg/l)	Conc. final de Ni (mg/l)	Remoção (%)
<i>Potamogeton lucens</i>	5,9	0,2	97
<i>Salvinia herzogii</i>	5,9	0,8	86
<i>Eichhornia crassipes</i>	5,9	1,4	76
<i>Myriophyllum brasiliensis</i>	5,9	1,2	80
<i>Cabomba</i> sp.	5,9	2,7	54
<i>Ceratophyllum demersum</i>	5,9	2,7	54

Tabela 14. Remoção de íons cobre pela biomassa de diversas espécies de macrófitos aquáticos (2 g/l de biomassa não hidrogenada, pH inicial 5,5 +/- 0,2 , 30 min. de agitação).

Planta aquática	Conc. inicial de Cu (mg/l)	Conc. final de Cu (mg/l)	Remoção (%)
<i>Potamogeton lucens</i>	6,3	0,3	95
<i>Salvinia herzogii</i>	6,3	0,4	94
<i>Eichhornia crassipes</i>	6,3	1,3	79
<i>Myriophyllum brasiliensis</i>	6,3	1,4	78
<i>Cabomba</i> sp.	6,3	3,4	46
<i>Ceratophyllum demersum</i>	6,3	3,9	38

Tabela 15. Remoção de íons zinco pela biomassa de diversas espécies de macrófitos aquáticos (2 g/l de biomassa não hidrogenada, pH inicial 5,5 +/- 0,2, 30 min. de agitação).

Planta aquática	Conc. inicial de Zn (mg/l)	Conc. final de Zn (mg/l)	Remoção (%)
<i>Potamogeton lucens</i>	6,5	0,1	98
<i>Salvinia herzogii</i>	6,5	0,2	97
<i>Eichhornia crassipes</i>	6,5	0,7	89
<i>Myriophyllum brasiliensis</i>	6,5	0,9	86
<i>Cabomba</i> sp.	6,5	1,8	72
<i>Ceratophyllum demersum</i>	6,5	1,9	71

A separação das diferentes partes das plantas *P. lucens*, *S. herzogii*., *M. brasiliensis*, *Cabomba* sp. e *C. demersum* é bastante difícil e, possivelmente, muito onerosa para ser realizada em larga escala. Entretanto, a separação das raízes da parte aérea na espécie *E. crassipes* é mais fácil, sendo possível, então, estudar as diferentes partes desse vegetal.

A Tabela 16 apresenta resultados de remoção de íons cobre com as raízes e a parte aérea (pecíolos) da *E. crassipes*. Observa-se que as raízes apresentam uma significativa maior capacidade de sorção de metais pesados do que os pecíolos. Porém, essa diferença não é elevada o suficiente para que se descarte esta parte, optando-se por trabalhar com toda a biomassa do vegetal.

Os resultados obtidos com os macrófitos aquáticos podem ser comparados com dados de sorção de cobre por alguns subprodutos agroindustriais listados na Tabela 17. Valores adicionais de sorção dos metais níquel, cobre, zinco e chumbo com diferentes biomateriais estão esquematizados no Anexo 7. Com exceção da casca de cebola e da casca de soja, os subprodutos agroindustriais e os microorganismos estudados apresentaram resultados inferiores aos obtidos com as plantas *P. lucens*, *S. herzogii* e *E. crassipes*. Ainda,

Tabela 16. Remoção de íons cobre pelas raízes e pecíolos da planta aquática *Eichhornia crassipes* (2 g/l de biomassa não hidrogenada, pH inicial 5,5 +/- 0,2, 30 min. de agitação).

Planta aquática	Conc. inicial de Cu (mg/l)	Conc. final de Cu (mg/l)	Remoção (%)
<i>E. crassipes</i> - raiz	6,3	0,3	95
<i>E. crassipes</i> - folha	6,3	1,5	76

Tabela 17. Remoção de íons cobre com diversos resíduos e subprodutos agroindustriais (2 g/l de biomassa não hidrogenada, pH inicial 5,5 +/- 0,2, 30 min. de agitação).

Biossorvente	Conc. inicial de Cu (mg/l)	Conc. final de Cu (mg/l)	Recuperação (%)
Casca de cebola	6,3	0,5	92
Casca de soja	6,3	0,9	86
Casca de trigo	6,3	1,4	78
Casca de acácia-negra*	6,3	2,0	68
Palha de milho	6,3	2,2	65
Casca de cevada	6,3	2,2	65
Sabugo de milho	6,3	2,3	63
Casca de aveia	6,3	2,6	59
Casca de arroz	6,3	3,4	46
Serragem de pinus	6,3	3,5	44
Bagaço de cana	6,3	4,4	30

* após extração do tanino

no caso da casca de cebola, uma forte coloração avermelhada foi liberada para a suspensão, indicando que tratamentos prévios devem ser realizados para utilização desse material. Como esse trabalho limita-se ao estudo da biomassa de macrófitos aquáticos, sugere-se que futuros estudos sejam realizados com a casca de cebola e casca de soja.

Os resultados obtidos permitiram selecionar as espécies *Potamogeton lucens*, *Salvinia herzogii* e *Eichhornia crassipes* para estudos mais detalhados. Esta seleção é devido não somente à maior capacidade de sorção desses materiais, como também à maior abundância dessas espécies nos recursos hídricos do Rio Grande do Sul e do Brasil.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS BIOMATERIAIS

4.2.1. Propriedades físicas

Algumas das propriedades físicas das plantas aquáticas estão resumidas na Tabela 18. As partículas moídas do tecido homogeneizado do *P. lucens* possuem formato lamelar. As espécies *S. herzogii* e *E. crassipes* apresentam uma mistura de partículas de formato lamelar e acicular, devido à presença de componentes da parte aérea e das raízes das plantas.

Detalhes podem ser observados nas fotografias obtidas por microscopia ótica (Anexo 5). Devido ao alto fator de forma, os materiais apresentam baixos valores de massa específica “bulk”, listados na tabela para duas diferentes granulometrias. Assim, observa-se que, para fins de transporte, técnicas de compactação dos materiais devem ser utilizadas para redução do volume dos bioissorventes.

A massa específica aparente da planta aquática *P. lucens* é $1,2 \text{ g/cm}^3$ e a das plantas *S. herzogii* e *E. crassipes* é $1,1 \text{ g/cm}^3$. Essa diferença na massa específica aparente é facilmente observada quando suspensas em água, pois o *P. lucens* sedimenta em água, enquanto que, nas outras duas espécies, parte do material sedimenta e parte flutua. Isso decorre do fato que, na *S. herzogii* e na *E. crassipes*, a parte aérea dos vegetais apresenta uma menor massa específica do que a parte submersa.

Os valores de retenção de água mostram a grande capacidade desses materiais em absorver água, cerca de 3 a 4 vezes o valor em massa da planta seca. Medições da área superficial realizadas pelo método de adsorção de azul de metileno indicaram valores da ordem de $415 \text{ m}^2/\text{g}$ para o *P. lucens*, $270 \text{ m}^2/\text{g}$ para a *S. herzogii* e $250 \text{ m}^2/\text{g}$ para a *E. crassipes*. A elevada área superficial medida por esse método é decorrente da alta rugosidade e porosidade dos materiais, que podem ser observadas nas fotografias obtidas por microscopia eletrônica de um pecíolo e de uma raiz da *E. crassipes* (Anexo 6). Medições da área superficial geométrica mostraram valores da ordem de $0,042 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ para o *P. lucens*, $0,052 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ para a *S. herzogii* e de $0,038 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ para a *E. crassipes*. Devido ao formato das partículas, lamelar e/ou acicular, ambas medições da área superficial mostram-se pouco dependentes da granulometria.

Tabela 18. Propriedades físicas da biomassa das plantas aquáticas *Potamogeton lucens*, *Salvinia herzogii* e *Eichhornia crassipes*.

Propriedade física	<i>P. lucens</i>	<i>S. herzogii</i>	<i>E. crassipes</i>
Forma das partículas	lamelar	lamelar/acicular	lamelar/acicular
Massa esp. “bulk” - part. < 4,0 mm	$0,08 \text{ g/cm}^3$	$0,06 \text{ g/cm}^3$	$0,07 \text{ g/cm}^3$
Massa esp. “bulk” - part. < 0,59 mm	$0,15 \text{ g/cm}^3$	$0,13 \text{ g/cm}^3$	$0,13 \text{ g/cm}^3$
Massa específica aparente	$1,2 \text{ g/cm}^3$	$1,1 \text{ g/cm}^3$	$1,1 \text{ g/cm}^3$
Retenção de água	$3,1 \text{ g/g}$	$4,2 \text{ g/g}$	$3,2 \text{ g/g}$
Área superficial específica	$415 \text{ m}^2/\text{g}$	$270 \text{ m}^2/\text{g}$	$250 \text{ m}^2/\text{g}$
Área superficial geométrica	$0,042 \text{ m}^2/\text{cm}^3$	$0,052 \text{ m}^2/\text{cm}^3$	$0,038 \text{ m}^2/\text{cm}^3$

4.2.2. Composição bioquímica

A composição bioquímica dos materiais, em termos de teor de proteínas, carboidratos, lipídeos e cinzas, está resumida na Tabela 19. O *P. lucens* é o que apresenta o maior teor de proteínas e a *S. herzogii* é a que apresenta maior teor de lipídeos. O mais elevado teor de cinzas foi observado na *E. crassipes*. Com relação aos elementos inorgânicos, observa-se que a *E. crassipes* apresenta um menor teor dos elementos sódio e potássio, porém uma maior concentração de ferro e manganês. Isso é provavelmente decorrente do diferente local de coleta das plantas. A maior concentração de cobre na biomassa da *E. crassipes* pode ser devido a esporádicas adições de CuSO_4 na barragem Lomba do Sabão pela Corsan, para o controle de microalgas.

Tabela 19. Composição bioquímica e química da biomassa das plantas *Potamogeton lucens*, *Salvinia herzogii* e *Eichhornia crassipes* na forma não hidrogenada.

Composição bioquímica	<i>P. lucens</i>	<i>S. herzogii</i>	<i>E. crassipes</i>
Proteínas	21,7 %	11,5 %	10,0 %
Carboidratos	66,0 %	77,2 %	69,0 %
Lipídeos	0,9 %	1,1 %	0,7 %
Cinzas	11,4 %	10,2 %	20,3 %
Elementos químicos			
N	34,7 mg/g	18,4 mg/g	16,0 mg/g
P	1,7 mg/g	0,7 mg/g	1,3 mg/g
S	3,0 mg/g	1,0 mg/g	1,2 mg/g
Na	3,9 mg/g	2,4 mg/g	0,19 mg/g
K	12,0 mg/g	6,7 mg/g	4,2 mg/g
Ca	11,0 mg/g	7,1 mg/g	9,3 mg/g
Mg	3,2 mg/g	2,2 mg/g	3,3 mg/g
Ni	0,002 mg/g	0,005 mg/g	0,008 mg/g
Cu	0,019 mg/g	0,011 mg/g	0,046 mg/g
Zn	0,150 mg/g	0,042 mg/g	0,098 mg/g
Fe	3,4 mg/g	6,6 mg/g	19,0 mg/g
Mn	2,8 mg/g	2,1 mg/g	13,0 mg/g

4.2.3. Propriedades interfaciais

Estudos de partição líquido-líquido mostraram que o *P. lucens* e a *E. crassipes* possuem um caráter predominantemente hidrofílico, pois apenas 20% de suas massas foram transferidas para a fase orgânica. A *S. herzogii* é essencialmente hidrofóbica, uma vez que 80% de sua massa foi deslocada para o hexano (Tabela 20). Esses resultados são, em parte, decorrentes da composição orgânica dos tecidos vegetais, pois a *S. herzogii* é a que apresenta um maior teor de óleo.

Tabela 20. Comportamento dos biomateriais em ensaios de partição líquido-líquido.

Massa deslocada	<i>P. lucens</i>	<i>S. herzogii</i>	<i>E. crassipes</i>
Hexano	20%	80%	20%
Água	80 %	20%	80%
Caráter predominante	Hidrofílico	Hidrofóbico	Hidrofílico

A Figura 9 apresenta valores do potencial zeta das plantas em função do pH do meio. Todas as biomassas apresentam um comportamento semelhante, altamente negativas

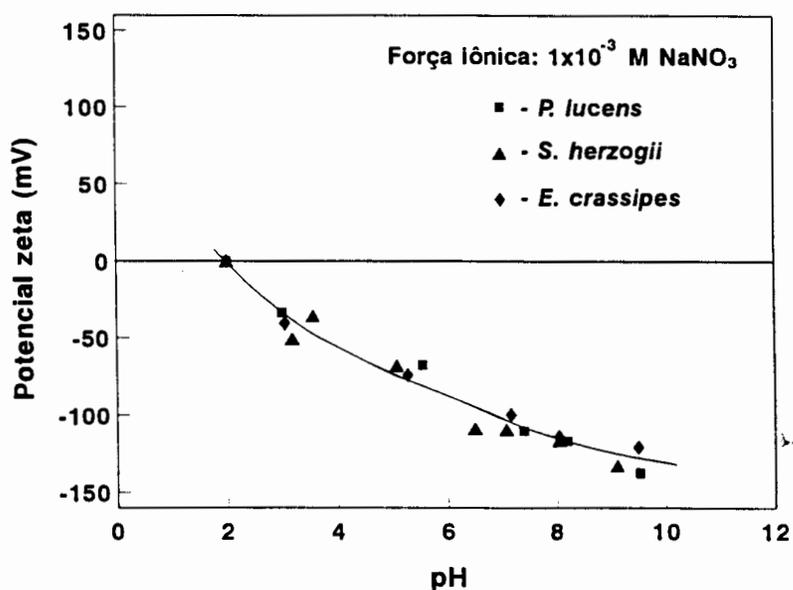


Figura 9. Potencial zeta das plantas aquáticas *Potamogeton lucens*, *Salvinia herzogii* e *Eichhornia crassipes* em função do pH.

em pH neutro e básico e com o ponto isoelétrico em aproximadamente pH 2,0. Isso indica que os três materiais apresentam uma concentração semelhante de grupos superficiais negativos por unidade de área superficial. Entretanto, como o *P. lucens* possui uma maior área superficial por unidade de massa (ver Tabela 18), apresenta uma maior concentração de grupos superficiais negativos por unidade de massa.

4.2.4. Grupos superficiais

Estudos de caracterização dos grupos superficiais foram inicialmente realizados por espectroscopia no infravermelho (Figuras 10, 11, 12, 13). Todos os materiais mostraram uma forte redução na transmitância no comprimento de onda de 3200-3650 cm^{-1} , indicando uma alta concentração de ligações O-H. Apesar de cuidados terem sido tomados para manter o material isento de umidade, a presença de moléculas de água pode ter aumentado a intensidade do pico (umidade higroscópica dos materiais varia entre 6 a 8%). A absorbância em 1000-1260 cm^{-1} mostra a presença ligações C-O, confirmando a existência de grupos oxidrila de polissacarídeos nos tecidos vegetais.

A redução da transmitância em todos os bioissorventes em 1700-1750 cm^{-1} mostra a existência de C=O, possivelmente de grupos carboxilas de proteínas e outros componentes das plantas. Reparou-se também, que as biomassas na forma hidrogenada (Figuras 10, 12 e 13) apresentam um pico claro em 1727 cm^{-1} , o que não foi observado na amostra não hidrogenada do *P. lucens*. A substituição dos elementos metálicos pelo íon H^+ nos grupos carboxila dos bioissorventes pode ter sido a causa desse comportamento distinto.

Ligações S-H, indicativas do grupo tiol, com absorbância por deformação axial em 2550-2600 cm^{-1} , não aparecem no espectro, de forma que, se presentes, estão em baixas concentrações. Ligações N-H de aminas primárias ou de aminas secundárias, com absorbâncias típicas em 3400-3500 cm^{-1} e 3310-3350 cm^{-1} , também não são identificadas, pois estão sobrepostas com o pico da ligação O-H. De maneira análoga, o espectro não permite obter informações sobre a presença de grupos superficiais com o elemento fósforo. As absorbâncias típicas da ligação P=O, em 1110-1250 cm^{-1} ou 1250-1300 cm^{-1} , e da ligação P-OH, em 910-1040 e 2560-2700 cm^{-1} ; não foram observadas.

A caracterização do comportamento de troca iônica, realizada através do método descrito por SIMON (1991), demonstrou que os materiais mostram-se como catiônicos fracos. Propriedades de troca de ânions não foram constatadas. Com base nesses resultados e nos estudos por espectroscopia no infravermelho, realizou-se a análise quantitativa dos

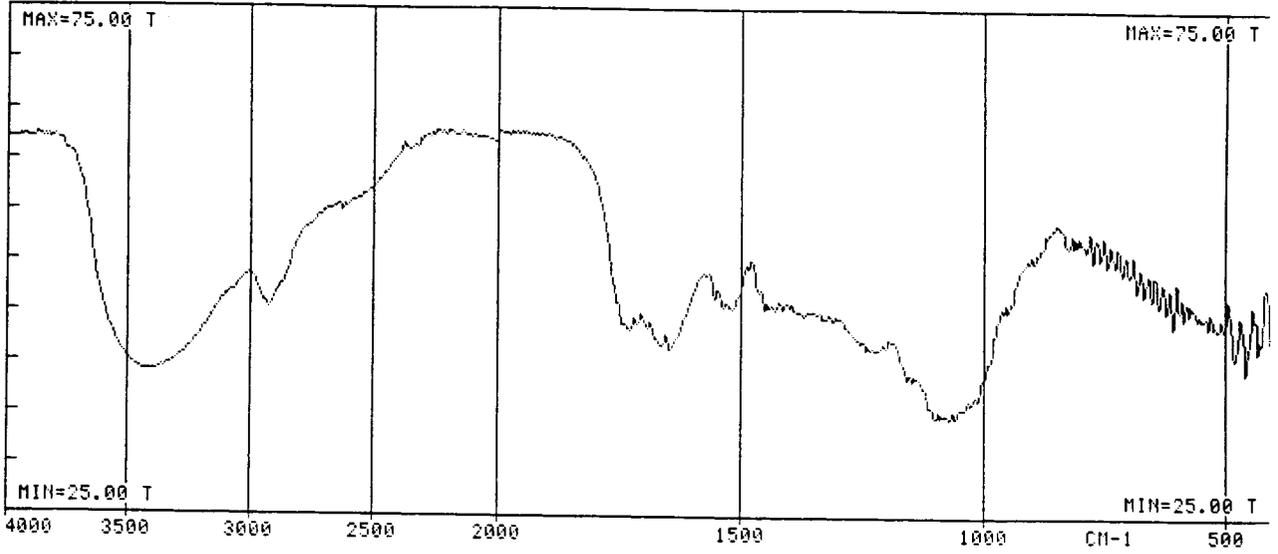


Figura 10. Espectro no infravermelho da biomassa do *Potamogeton lucens* na forma hidrogenada.

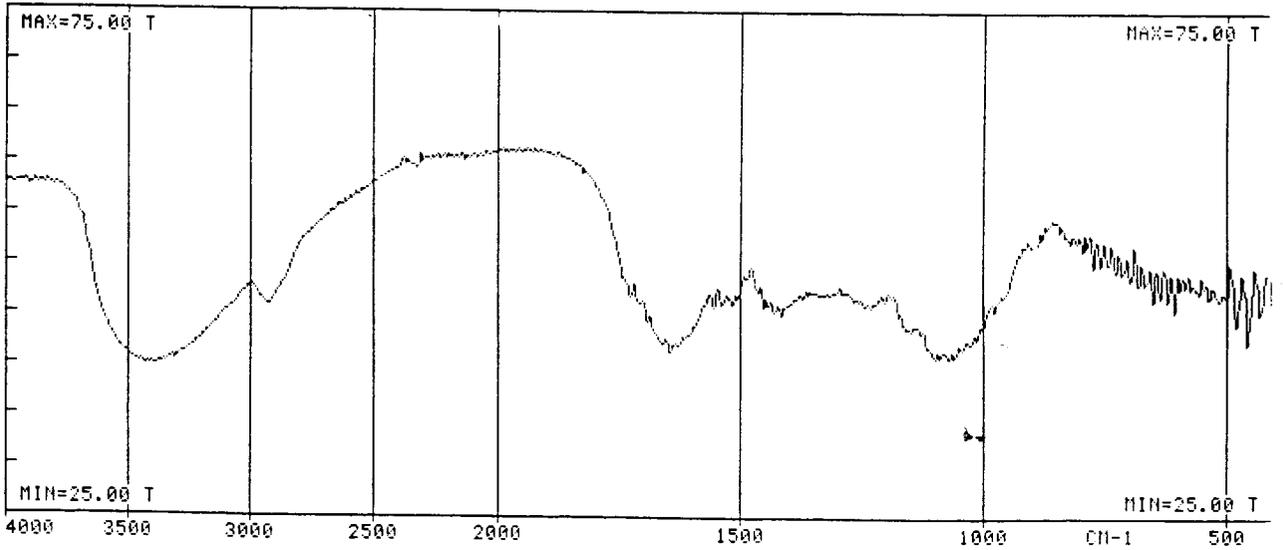


Figura 11. Espectro no infravermelho da biomassa do *Potamogeton lucens* na forma não hidrogenada.



Figura 12. Espectro no infravermelho da biomassa da *Salvinia herzogii* na forma hidrogenada.

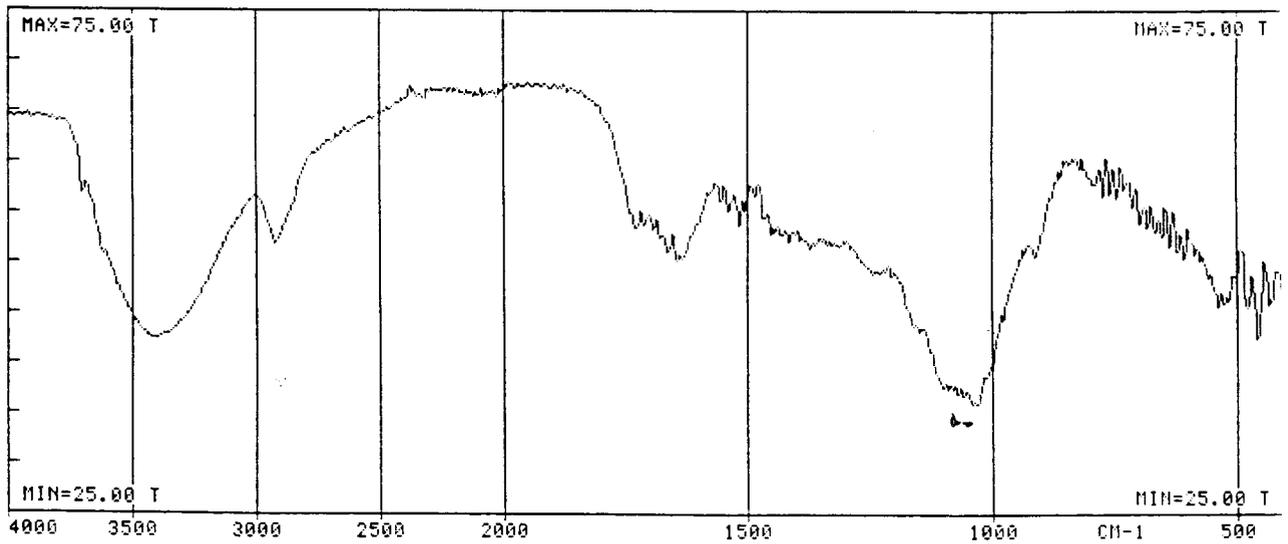


Figura 13. Espectro no infravermelho da biomassa da *Eichhornia crassipes* na forma hidrogenada.

Tabela 21. Comportamento de troca iônica e concentração dos grupos superficiais carboxila e oxidrila nos materiais biossorbentes e na resina IRC-50.

Grupos superficiais	<i>P. lucens</i>	<i>S. herzogii</i>	<i>E. crassipes</i>	IRC-50
Comportamento de troca iônica	catiônico fraco	catiônico fraco	catiônico fraco	catiônico fraco
Grupos carboxila	1,5 meq/g	0,9 meq/g	0,7 meq/g	8,5 meq/g
Grupos oxidrila	1,3 meq/g	2,2 meq/g	0,9 meq/g	-

grupos superficiais ácidos oxidrila e carboxila, assumindo que outros grupos superficiais, como tiol e fosfatos, encontram-se em baixas concentrações (Tabela 21). O teor de grupos carboxila foi medido em 1,5 meq/g para o *P. lucens*, 0,9 meq/g para a *S. herzogii* e 0,7 meq/g para a *E. crassipes*. Os grupos oxidrila, determinados pela diferença entre a acidez total e o conteúdo de carboxilas, foram medidos em 1,3 meq/g para o *P. lucens*, 2,2 meq/g para a *S. herzogii* e 0,9 meq/g para a *E. crassipes*. Para fins comparativos, realizaram-se as mesmas medições para a resina IRC-50. A resina de troca iônica apresenta uma concentração de 8,5 meq/g de grupos carboxila, demonstrando possuir uma maior concentração de grupos carboxila por unidade de massa do que os biossorbentes.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO MECANISMO DE SORÇÃO

4.3.1. Propriedades de troca iônica das biomassas

Como as plantas apresentam uma alta concentração de grupos superficiais ácidos e um comportamento de troca iônica típico de materiais catiônicos fracos, estabeleceu-se como hipótese de que o mecanismo de sorção de metais pesados seja decorrente de reações de troca iônica. Dessa forma, detalhes de como ocorrem essas reações nos biossorbentes foram estudados.

A Tabela 22 apresenta as variações do pH do meio após ensaios de sorção de cobre pelas biomassas na forma hidrogenada e não hidrogenada em frascos agitados. Observa-se que, quando a biomassa está na forma hidrogenada, há um decréscimo do pH do meio, demonstrando que a sorção de cobre é acompanhada pela liberação de íons H^+ para a solução. Porém, quando a biomassa está na forma não hidrogenada, o pH permanece constante ou até eleva-se ligeiramente, indicando que, caso o mecanismo seja troca iônica, o

Tabela 22. Variação do pH do meio após sorção de cobre com as biomassas na forma hidrogenada e não hidrogenada (2 g/l de bioissorvente, 30 min. de agitação).

Bioissorvente	pH inicial	pH final	Conc. inicial (mg/l)	Conc. final (mg/l)	Remoção (%)
<i>P. lucens</i> - não hidrogenado	5,7	6,9	6,3	0,3	95
<i>S. herzogii</i> - não hidrogenado	5,7	6,4	6,3	0,4	94
<i>E. crassipes</i> - não hidrogenado	5,7	6,2	6,3	1,3	79
<i>P. lucens</i> - hidrogenado	5,7	3,6	6,3	0,2	97
<i>S. herzogii</i> - hidrogenado	5,7	3,7	6,3	0,5	92
<i>E. crassipes</i> - hidrogenado	5,7	3,7	6,3	1,4	78

Cu^{+2} é trocado por outros cátions presentes na biomassa.

A fim de se verificar essa hipótese, realizou-se a análise do meio aquoso após uma reação de sorção da biomassa não hidrogenada do *P. lucens* com uma solução aproximadamente 100 mg/l de cobre em água deionizada. Observa-se na Tabela 23 que, após o sistema entrar em equilíbrio, houve uma alta remoção de cobre, a liberação de diversos outros cátions para o meio aquoso e que o pH variou muito pouco. O balanço estequiométrico mostra que a biomassa sorveu 0,633 meq/g de Cu^{+2} e que liberou 0,621 meq/g na forma dos cátions Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+3} e Mn^{+2} . Ainda, deve-se levar em conta que outros elementos metálicos presentes em menores concentrações na biomassa, e não considerados na análise, podem ter sido trocados pelo Cu^{+2} , sendo esses possivelmente os responsáveis pelo fechamento do balanço. Um ensaio em branco, onde agitou-se a biomassa com água deionizada sem cobre, demonstrou que a biomassa do *P. lucens* adsorve íons H^+ do meio e que libera Na^+ , K^+ e mínimas quantidades de Ca^{+2} , Mg^{+2} e Fe^{+3} .

O mesmo estudo foi realizado com a biomassa do *P. lucens* na forma hidrogenada (Tabela 24). Nenhum outro cátion com excessão do H^+ foi liberado para o meio aquoso, de forma que houve uma brusca queda do pH do meio. Nesse caso, a troca iônica ocorreu somente com íons H^+ . Observa-se também que a remoção de cobre foi maior com a planta não hidrogenada do que na forma hidrogenada, o que demonstra que a planta apresenta uma maior afinidade pelos íons H^+ do que pela maioria dos cátions naturalmente adsorvidos no bioissorvente.

Tabela 23. Concentração de íons metálicos liberados para o meio aquoso após a reação do *Potamogeton lucens* na forma não hidrogenada com uma solução de cobre (5 g/l de bioissorvente, 30 min. de agitação).

Elementos químicos	Conc. na solução inicial (mg/l)	Conc. na solução após reação com <i>P. lucens</i> (mg/l)	Controle. Água deionizada com <i>P. lucens</i> (mg/l)
Na ⁺	ND	14,8	5,1
K ⁺	ND	28,0	6,7
Ca ²⁺	ND	12,5	0,2
Mg ²⁺	ND	12,7	0,1
Fe ⁺³	ND	ND	0,09
Mn ⁺²	ND	2,3	ND
Cu ⁺²	103	2,5	ND
pH	4,9	5,1	7,2

ND - não foi detectado pelo método de análise.

Tabela 24. Concentração de íons metálicos liberados para o meio aquoso após a reação do *Potamogeton lucens* na forma hidrogenada com uma solução de cobre (5 g/l de bioissorvente, 30 min. de agitação).

Elementos químicos	Conc. na solução inicial (mg/l)	Conc. na solução após reação com <i>P. lucens</i> (mg/l)	Controle. Água deionizada com <i>P. lucens</i> (mg/l)
Na ⁺	ND	ND	ND
K ⁺	ND	ND	ND
Ca ⁺²	ND	ND	ND
Mg ⁺²	ND	ND	ND
Fe ⁺³	ND	ND	ND
Mn ⁺²	ND	ND	ND
Cu ⁺²	99,0	14,8	ND
pH	5,4	2,6	3,8

ND - não foi detectado pelo método de análise.

A Tabela 25 apresenta os valores medidos de íons H^+ liberados para o meio aquoso após a reação das plantas *P. lucens*, *S. herzogii* e *E. crassipes* na forma hidrogenada com soluções de 50 mg/l de níquel, cobre e zinco. A relação estequiométrica entre os íons H^+ liberados para o meio aquoso e os metais sorvidos na biomassa é de aproximadamente 2 quando expressos em mols e de aproximadamente 1 quando expressos em equivalentes-grama. Dessa forma, confirma-se que fenômeno de sorção de metais pesados pelas biomassas em estudo ocorre, se não totalmente, quase que exclusivamente por reações de troca iônica com grupos superficiais ácidos presentes nas plantas.

Tabela 25. Relação estequiométrica entre o número de mols de H^+ liberados para a solução e o número de mols de metais sorvidos pela biomassa na forma hidrogenada.

Bissorvente-metal	Conc. inicial (mg/l)	Conc. final (mg/l)	pH inicial	pH final	H^+ / Me^{+2} (mol)	H^+ / Me^{+2} (eq)
<i>P. lucens</i> - Ni	41,8	24,2	5,1	3,1	2,11	1,06
<i>S. herzogii</i> - Ni	41,8	29,7	5,1	3,3	2,01	0,99
<i>E. crassipes</i> - Ni	41,8	31,9	5,1	3,4	1,86	1,03
<i>P. lucens</i> - Cu	49,5	19,8	5,0	2,8	2,11	1,05
<i>S. herzogii</i> - Cu	49,5	29,7	5,0	3,1	1,98	1,00
<i>E. crassipes</i> - Cu	49,5	35,2	5,0	3,2	2,07	0,93
<i>P. lucens</i> - Zn	50,1	29,7	5,1	3,1	2,17	1,08
<i>S. herzogii</i> - Zn	50,1	36,3	5,1	3,3	2,00	1,00
<i>E. crassipes</i> - Zn	50,1	39,6	5,1	3,4	1,93	0,96

A Tabela 26 apresenta a capacidade de troca iônica dos materiais, na presença de um excesso de um determinado cátion, em pH 5,5 +/- 0,2. A capacidade de troca iônica segue a ordem: metais de transição > metais alcalino-terrosos > metais alcalinos. Repara-se que, entre os metais de transição, há uma maior afinidade da biomassa pelos elementos chumbo e cobre do que pelos elementos níquel, zinco e cádmio. A capacidade máxima de troca iônica obtida para esses metais, da ordem de 1,4 meq/g para o *P. lucens*, 0,9 meq/g para a *S. herzogii* e 0,6 para a *E. crassipes*, corresponde aos valores medidos de grupos carboxila nos materiais, sendo esses, portanto, os principais responsáveis pelas propriedades de troca iônica das plantas aquáticas nessa faixa de pH.

Tabela 26. Capacidade de troca iônica da biomassa das plantas *Potamogeton lucens*, *Salvinia herzogii* e *Eichhornia crassipes* para diferentes cátions em pH 5,5 +/- 0,2.

Cátion	<i>P. lucens</i> (meq/g)	<i>S. herzogii</i> (meq/g)	<i>E. crassipes</i> (meq/g)
Na ⁺	0,8	0,5	0,3
K ⁺	0,8	0,5	0,3
Mg ⁺²	1,0	0,6	0,3
Ca ⁺²	1,0	0,6	0,4
Ni ⁺²	1,2	0,7	0,4
Cu ⁺²	1,4	0,9	0,5
Zn ⁺²	1,2	0,7	0,5
Cd ⁺²	1,3	0,7	0,5
Pb ⁺²	1,4	0,9	0,6

Tabela 27 apresenta as constantes de seletividade das reações de troca iônica do *P. lucens*. As constantes demonstram que a biomassa possui um alto grau de preferência pelos íons H⁺ e pelos metais de transição. Entre os elementos estudados, a afinidade segue a ordem: Cu⁺² > H⁺ > Zn⁺² > Ni⁺² > Ca⁺² > Na⁺. Dessa forma, a sorção dos elementos metálicos de transição é favorecida quando os grupos carboxila apresentam-se na forma de sais (por exemplo, de sódio ou cálcio), explicando o melhor desempenho do biossorvente

Tabela 27. Coeficientes de seletividade de sorção de cátions pela biomassa do *P. lucens*.

$K_s^{H/H} = 1,00$	$K_s^{H/Na} = 158,7$	$K_s^{H/Ca} = 10,10$	$K_s^{H/Ni} = 11,23$	$K_s^{H/Cu} = 0,33$	$K_s^{H/Zn} = 7,52$
$K_s^{Na/H} = 0,0063$	$K_s^{Na/Na} = 1,00$	$K_s^{Na/Ca} = 5,2 \times 10^{-4}$	$K_s^{Na/Ni} = 4,6 \times 10^{-4}$	$K_s^{Na/Cu} = 8,8 \times 10^{-6}$	$K_s^{Na/Zn} = 6,7 \times 10^{-5}$
$K_s^{Ca/H} = 0,099$	$K_s^{Ca/Na} = 1918$	$K_s^{Ca/Ca} = 1,00$	$K_s^{Ca/Ni} = 0,89$	$K_s^{Ca/Cu} = 0,025$	$K_s^{Ca/Zn} = 0,60$
$K_s^{Ni/H} = 0,089$	$K_s^{Ni/Na} = 2147$	$K_s^{Ni/Ca} = 1,12$	$K_s^{Ni/Ni} = 1,00$	$K_s^{Ni/Cu} = 0,028$	$K_s^{Ni/Zn} = 0,67$
$K_s^{Cu/H} = 3,03$	$K_s^{Cu/Na} = 113649$	$K_s^{Cu/Ca} = 39,6$	$K_s^{Cu/Ni} = 35,4$	$K_s^{Cu/Cu} = 1,00$	$K_s^{Cu/Zn} = 23,81$
$K_s^{Zn/H} = 0,133$	$K_s^{Zn/Na} = 15014$	$K_s^{Zn/Ca} = 1,67$	$K_s^{Zn/Ni} = 1,49$	$K_s^{Zn/Cu} = 0,042$	$K_s^{Zn/Zn} = 1,00$

quando está na forma natural do que na hidrogenada. Esse comportamento é típico de materiais contendo grupos superficiais ácidos de caráter fraco, no caso grupos carboxila.

4.3.2. Isotermas de sorção

As Figuras 14, 17 e 18 mostram as isotermas de sorção a 25°C de vários metais pesados pelos biossorventes na forma não hidrogenada. O *P. lucens* é o que apresenta maior capacidade de acumulação de metais pesados. Para o metal chumbo, por exemplo, o equilíbrio é atingido em 141 mg/g (ou 14,1% em massa) e para o cobre, 40,8 mg/g (ou 4,08 % em massa). As plantas *S. herzogii* e *E. crassipes* apresentam um desempenho inferior ao do *P. lucens*, porém semelhante entre si. Independentemente do tecido vegetal utilizado, a sorção, quando expressada em mg/g, segue a ordem: Pb > Cd > Cu > Zn > Ni > Cr(III), o que mostra a influência da massa atômica dos metais.

A aplicação dos modelos de sorção demonstra que a equação de Langmuir melhor descreve o fenômeno de sorção do que a equação de Freundlich. Isso pode ser observado, por exemplo, na aplicação das formas linearizadas dos modelos na isoterma de sorção de cobre pelo *P. lucens* (Figuras 15 e 16).

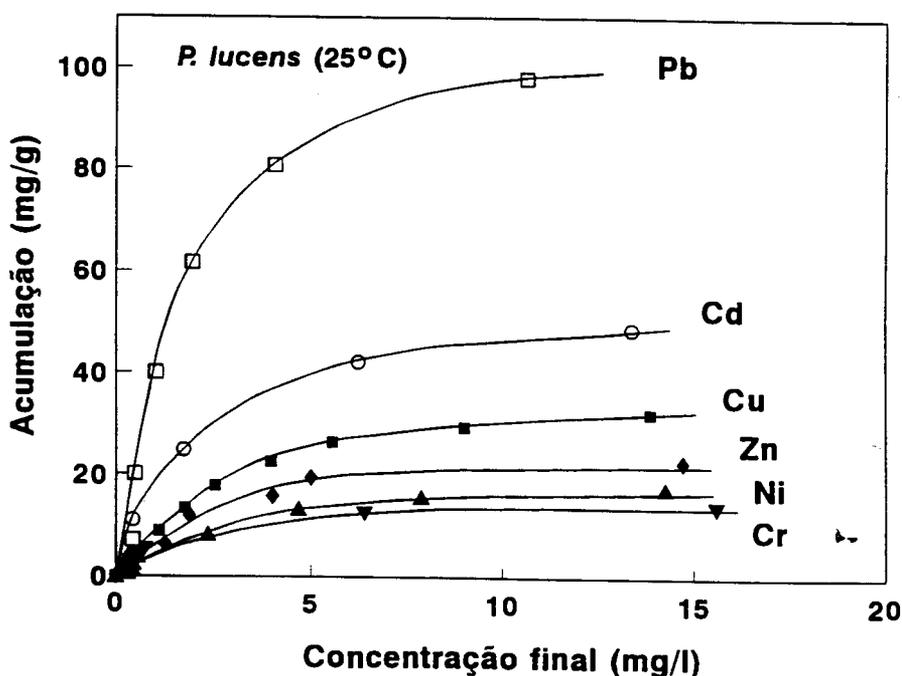


Figura 14. Isotermas de sorção de cromo (III), níquel, cobre, zinco, cádmio e chumbo a 25°C pela biomassa não hidrogenada da planta *Potamogeton lucens* (pH inicial 5,5 +/- 0,2).

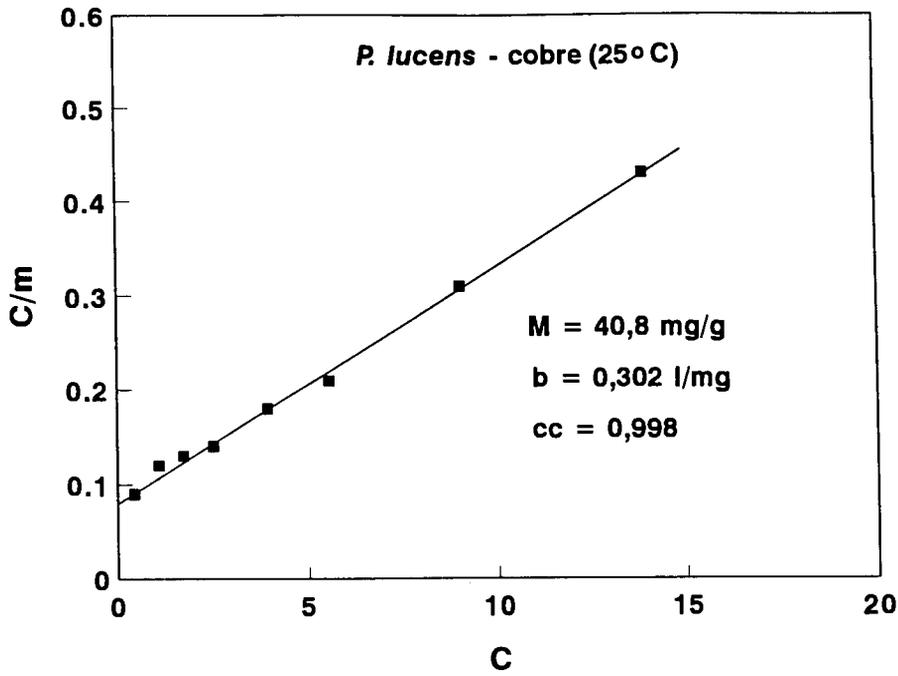


Figura 15. Isoterma de sorção de cobre a 25°C pelo *Potamogeton lucens* linearizada pelo modelo de Langmuir (pH inicial 5,5 +/- 0,2, biomassa não hidrogenada).

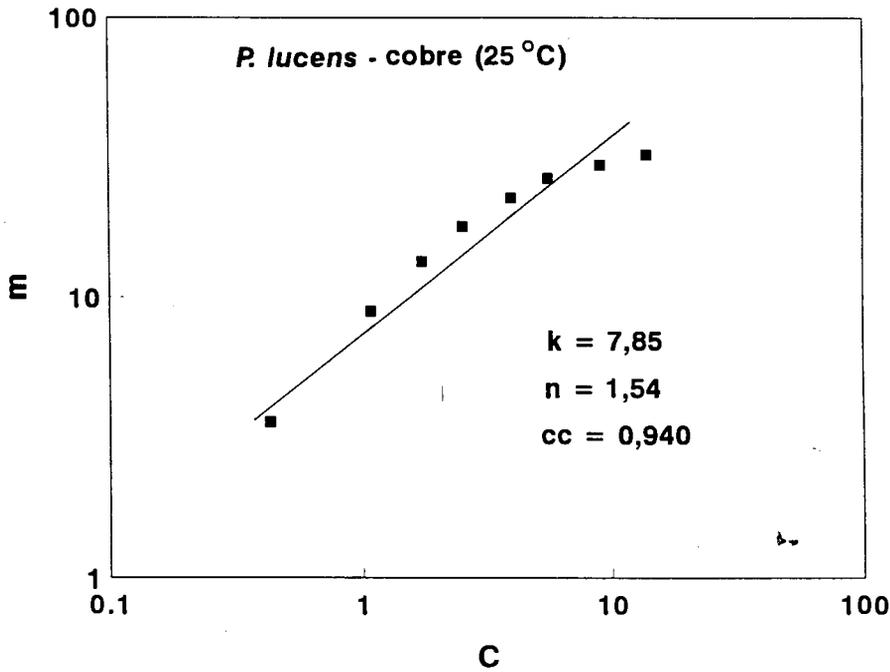


Figura 16. Isoterma de sorção de cobre a 25°C pelo *Potamogeton lucens* linearizada pelo modelo de Freundlich (pH inicial 5,5 +/- 0,2, biomassa não hidrogenada).

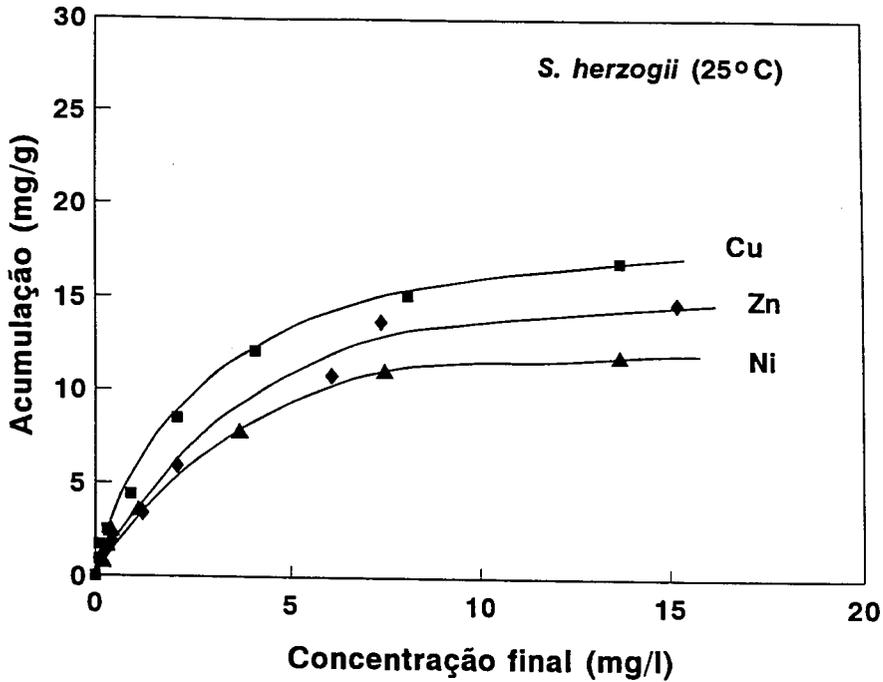


Figura 17. Isothermas de sorção de níquel, cobre e zinco a 25°C pela biomassa não hidrogenada da planta *Salvinia herzogii* (pH inicial 5,5 +/- 0,2).

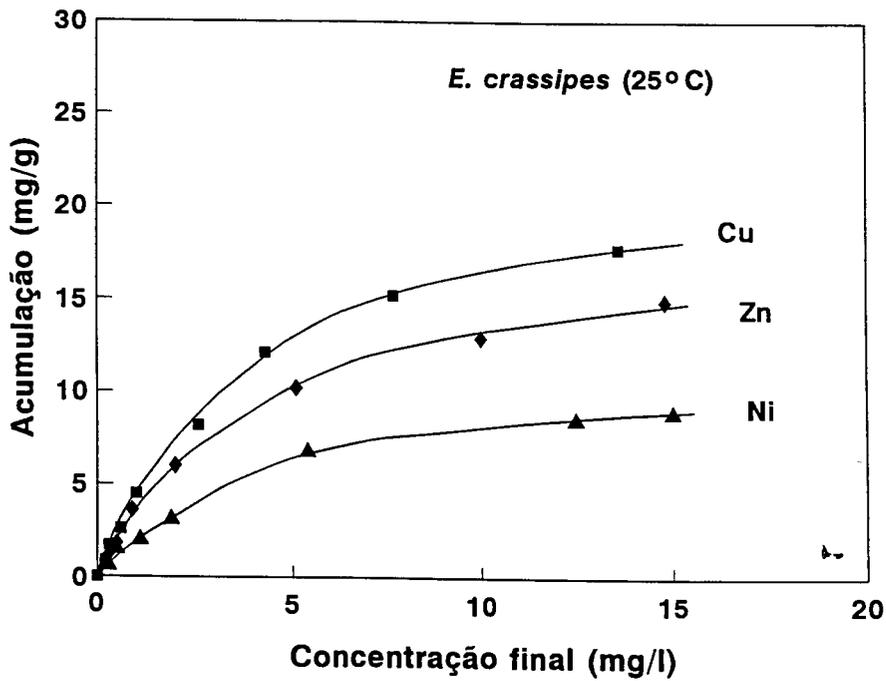


Figura 18. Isothermas de sorção de níquel, cobre e zinco a 25°C pela biomassa não hidrogenada da planta *Eichhornia crassipes* (pH inicial 5,5 +/- 0,2).

Os coeficientes de correlação e as constantes do modelo de Langmuir, calculadas para diversos metais pesados, estão resumidos na Tabela 28. Os coeficientes de correlação mostram que as isotermas se ajustam a tal, indicando que o fenômeno de sorção ocorre em uma monocamada ou, como no presente caso, em sítios específicos de sorção. Os valores de sorção na saturação (M, em meq/g), obtidos das isotermas, coincidem aproximadamente com os valores máximos de troca iônica apresentados na Tabela 26, comprovando que a troca iônica pelos grupos carboxila é o principal mecanismo que rege a sorção dos metais pesados com os biossorventes em estudo.

Tabela 28. Constantes do modelo de Langmuir obtidas de isotermas a 25°C com a biomassa não hidrogenada dos macrófitos aquáticos em pH 5,5 +/- 0,2.

Biossorvente	cc	b (l/mg)	M (mg/g)	M (mmol/g)	M (meq/g)
<i>P. lucens</i> - Pb	0,854	0,25	141,0	0,68	1,36
<i>P. lucens</i> - Cd	0,998	0,40	61,4	0,55	1,10
<i>P. lucens</i> - Zn	0,841	0,19	32,4	0,50	1,00
<i>P. lucens</i> - Cu	0,998	0,30	40,8	0,64	1,28
<i>P. lucens</i> - Ni	0,961	0,22	22,9	0,39	0,78
<i>P. lucens</i> - Cr (III)	0,718	1,65	22,4	0,43	1,29
<i>S. herzogii</i> - Zn	0,972	0,28	18,1	0,27	0,55
<i>S. herzogii</i> - Cu	0,997	0,44	19,7	0,31	0,62
<i>S. herzogii</i> - Ni	0,994	0,37	14,4	0,24	0,49
<i>E. crassipes</i> - Zn	0,998	0,22	19,2	0,29	0,59
<i>E. crassipes</i> - Cu	0,998	0,23	23,1	0,36	0,73
<i>E. crassipes</i> - Ni	0,995	0,23	11,6	0,20	0,40

Verificou-se, também, que as isotermas são independentes da granulometria dos materiais, desde que fornecido o necessário tempo para que o sistema entre em equilíbrio. A granulometria influencia somente na cinética, e não na capacidade de sorção dos metais pelas plantas.

4.3.3. Parâmetros termodinâmicos das reações de troca iônica

A sorção dos metais pesados na biomassa das plantas aquáticas na forma não hidrogenada ocorre por uma série de reações de troca iônica. Os coeficientes de seletividade, determinados experimentalmente, traduzem o nível de afinidade dos sítios ativos pelos metais pesados. A partir dos coeficientes de seletividade, as constantes termodinâmicas das reações foram calculadas, através dos coeficientes de atividade determinados pela equação de Debye-Hückel.

Os valores da variação da energia livre de reações de troca iônica na biomassa do *P. lucens* estão listados na Tabela 29. Os valores de ΔG° negativos mostram que a reação é deslocada para a direita, enquanto que os valores de ΔG° positivos mostram que a reação é deslocada para a esquerda.

Tabela 29. Variação da energia livre das reações de troca iônica da biomassa do *Potamogeton lucens* em pH 5,5 +/- 0,2 a 25°C.

Reações	ΔG° (kJ/mol)
$(\text{Sítio})\text{H} + \text{Na}^+ = (\text{Sítio})\text{Na} + \text{H}^+$	+ 12,55
$2(\text{Sítio})\text{H} + \text{Ca}^{+2} = (\text{Sítio})_2\text{Ca} + 2\text{H}^+$	+ 5,29
$2(\text{Sítio})\text{H} + \text{Ni}^{+2} = (\text{Sítio})_2\text{Ni} + 2\text{H}^+$	+ 5,02
$2(\text{Sítio})\text{H} + \text{Cu}^{+2} = (\text{Sítio})_2\text{Cu} + 2\text{H}^+$	- 3,82
$2(\text{Sítio})\text{H} + \text{Zn}^{+2} = (\text{Sítio})_2\text{Zn} + 2\text{H}^+$	+ 4,02
$2(\text{Sítio})\text{Na} + \text{Ca}^{+2} = (\text{Sítio})_2\text{Ca} + 2\text{Na}^+$	-19,81
$2(\text{Sítio})\text{Na} + \text{Ni}^{+2} = (\text{Sítio})_2\text{Ni} + 2\text{Na}^+$	- 20,09
$2(\text{Sítio})\text{Na} + \text{Cu}^{+2} = (\text{Sítio})_2\text{Cu} + 2\text{Na}^+$	- 29,93
$2(\text{Sítio})\text{Na} + \text{Zn}^{+2} = (\text{Sítio})_2\text{Zn} + 2\text{Na}^+$	- 24,91
$(\text{Sítio})\text{Ca} + \text{Ni}^{+2} = (\text{Sítio})\text{Ni} + \text{Ca}^{+2}$	- 0,28
$(\text{Sítio})\text{Ca} + \text{Cu}^{+2} = (\text{Sítio})\text{Cu} + \text{Ca}^{+2}$	- 9,11
$(\text{Sítio})\text{Ca} + \text{Zn}^{+2} = (\text{Sítio})\text{Zn} + \text{Ca}^{+2}$	- 1,27
$(\text{Sítio})\text{Ni} + \text{Cu}^{+2} = (\text{Sítio})\text{Cu} + \text{Ni}^{+2}$	- 8,83
$(\text{Sítio})\text{Ni} + \text{Zn}^{+2} = (\text{Sítio})\text{Zn} + \text{Ni}^{+2}$	- 0,99
$(\text{Sítio})\text{Cu} + \text{Zn}^{+2} = (\text{Sítio})\text{Zn} + \text{Cu}^{+2}$	+ 7,84

Em função da importância da reação de sorção de cobre pela biomassa hidrogenada do *P. lucens* no presente trabalho, maiores detalhes termodinâmicos foram estudados.

A Figura 19 apresenta as isotermas de sorção de cobre pela biomassa hidrogenada do *P. lucens* nas temperaturas de 5°C, 25°C e 45°C. As isotermas claramente demonstram que o fenômeno de sorção é favorecido pela aumento da temperatura do meio, mostrando o caráter endotérmico da reação. A partir dessas isotermas, estimou-se o valor da entalpia da reação nas condições padrão de pressão e temperatura. As Figuras 20 e 21 apresentam, respectivamente, a linearização das isotermas pelo modelo de Langmuir e o gráfico $1/T \times \ln b$. O ΔH° da reação foi calculado em 16,2 kJ/mol, a partir da declividade da reta da Figura 21 e pela equação (26):

No caso específico da reação de sorção de cobre pela biomassa hidrogenada do *P. lucens*, o ΔG° foi calculado em -3,82 kJ/mol. Como o ΔH° da reação é de aproximadamente em 16,2 kJ/mol, o valor do ΔS° foi determinado como 0,067 kJ/mol. Isso demonstra que o fator entrópico do sistema é o responsável pelo deslocamento do equilíbrio dessa reação

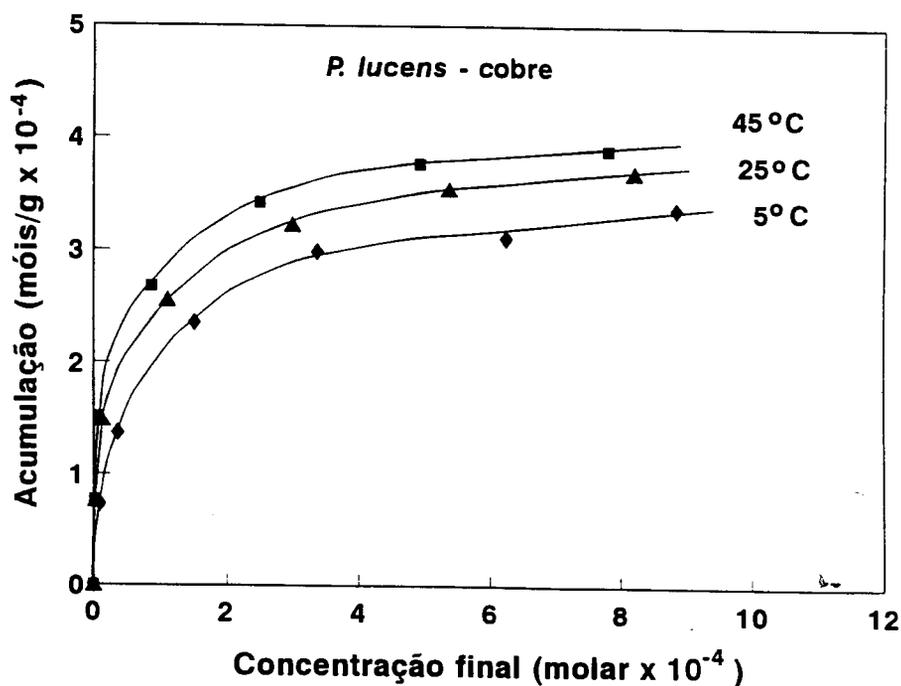


Figura 19. Isotermas de sorção de cobre com a biomassa hidrogenada do *Potamogeton lucens* a 5°C, 25°C e 45°C em molar x móis/g (pH inicial 5,5 +/- 0,2).

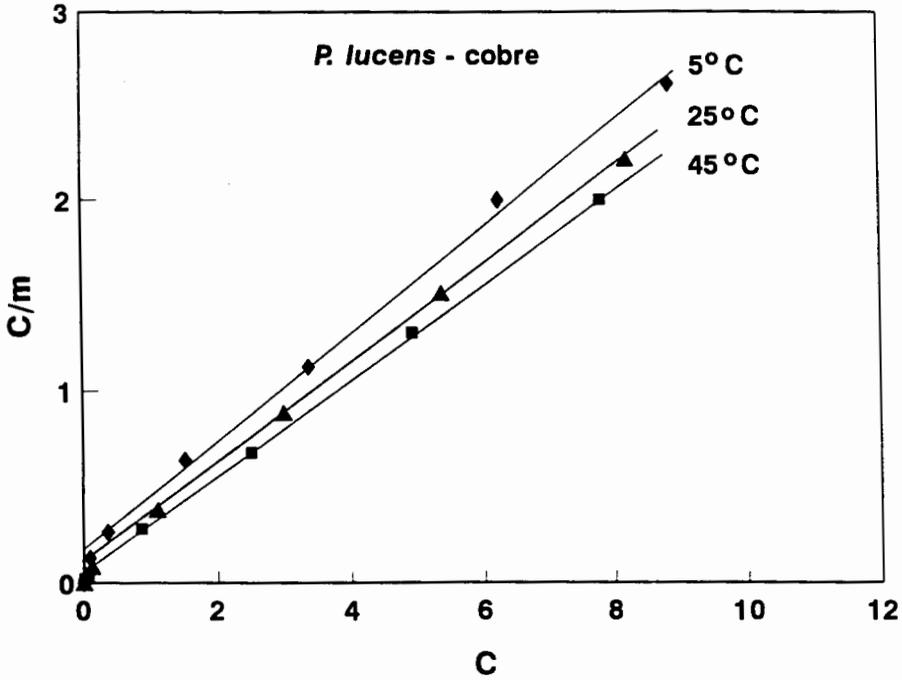


Figura 20. Isotermas de sorção de cobre com a biomassa hydrogenada do *Potamogeton lucens* a 5°C, 25°C e 45°C linearizadas pelo modelo de Langmuir.

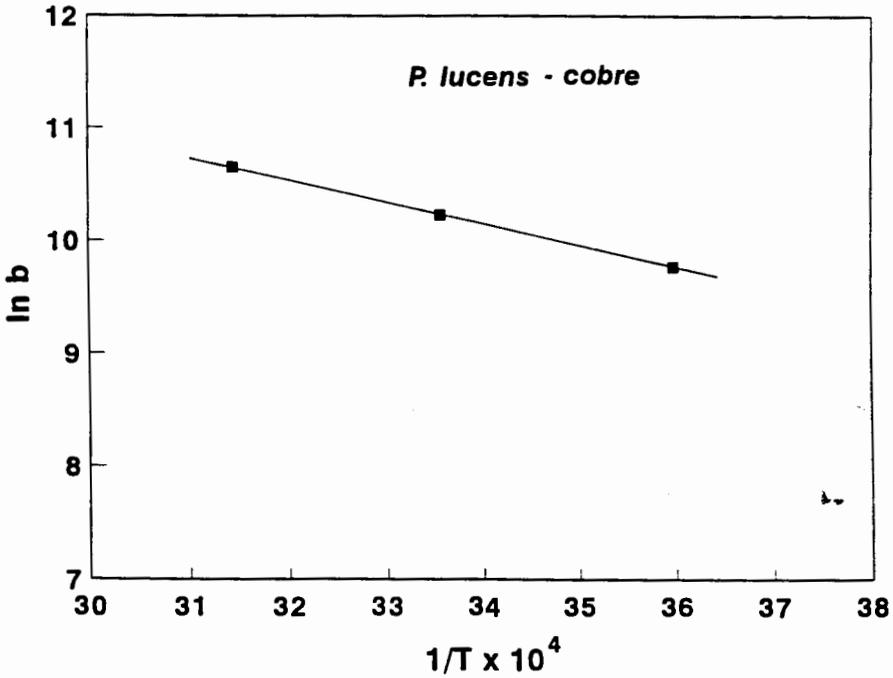


Figura 21. Gráfico $1/T \times \ln b$ para a determinação da entalpia da reação.

no sentido da sorção de cobre. A Tabela 30 resume os valores dos parâmetros termodinâmicos da reação de sorção de cobre com o *P. lucens* na forma hidrogenada.

Tabela 30. Parâmetros termodinâmicos da reação de sorção de cobre com o *P. lucens* na forma hidrogenada:

Parâmetros termodinâmicos da reação: $2(\text{Sítio})\text{H} + \text{Cu}^{+2} = (\text{Sítio})_2\text{Cu} + 2\text{H}^+$
Varição da Energia Livre de Gibbs (ΔG°) = - 3,82 kJ/mol
Varição da Entalpia (ΔH°) = 16,2 kJ/mol
Varição da Entropia (ΔS°) = 0,067 kJ/mol

4.3.4. Cinética do processo de sorção

A Figura 22 apresenta a concentração final de cobre na solução em função do tempo de agitação. A biomassa do *P. lucens* foi empregada em três diferentes granulometrias. Em todas as faixas, mantendo-se constante a agitação, nos primeiros minutos a concentração de cobre diminuiu rápida e linearmente, e, após, de maneira mais lenta e gradual até que o equilíbrio foi atingido. Isso demonstra que, na fase inicial, a sorção de cobre ocorre nos grupos situados na superfície das partículas, etapa em que o mecanismo é provavelmente controlado pela difusão no filme. Após, os cátions migram para os sítios situados no interior das partículas, etapa em que a cinética é controlada pela difusão nos poros.

A análise gráfica dos dados cinéticos da Figura 22 é apresentada na Figura 23, e os valores de $t_{1/2}$ e da velocidade de acumulação no $t_{1/2}$ estão listados na Tabela 31. Essa mesma Tabela apresenta o valor de $t_{1/2}$ medido para a resina IRC-50, mostrando que a cinética de sorção de cobre pela resina é muito mais lenta do que pelos tecidos vegetais.

A Figura 24 apresenta a plotagem do valor do D_{50} dos materiais em função dos valores medidos de $t_{1/2}$. A curva demonstra que cinética de sorção de cobre é influenciada pela granulometria do material. Quanto maior a granulometria, mais lenta é a remoção do metal pesado. Entretanto, essa variação assintoticamente tende a um valor de $t_{1/2}$ de 2,5 min, a partir da qual a granulometria do material não influencia na velocidade de sorção. Para granulometrias onde o D_{50} é maior do que 1 mm, a cinética torna-se praticamente constante. Esse comportamento é decorrente do formato das partículas, predominantemente laminar,

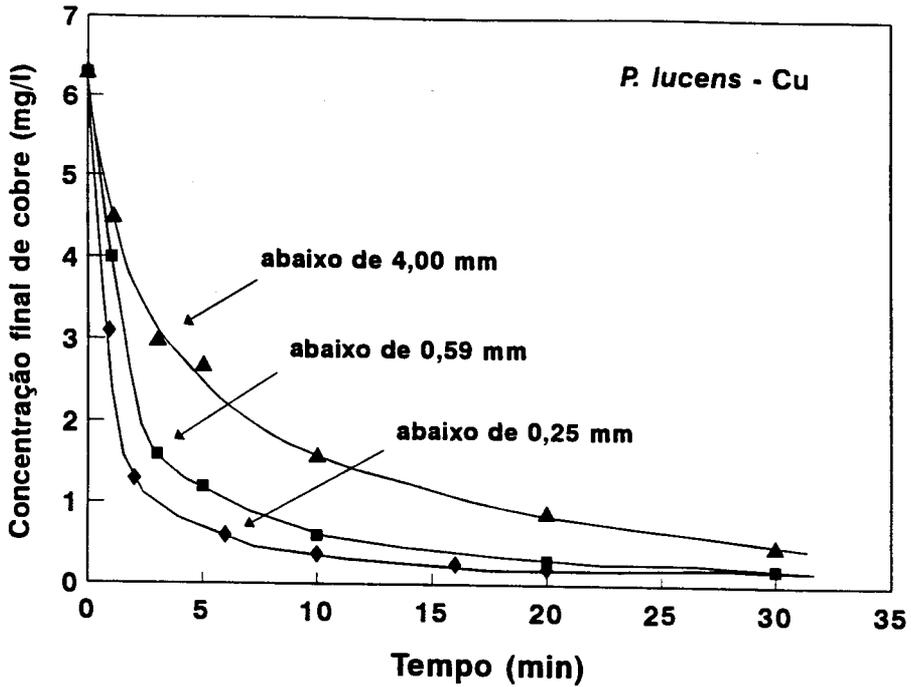


Figura 22. Remoção de cobre em função do tempo com a biomassa da planta *Potamogeton lucens* em três diferentes granulometrias (concentração inicial de 6,3 mg/l de cobre, 2 g/l de biomassa na forma não hidrogenada, pH inicial 5,5 +/- 0,2).

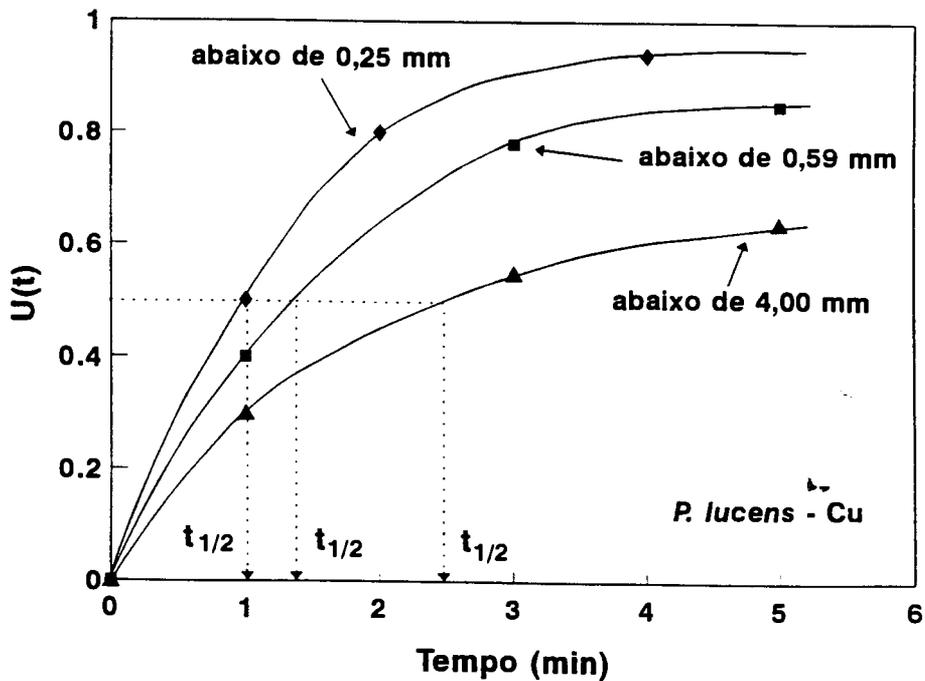


Figura 23. Análise gráfica para determinação do $t_{1/2}$ de sorção de cobre pelo biossorventes.

Tabela 31. Valores de $t_{1/2}$ e velocidade de acumulação de cobre no $t_{1/2}$ pelo *Potamogeton lucens* em diferentes granulometrias e na resina IRC-50.

Faixa granulométrica	D ₅₀ (mm)	t _{1/2} (min)	Velocidade de acumulação no t _{1/2} (mg/g.min)
<i>P. lucens</i> , abaixo de 4,00 mm	1,2	2,4	0,5
<i>P. lucens</i> , abaixo de 2,00 mm	0,62	2,0	0,7
<i>P. lucens</i> , abaixo de 0,59 mm	0,35	1,5	0,9
<i>P. lucens</i> , abaixo de 0,25 mm	0,29	1,0	1,4
Resina IRC-50	0,70	14,7	0,1

onde variações na dimensão em pouco influenciam nos valores da área superficial, especialmente tratando-se de particulados grosseiros.

Valores de $t_{1/2}$, obtidos com biossorventes em granulometria inferior a 0,59 mm, para diferentes metais pesados estão listados na Tabela 32. Nessa granulometria, todos os

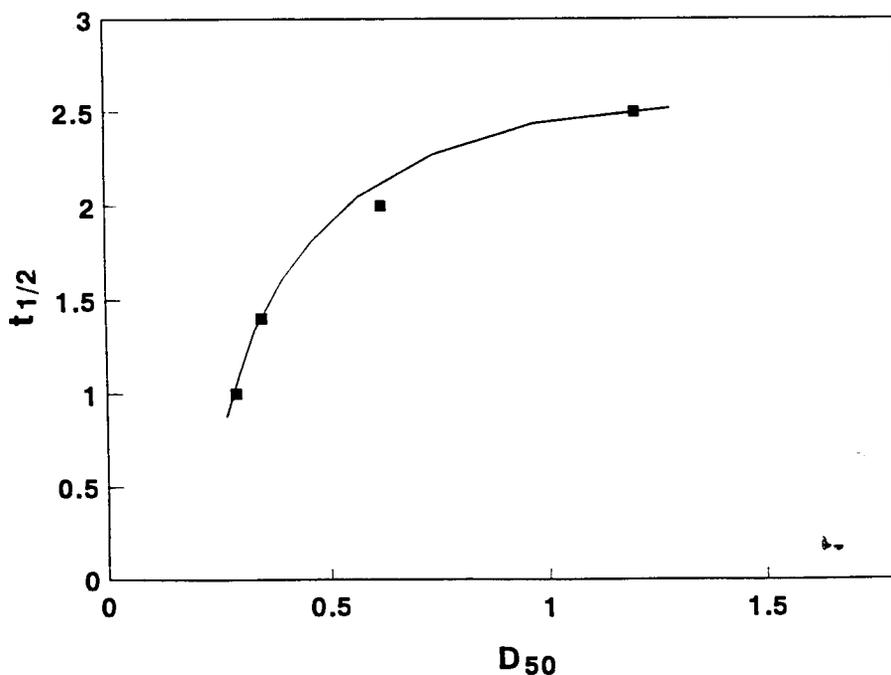


Figura 24. Efeito da granulometria da biomassa do *Potamogeton lucens* no valor do $t_{1/2}$.

Tabela 32. Valores de $t_{1/2}$ obtidos na remoção de níquel, cobre e zinco pelos bioissorventes em granulometria inferior a 0,59 mm.

Bioissorvente	$t_{1/2}$ para sorção de Ni (min)	$t_{1/2}$ para sorção de Cu (min)	$t_{1/2}$ para sorção de Cu (min)
<i>Potamogeton lucens</i>	1,5	1,3	1,3
<i>Salvinia herzogii</i>	1,5	1,3	1,2
<i>Eichhornia crassipes</i>	1,5	1,3	1,3

bioissorventes apresentam um comportamento cinético semelhante. A cinética é rápida e independente da espécie metálica em estudo.

4.4. VARIÁVEIS QUÍMICAS NA REMOÇÃO DOS METAIS PESADOS

4.4.1. Efeito do pH do meio

As Figuras 25, 27 e 29 mostram o efeito do pH de equilíbrio do meio na sorção dos metais níquel, cobre e zinco. A remoção de níquel é máxima entre pH 5,5 e 7,0, a de cobre entre pH 5,0 e 6,6 e a de zinco entre pH 5,5 e 7,5. Os baixos valores encontrados em pH ácido deve-se à diminuição do número de grupos superficiais dissociados na superfície dos tecidos vegetais. A queda na sorção em pH's inferiores a 4,7 confere com o pH de ionização dos grupos carboxila.

As Figuras 26, 28 e 30 mostram os diagramas das espécies hidrolisadas de níquel, cobre e zinco em função do pH do meio. Os diagramas foram calculados quando os metais estão presentes em uma concentração de 1×10^{-4} Molar pelas constantes reportadas por BAES e MESMER (1976).

A brusca diminuição na sorção que ocorre em pH 7,0 para o níquel, pH 6,6 para o cobre e em pH 7,5 para o zinco, deve-se a formação das espécies insolúveis $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$. Esses hidróxidos insolúveis não aderem na interface sorvente/solução e também não são "adsorvidos" na matriz biológica. Isso demonstra que os metais são somente removidos quando presentes na forma iônica. No caso dos elementos em estudo, na forma Ni^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2} .

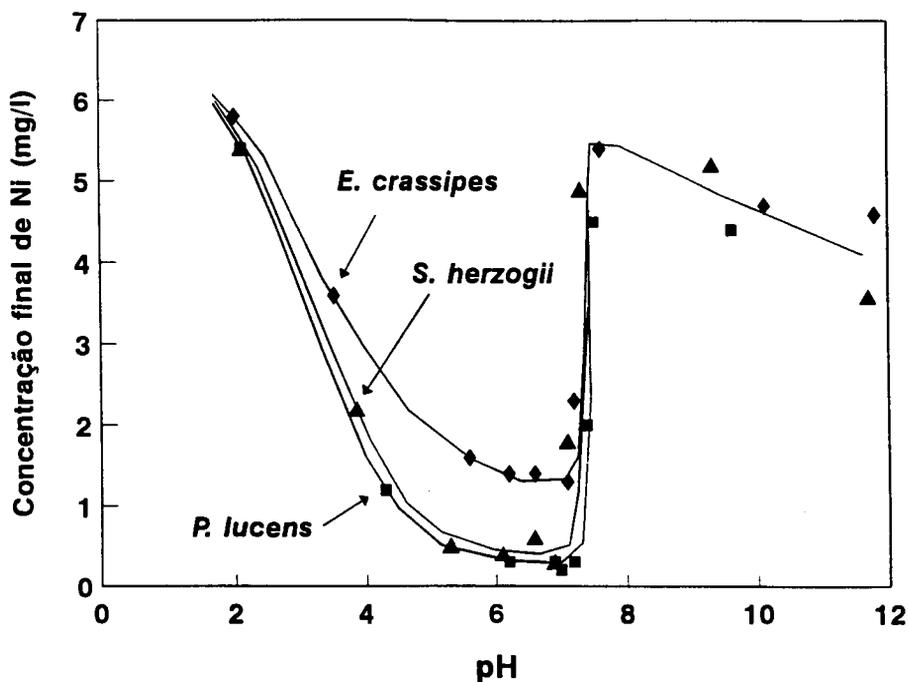


Figura 25. Remoção de níquel em função do pH de equilíbrio pelos macrófitos *Potamogeton lucens*, *Salvinia herzogii* e *Eichhornia crassipes* (conc. inicial de níquel 5,9 mg/l, 2 g/l de biomassa na forma não hydrogenada, 30 min. de agitação).

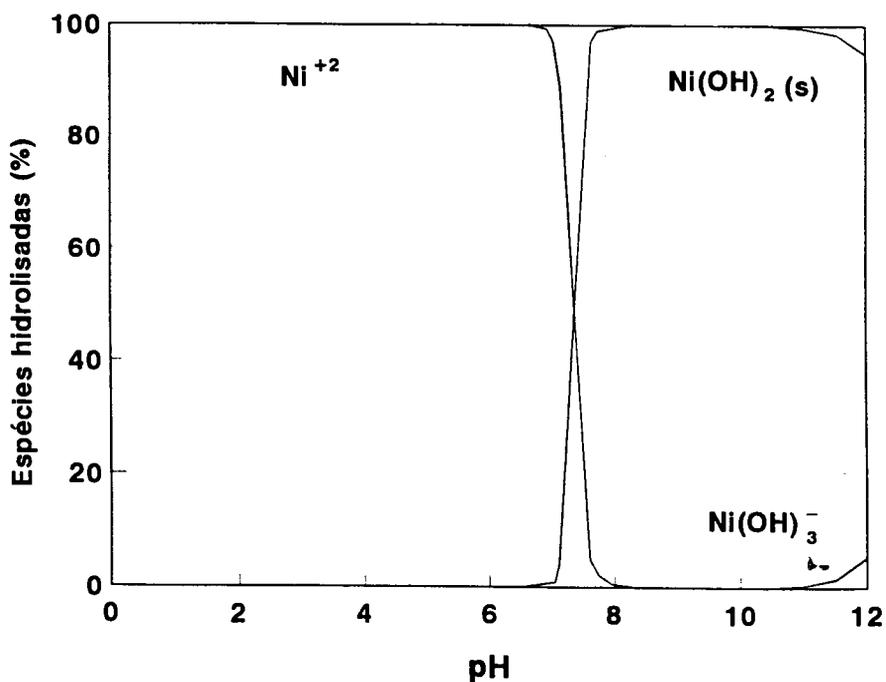


Figura 26. Diagrama das espécies hidrolisadas de níquel em solução aquosa. Concentração de níquel: 1×10^{-4} Molar (5,9 mg/l). Calculado através das constantes reportadas por BAES e MESMER (1976).

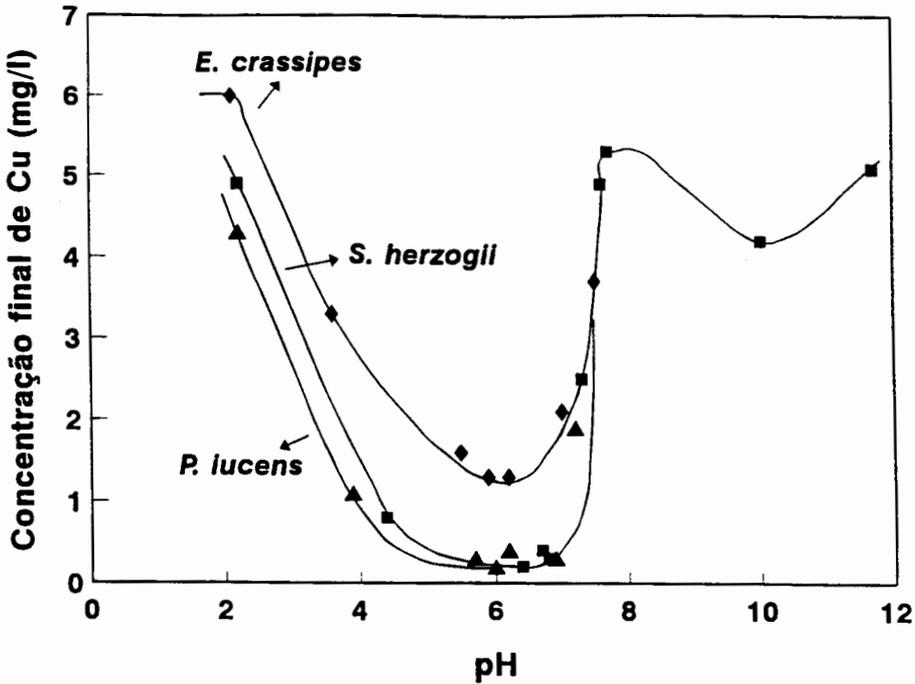


Figura 27. Remoção de cobre em função do pH de equilíbrio pelos macrófitos *Potamogeton lucens*, *Salvinia herzogii* e *Eichhornia crassipes* (conc. inicial de cobre 6,3 mg/l, 2 g/l de biomassa na forma não hydrogenada, 30 min. de agitação).

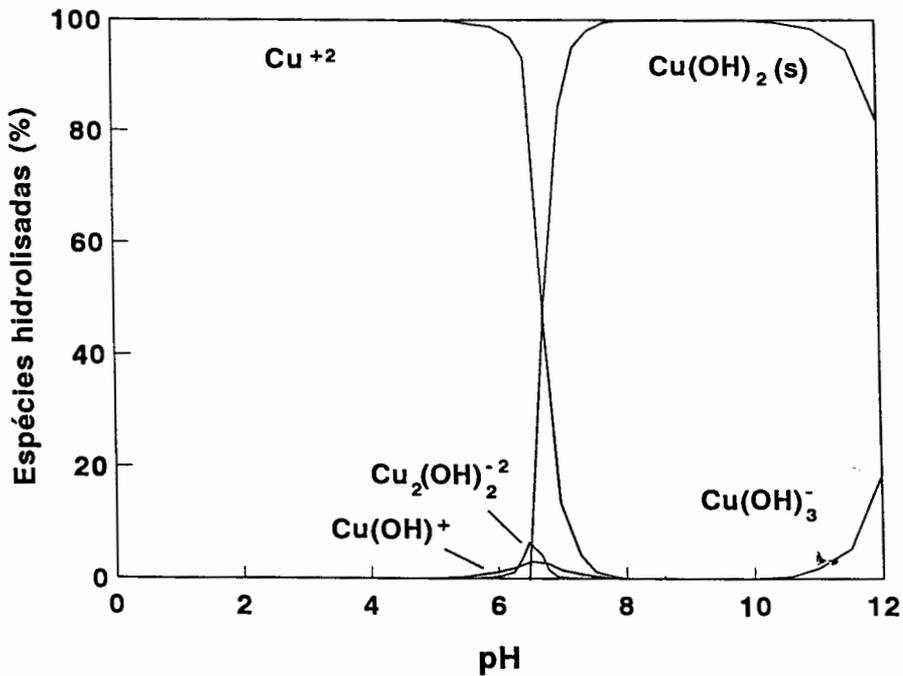


Figura 28. Diagrama das espécies hidrolisadas de cobre em solução aquosa. Concentração de cobre: 1×10^{-4} Molar (6,3 mg/l). Calculado através das constantes reportadas por BAES e MESMER (1976).

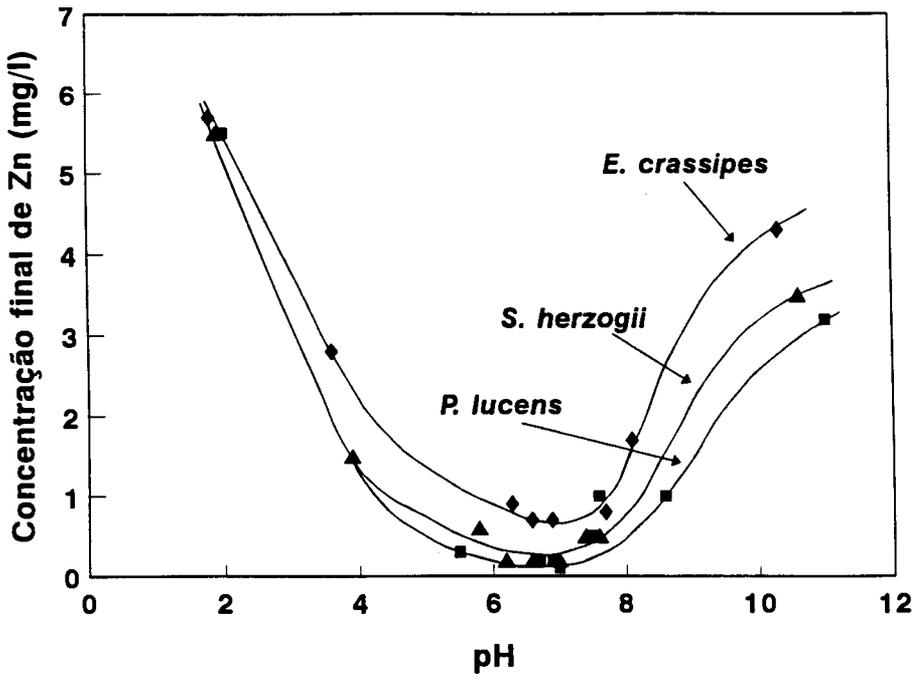


Figura 29. Remoção de zinco em função do pH de equilíbrio pelos macrófitos *Potamogeton lucens*, *Salvinia herzogii* e *Eichhornia crassipes* (conc. inicial de zinco 6,5 mg/l, 2 g/l de biomassa na forma não hidrogenada, 30 min. de agitação).

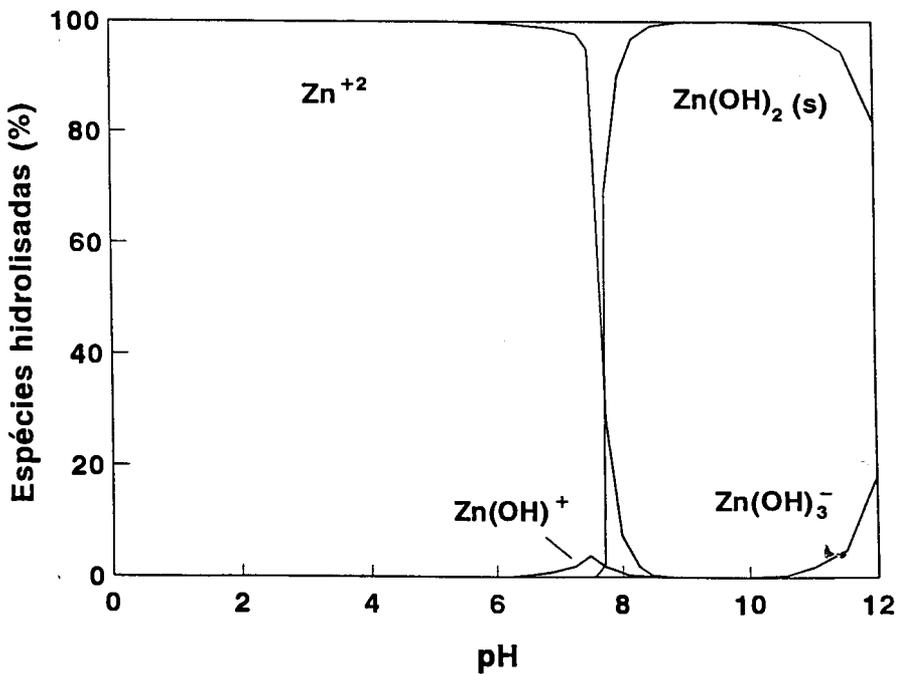


Figura 30. Diagrama das espécies hidrolisadas de zinco em solução aquosa. Concentração de zinco: 1×10^{-4} Molar (6,5 mg/l). Calculado através das constantes reportadas por BAES e MESMER (1976).

4.4.2. Efeito da presença de outros cátions

A Tabela 33 mostra a remoção de cobre com a biomassa do *P. lucens* na presença de várias concentrações dos cátions Na^+ , Ca^{+2} e Fe^{+3} . Em concentrações equimolares de $\text{Na}^+/\text{Cu}^{+2}$, $\text{Ca}^{+2}/\text{Cu}^{+2}$ e $\text{Fe}^{+3}/\text{Cu}^{+2}$, não houve nenhum decréscimo na remoção de cobre. Diminuições significativas ocorreram somente em concentrações molares 100 vezes superior de Na^+ e 10 vezes superior de Ca^{+2} e Fe^{+3} . O efeito, aparentemente, foi mais significativo na presença de Fe^{+3} e Ca^{+2} do que na presença de Na^+ .

Tabela 33. Efeito da concentração dos elementos sódio, cálcio e ferro no meio aquoso na remoção de cobre pela biomassa do *Potamogeton lucens* (2 g/l de biomassa não hidrogenada, pH inicial entre 5, 5 +/- 0,2, 30 min de agitação).

Conc. do íon interferente (mg/l)	Conc. inicial de Cu (mg/l)	Conc. final de Cu (mg/l)	Remoção (%)
0,0	6,3	0,3	95
Na^+ 0,2	6,3	0,3	95
Na^+ *2,3	6,3	0,3	95
Na^+ 23,0	6,3	0,4	94
Na^+ 230	6,3	0,5	92
Na^+ 2300	6,3	0,6	90
Ca^{+2} 0,4	6,3	0,3	95
Ca^{+2} *4,0	6,3	0,3	95
Ca^{+2} 40,0	6,3	0,5	92
Ca^{+2} 400	6,3	0,7	89
Ca^{+2} 4000	6,3	1,3	79
Fe^{+3} 0,5	6,3	0,3	95
Fe^{+3} *5,6	6,3	0,3	95
Fe^{+3} ** 56,0	6,3	0,6**	90
Fe^{+3} ** 560	6,3	5,1***	19

* - Concentração equimolar de $\text{Na}^+/\text{Cu}^{+2}$, $\text{Ca}^{+2}/\text{Cu}^{+2}$ e $\text{Fe}^{+3}/\text{Cu}^{+2}$: 1×10^{-4} M.

** - pH de equil. 3,20 *** - pH de equil. 2,35. demais ensaios - pH de equil. entre 5 e 6.

Cabe observar, no entanto, que os baixos valores de remoção de cobre na presença de 56 mg/l e 560 mg/l de Fe^{+3} foram influenciados pelo abaixamento do pH do meio aquoso quando adicionado o sal $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Os resultados demonstram que a biomassa do *P. lucens* sorve preferencialmente o íon metálico Cu^{+2} do que os íons Na^+ , Ca^{+2} e Fe^{+3} . Isso pode ser explicado pelos coeficientes de seletividade medidos experimentalmente para o *P. lucens* e listados na Tabela 15. Os coeficientes foram determinados em $K_s^{\text{Cu}/\text{Na}} = 113.649$ e $K_s^{\text{Cu}/\text{Ca}} = 39,6$, indicando a seguinte seqüência de afinidade: $\text{Cu}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Na}^+$.

Ainda, estudos adicionais com CaSO_4 , um sal de baixa solubilidade, e FeSO_4 , que em pH 5,5 +/- 0,2 está hidrolisado na forma $\text{Fe}(\text{OH})_3$, mostraram que não promovem qualquer diminuição significativa na remoção do metal cobre. Portanto, a presença de sais ou de precipitados metálicos, aparentemente, não interferem na sorção dos metais pesados ionizados pelo material bioissorvente.

4.4.3. Efeito da concentração de tensoativos

A Tabela 34 apresenta o efeito da concentração dos tensoativos óleo de pinho, arcopal-60 e oleato de sódio na remoção de cobre pelo *P. lucens*. Os tensoativos não iônicos óleo de pinho e arcopal-60 não influenciam na remoção de cobre, mesmo em concentrações muito elevadas. Esses tensoativos apresentam como radicais orgânicos somente oxidrilas fenólicas ou oxidrilas de álcoois em sua composição, não se ionizando nos valores de pH trabalhados.

Entretanto, a presença do tensoativo oleato de sódio, que apresenta um grupo carboxila, prejudica a remoção a partir de concentrações equimolares de oleato de sódio e cobre. A presença do tensoativo no meio aquoso, antes da adição da biomassa do *P. lucens*, promove a formação do composto insolúvel em água carboxilato de cobre, que impede parcialmente a remoção de cobre pelo bioissorvente. A maior remoção de cobre na concentração de 3.000 mg/l de oleato de sódio em relação a concentração de 300 mg/l foi decorrente da parcial remoção das micelas do tensoativo no tecido de polipropileno utilizado na filtração da solução.

Tabela 34. Efeito da concentração de tensoativos no meio aquoso na remoção de cobre pelo *Potamogeton lucens* (2 g/l de biomassa na forma não hidrogenada, pH inicial 5,5 +/- 0,2, 30 min. de agitação).

Conc. de óleo de pinho (mg/l)	Tensão superficial (mN/m)	Conc. inicial de Cu (mg/l)	Conc. final de Cu (mg/l)	Remoção (%)
0,0	72,5	6,3	0,1	98
Óleo de pinho 0,1	72,5	6,3	0,1	98
Óleo de pinho 1,0	72,0	6,3	0,2	97
Óleo de pinho 10	62,0	6,3	0,2	97
Óleo de pinho 100	45,5	6,3	0,2	97
Óleo de pinho 1000	35,0	6,3	0,2	97
Arcopal-60 0,1	69,5	6,3	0,1	98
Arcopal-60 1,0	56,0	6,3	0,2	97
Arcopal-60 10	39,0	6,3	0,2	97
Arcopal-60 100	33,0	6,3	0,3	95
Arcopal-60 1000	32,0	6,3	0,2	97
Oleato de Na 0,3	72,0	6,3	0,1	98
Oleato de Na 3,0	72,0	6,3	0,2	97
Oleato de Na *30	63,0	6,3	1,8	71
Oleato de Na **300	41,0	6,3	4,5	29
Oleato de Na **3000	39,0	6,3	2,2	65

* - Concentração equimolar de oleato de sódio / Cu⁺²: 1x10⁻⁴ M.

** - pH ajustado com HNO₃.

4.4.4. Efeito da presença de agentes quelantes e complexantes

A Tabela 35 apresenta o efeito da presença de várias concentrações do agente quelante EDTA na remoção de cobre pelo *P. lucens*. A partir de concentrações equimolares de cobre e EDTA, a remoção de cobre é totalmente inibida, mostrando que a presença de agentes quelantes no sistema impedem a sorção dos elementos metálicos pelo bioissorvente. A formação do quelato Cu-EDTA é favorecida em função do alto valor da sua constante de reação.

Tabela 35. Efeito da concentração de EDTA no meio aquoso na remoção de cobre pelo *Potamogeton lucens* (2 g/l de biomassa na forma não hidrogenada, pH inicial 5,5 +/- 0,2, 30 min. de agitação).

Conc. de EDTA (mg/l)	Conc. inicial de Cu (mg/l)	Conc. final de Cu (mg/l)	Remoção (%)
0,0	6,2	0,2	97
0,37	6,2	0,7	89
*3,72	6,2	6,1	2
37,2	6,2	6,1	2
372,2	6,2	6,0	3

* - Concentração equimolar de EDTA/Cu⁺²: 1×10^{-4} M.

A Tabela 36 apresenta o efeito da presença de várias concentrações de cianeto na remoção de cobre pelo *P. lucens*. Em concentrações equimolares de cianeto e cobre, a remoção de cobre é significativamente reduzida. Em concentrações molares de cianeto 10 vezes superior a de cobre, a remoção é quase totalmente inibida. Isso demonstra que os complexos de cianeto de cobre formados em pH alcalinos mantêm-se estáveis nos valores de pH estudados, impedindo a sorção do cobre na biomassa do *P. lucens*.

Tabela 36. Efeito da concentração de cianeto no meio aquoso na remoção de cobre pelo *Potamogeton lucens* (2 g/l de biomassa na forma não hidrogenada, pH inicial 5,5 +/- 0,2, 30 min. de agitação).

Conc. de NaCN (mg/l)	Conc. inicial de Cu (mg/l)	Conc. final de Cu (mg/l)	Remoção (%)
0,00	6,2	0,1	98
0,49	6,2	0,3	95
*4,9	6,2	2,0	68
49,0	6,2	6,0	3
490	6,2	5,9	5

* - Concentração equimolar de CN/Cu⁺²: 1×10^{-4} M.

A Tabela 37 apresenta um estudo de remoção de metais pesados com a biomassa do *P. lucens* na presença de cianeto e após a oxidação desse interferente com hipoclorito de sódio. Em soluções contendo 4×10^{-3} M de NaCN (ou seja, 100 mg/l de CN⁻) a remoção dos metais níquel e cobre foi totalmente inibida. Porém, o metal zinco foi eficientemente removido. Quando adicionou-se uma quantidade de hipoclorito de sódio para promover a oxidação dos cianetos para cianato, a biomassa do *P. lucens* removeu eficientemente os metais cobre e zinco, porém não removeu o níquel. Em uma quantidade de hipoclorito de sódio para promover a oxidação completa dos cianetos, todos os metais foram eficientemente removidos.

Tabela 37. Remoção de níquel, cobre e zinco com a biomassa do *Potamogeton lucens* na presença de cianetos e após a oxidação com hipoclorito de sódio (2 g/l de biomassa na forma não hidrogenada, pH inicial 5,5 +/- 0,2, 30 min. de agitação).

Metal	Conc. inicial (mg/l)	Conc. final do metal com 4×10^{-3} M NaCN (mg/l)	Conc. final do metal após oxidação até CNO ⁻ (mg/l)	Conc. final do metal após oxidação até CO ₂ e N ₂ (mg/l)
Ni	6,0	5,9	5,7	1,1
Cu	6,1	6,1	0,7	0,4
Zn	6,5	0,5	0,7	0,6

4.5. ESTUDOS DE SORÇÃO EM COLUNA DE PERCOLAÇÃO

4.5.1. Ciclos de sorção/dessorção

As Figuras 31, 33 e 35 mostram a curva de saturação do primeiro ciclo de sorção realizado através da passagem de uma solução sintética de cobre por uma coluna de biossorvente em granulometria inferior a 4,00 mm. Todos os materiais estudados apresentam curvas de saturação típicas, mostrando que a vazão aplicada foi adequada na presente situação. No primeiro ciclo, o valor acumulado foi de 40 mg/g de cobre para o *P. lucens*, 23 mg/g para a *S. herzogii* e 17 mg/g para a *E. crassipes*. Esses resultados estão de acordo com os preditos pelo modelo de Langmuir (Tabela 28).

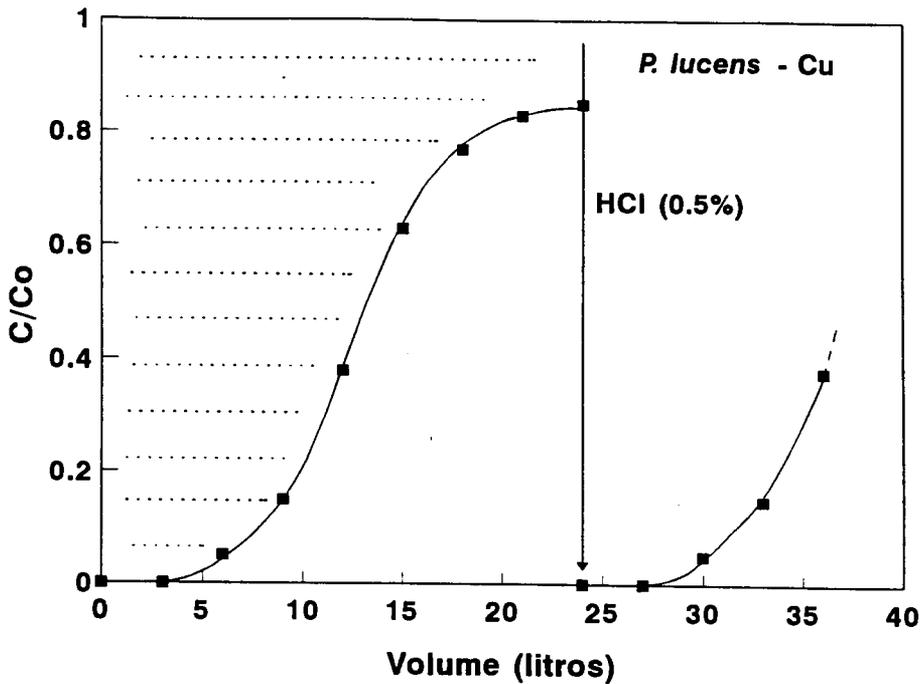


Figura 31. Ciclo de sorção/dessorção de cobre com o *Potamogeton lucens* em coluna de percolação (4 g de biomassa em granulometria abaixo de 4,0 mm, vazão de 9,2 m³/h por m² de leito de uma solução de cobre 12 mg/l).

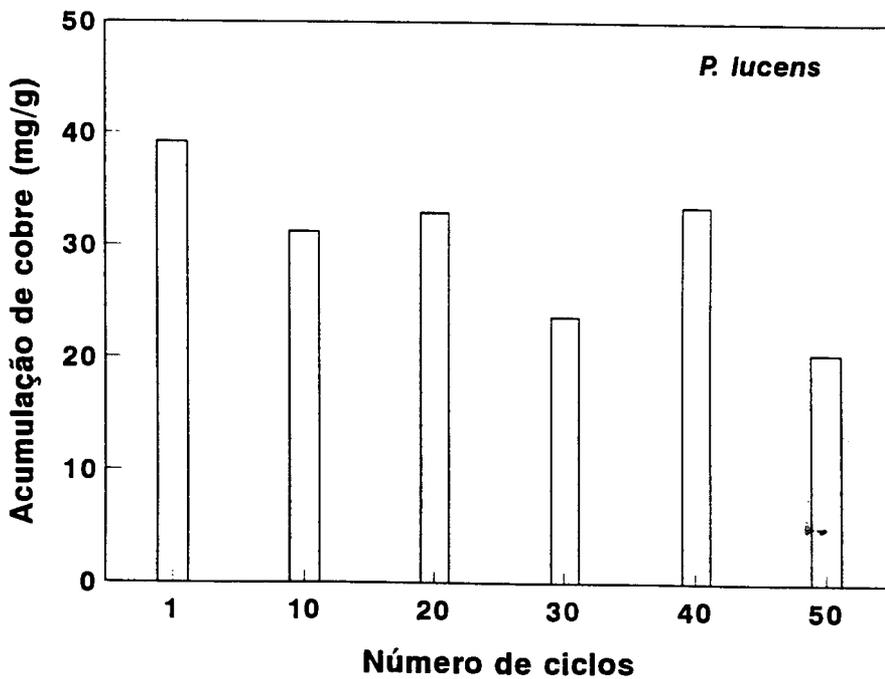


Figura 32. Efeito do número de ciclos de sorção/dessorção na acumulação de cobre pela biomassa do *Potamogeton lucens*.

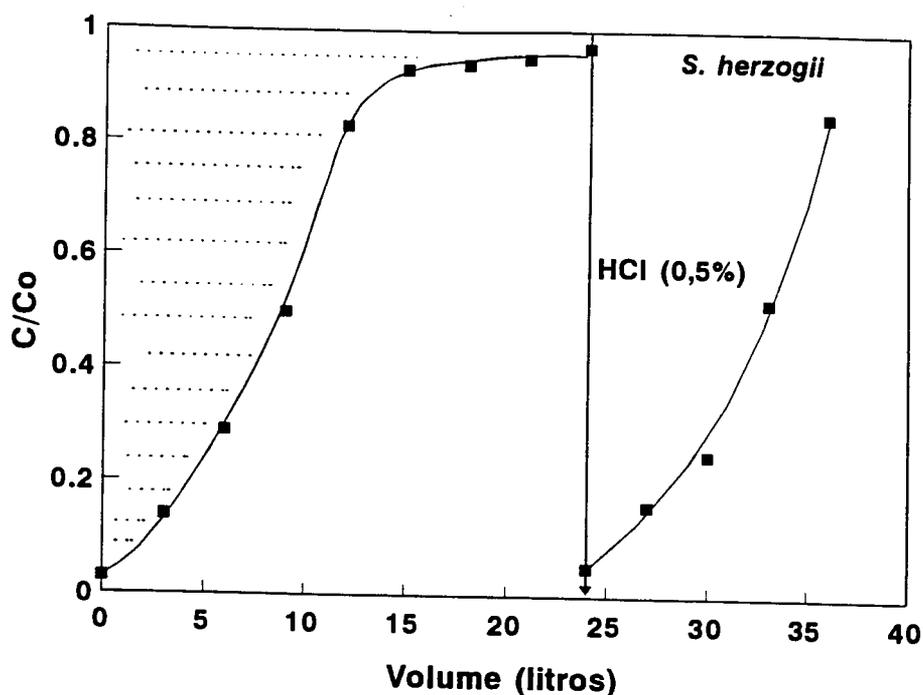


Figura 33. Ciclo de sorção/dessorção de cobre com a *Salvinia herzogii* em coluna de percolação (4 g de biomassa em granulometria abaixo de 4,0 mm, vazão de 9,2 m³/h por m² de leito de uma solução de cobre 12 mg/l).

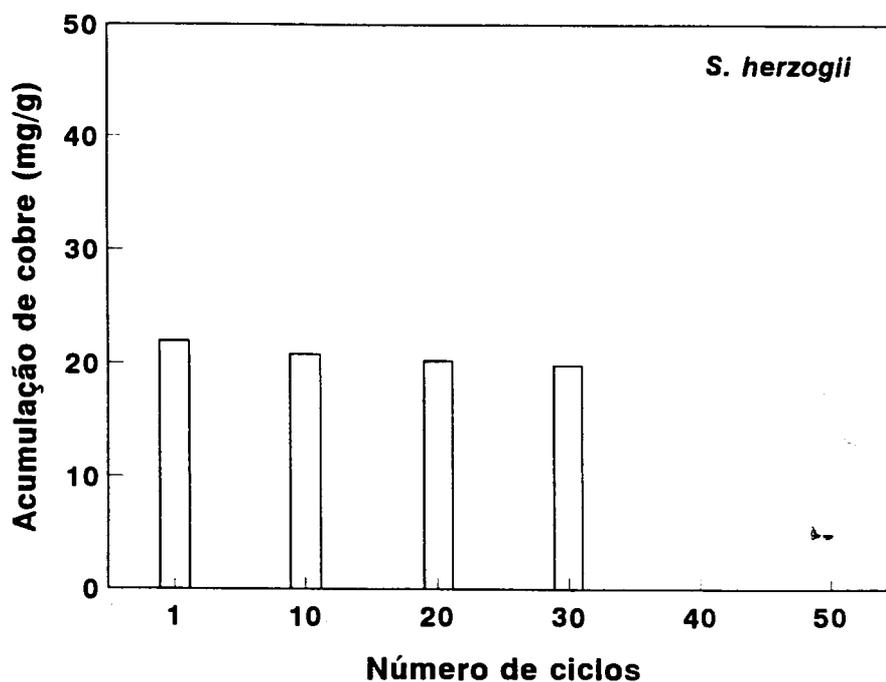


Figura 34. Efeito do número de ciclos de sorção/dessorção na acumulação de cobre pela biomassa da *Salvinia herzogii*.

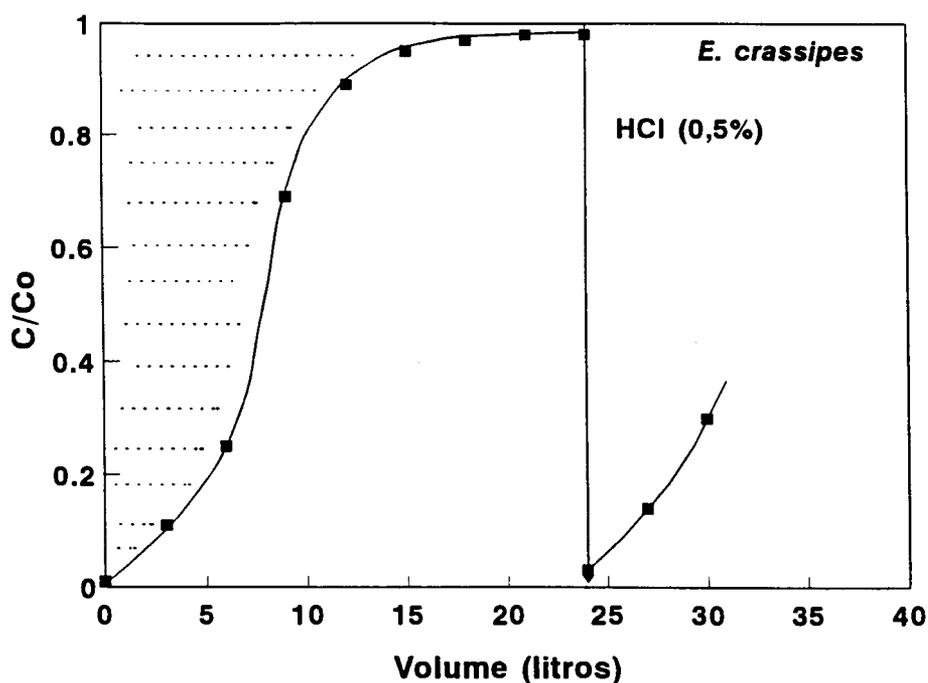


Figura 35. Ciclo de sorção/dessorção de cobre com a *Eichhornia crassipes* em coluna de percolação (4 g de biomassa em granulometria abaixo de 4,0 mm, vazão de $9,2 \text{ m}^3/\text{h}$ por m^2 de leito de uma solução de cobre 12 mg/l).

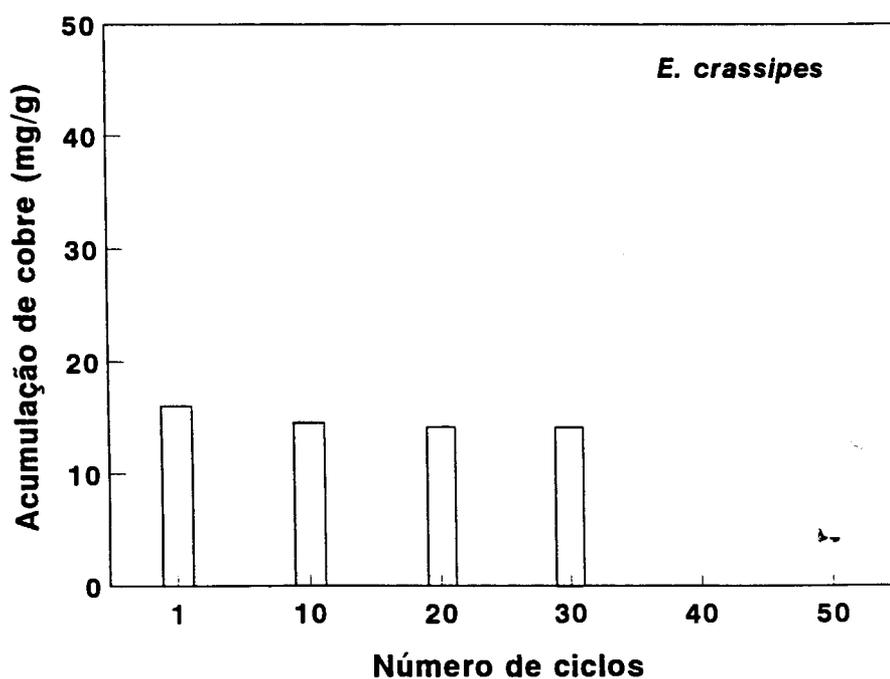


Figura 36. Efeito do número de ciclos de sorção/dessorção na acumulação de cobre pela biomassa da *Eichhornia crassipes*.

Para evitar o imediato descarte do bioissorvente carregado com metais pesados, realizou-se estudos de regeneração da biomassa e de recuperação dos metais pesados por técnicas de eluição. Como pode-se observar pelos coeficientes de seletividade, os bioissorventes apresentam uma alta afinidade pelo íon H^+ , sendo, então, possível a regeneração através de soluções ácidas. Na presente situação, a regeneração foi realizada com soluções 0,5% HCl.

As Figuras 32, 34 e 36 apresentam a acumulação de cobre pelas biomassas em função do número de ciclos de sorção/dessorção. Para o *P. lucens* foram realizados 50 ciclos e para a *S. herzogii* e *E. crassipes*, 30 ciclos. Os materiais apresentam uma alta capacidade de sorção, mesmo após um elevado número de ciclos. O *P. lucens*, no quinquagésimo ciclo, apresenta, ainda, uma capacidade de sorção de 20 mg/g, a *S. herzogii*, no trigésimo ciclo, uma capacidade de 20 mg/g e a *E. crassipes*, no trigésimo ciclo, uma capacidade de 15 mg/g.

A passagem repetida dos 500 ml de uma solução 0,5% HCl mostrou que é possível, a cada ciclo, aumentar a concentração de cobre no eluente. Nas condições empregadas, valores de até 2 g/l de cobre na solução de eluição foram analisados após 10 ciclos de sorção, ou seja, obteve-se uma solução aproximadamente 160 vezes mais concentrada que a solução inicial. Entretanto, a cada ciclo, a solução de eluição foi-se tornando mais fraca, sendo necessário, após um determinado número de ciclos, preparar um novo eluente.

A análise granulométrica da biomassa do *P. lucens*, antes e após os 50 ciclos de sorção/dessorção, é apresentada na Tabela 38. Repara-se que não houve a degradação física da biomassa. Ao contrário, houve uma substancial diminuição dos finos do material após os

Tabela 38. Análise granulométrica do *Potamogeton lucens* antes e após a realização de 50 ciclos de sorção/dessorção.

Faixa granulométrica (mm)	<i>P. lucens</i> - antes dos 50 ciclos (%)	<i>P. lucens</i> - após os 50 ciclos (%)
+ 4	0,0	0,0
- 4 + 2	14,7	31,1
- 2 + 1	39,2	42,5
- 1 + 0,5	23,2	18,6
- 0,5 + 0,25	11,6	5,1
- 0,25 + 0,125	7,6	1,2
- 0,125	3,6	1,5

50 ciclos de sorção/dessorção. Essa redução deve-se, em parte, a perda do material fino pela tela de suporte da coluna e, principalmente, pela aglomeração das partículas finas dos biossorventes nas partículas mais grosseiras. O ataque ácido aparentemente não provocou a decomposição do tecido vegetal. Porém, estudos adicionais mostraram que soluções aquosas alcalinas de pH acima de pH 9,0 promovem a degradação dos biossorventes.

Problemas de entupimento do leito ou de formação de canais preferenciais de percolação não foram constatados durante o decorrer dos experimentos realizados com a biomassa em granulometria abaixo de 4,00 mm. Entretanto, observa-se que os materiais foram colocados na coluna sem compactação, permitindo que o leito se formasse pelo inchamento do material após a adição da água. Estimativas da perda de carga, ou perda de pressão, realizadas pela equação de Ergun, para a vazão de 9,2 m³/h por m² de leito estão listadas na Tabela 39. Os valores indicam que as biomassas em granulometria abaixo de 4,00 mm apresentam uma menor perda de carga por metro de leito do que a resina de troca iônica IRC-50. Repara-se, também, que o regime hidrodinâmico de escoamento é laminar.

Tabela 39. Regime hidrodinâmico e perda de carga no escoamento de água em colunas de percolação preenchidas com os biossorventes a uma vazão de 9,2 m³/h por m² de leito.

Biossorvente	Número de Reynolds	Perda de carga no leito (kgf/cm ² por m de leito)
<i>P. lucens</i> , abaixo de 4,00 mm	2,6	0,018
<i>P. lucens</i> , abaixo de 0,59 mm	0,7	0,139
<i>S. herzogii</i> , abaixo de 4,00 mm	2,5	0,024
<i>E. crassipes</i> , abaixo de 4,00 mm	2,6	0,016
Resina IRC-50	1,6	0,074

4.5.2. Concentração residual dos metais nos biossorventes e calcinados

Apesar de ter sido demonstrado que os biossorventes podem ser utilizados em consecutivos ciclos de sorção/dessorção, permitindo, assim, a regeneração das biomassas e a recuperação dos metais pesados, esta capacidade é limitada, e a biomassa terá que ser, em algum momento, descartada.

Uma opção é o descarte direto do bioissorvente após a eluição dos metais pesados e neutralização. A Tabela 40 apresenta as concentrações residuais de cobre e o teor de proteínas nos bioissorventes após alguns ciclos de sorção. A eluição final dos metais pesados foi realizada com soluções 0,5% de HCl e 5,0% HCl a temperatura ambiente. Para fins comparativos, é apresentado o teor de cobre e proteínas que a biomassa apresenta naturalmente (dados da Tabela 19).

Para os três bioissorventes estudados, a concentração residual de cobre ficou na faixa dos 300-400 mg/kg (ppm) quando eluídos com HCl 0,5%, e na faixa dos 100-200 mg/kg quando eluídos com HCl 5,0 %, relativamente mais altos do que o teor existente naturalmente nos tecidos vegetais, que é da ordem de 10-50 mg/kg. As frações remanescentes, quando eluídas com 0,5% HCl, correspondem a aproximadamente 1-2% da capacidade total de sorção de cobre dos bioissorventes e, quando eluídos com 5,0% HCl, a aproximadamente 0,2-1,0% da capacidade de sorção. Essa última fração, que pode ser considerada como praticamente não eluível, pode ser decorrente da presença de alguns grupos superficiais que reagem fortemente com os íons cobre. Em relação ao teor de nitrogênio, o tratamento ácido diminuiu pouco o valor proteico dos materiais. Valores de proteínas se mantiveram na ordem de 13 a 16% para o *P. lucens*, 9 a 11% para a *S. herzogii* e de 8 a 10% para a *E. crassipes*.

Tabela 40. Concentrações residuais de cobre e teor de proteínas nos bioissorventes após eluição dos metais pesados com soluções 0,5% HCl e 5,0% HCl (25°C).

Bioissorvente	Forma natural	Eluição com HCl 0,5%	Eluição com HCl 5,0%
<i>E. crassipes</i>	46 mg/kg Cu 10 % proteínas	384 mg/kg Cu 8,0 % proteínas	187 mg/kg Cu 10,0 % proteínas
<i>S. herzogii</i>	11 mg/kg Cu 11,5 %e proteínas	384 mg/kg Cu 9,4 % proteínas	108 mg/kg Cu 11,5 % proteínas
<i>P. lucens</i>	19,0 mg/kg Cu 21,7 % proteínas	327 mg/kg Cu 15,9 % proteínas	129 mg/kg Cu 13,7 % proteínas

Outra alternativa estudada foi a calcinação da biomassa. A Tabela 41 apresenta a análise dos calcinados de uma amostra de *P. lucens* na forma original e a análise do calcinado quando o *P. lucens* estava saturado com cobre. A quantidade de cobre presente na

Tabela 41. Composição química do calcinado (800°C) de uma amostra do *Potamogeton lucens* na forma natural e de uma amostra saturada com cobre.

Elementos químicos	Calcinado do <i>P. lucens</i> (mg/g)	Calcinado do <i>P. lucens</i> com Cu (mg/g)
Na	26	0,792
K	63	4,7
Mg	28	5,5
Ca	84	32
Fe	18	17
Mn	21	4
Cu	0,214	310,5
Zn	0,951	0,472

segunda amostra calcinada é de aproximadamente 30% de cobre. O cobre encontra-se na forma do óxido de cobre (CuO - tenorita).

4.5.3. Aplicação em efluentes industriais

A Tabela 42 apresenta resultados de sorção de metais pesados presentes em um efluente de galvanoplastia tratado pelo processo convencional de precipitação-sedimentação. Análises de metais no efluente original mostram que as concentrações de níquel e zinco estão acima dos níveis de emissão exigidos pela legislação. Após o tratamento em uma coluna de percolação com *P. lucens*, houve a redução da concentração de metais para níveis aceitáveis.

Apesar de haver uma significativa remoção dos metais pesados, os resultados foram aquém dos obtidos com soluções sintéticas. No entanto, efluentes oriundos de operações de galvanoplastia, mesmo após tratamentos físico-químicos, contêm ainda substanciais concentrações de outros elementos metálicos (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{+3}), agentes tensoativos e complexantes. O níquel foi o elemento que apresentou o menor índice de remoção. Essa mais baixa remoção pode ser devido ao fato de que esse elemento encontra-se parcialmente complexado a cianetos ou cianatos residuais ou devido ao menor coeficiente de seletividade desse elemento em relação a metais alcalinos e alcalino-terrosos.

Tabela 42. Sorção de íons metálicos de um efluente de galvanoplastia (10 litros) em uma coluna de percolação com 4 g de *Potamogeton lucens*.

Efluente de galvanoplastia	Após tratamento com <i>P. lucens</i>	Nível de emissão exigido
Cr - 0,0 mg/l	Cr - 0,0 mg/l	Cr - < 0,5 mg/l
Ni - 1,7 mg/l	Ni - 0,8 mg/l	Ni - < 1,0 mg/l
Cu - 0,1 mg/l	Cu - 0,0 mg/l	Cu - < 0,5 mg/l
Zn - 2,2 mg/l	Zn - 0,6 mg/l	Zn - < 1,0 mg/l
pH 8,1	pH 6,2	pH 6,0 - 8,0

A Tabela 43 apresenta resultados de remoção dos metais cobre e ferro presentes em uma água derivada de um processo de produção de sulfato de cobre tratado pelo processo de precipitação-sedimentação. Os resultados mostram que o efluente coletado apresenta uma concentração de cobre dentro dos níveis exigidos pela legislação. Entretanto, através da passagem do efluente pela coluna de percolação com *P. lucens* obtém-se um efluente com uma concentração não detectável de cobre, permitindo, assim, uma melhor qualidade do efluente. A presença de uma alta concentração de íons SO_4^{-2} , oriundos da oxidação de minérios sulfetados, e de uma alta concentração de íons Na^+ (decorrente do ajuste do pH com NaOH), aparentemente, não prejudica a eficiência de remoção de cobre.

Tabela 43. Sorção de íons metálicos de um efluente derivado de um processo de produção de sulfato de cobre (10 litros) em uma coluna de percolação com 4 g de *Potamogeton lucens*.

Efluente do processo de produção de CuSO_4	Após tratamento com <i>P. lucens</i>	Nível de emissão exigido
Cu - 0,2 mg/l	Cu - 0,0 mg/l	Cu - < 0,5 mg/l
Fe - 0,1 mg/l	Fe - 0,0 mg/l	Fe - < 1,0 mg/l
pH 6,5	pH 6,0	pH 6,0 - 8,0

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As biomassas dos macrófitos aquáticos *P. lucens*, *S. herzogii* e *E. crassipes* são bons sorventes de metais pesados, sendo o *P. lucens* o que apresenta a maior capacidade de sorção. No caso do elemento cobre, por exemplo, valores máximos de acumulação foram de 40 mg/g para o *P. lucens*, 20 mg/g para a *S. herzogii* e 23 mg/g para a *E. crassipes*.

Esses valores são maiores ou equivalentes aos obtidos por diversos outros bio-sorventes, incluindo microorganismos, outros macrófitos aquáticos e tecidos vegetais de plantas superiores modificados superficialmente. A bactéria *Bacillus subtilis* satura em 9 mg/g (BRIERLEY *et al.* 1987), o fungo *Rhizopus arrhizus*, em 16 mg/g (TOBIN *et al.*, 1984) e brotos de alfafa, em 18 mg/g (LUJAN *et al.*, 1994). Lignitos sulfonados acumulam até 40 mg/g (IBARRA e MOLINER, 1984) e cascas de árvores modificadas, até 40 mg/g de cobre (GABALLAH *et al.*, 1993).

Para um ideal aproveitamento da alta capacidade de sorção desses biomateriais, na descontaminação de soluções aquosas contendo metais pesados, é necessário conhecer o mecanismo de sorção e as principais variáveis químicas, físicas, termodinâmicas, cinéticas e operacionais do processo. Ainda, a aplicação industrial depende da utilização desses materiais de forma eficiente e a baixo custo, aspectos esses que serão a seguir discutidos.

5.1. MECANISMO DE SORÇÃO DE METAIS PESADOS

Estudos de caracterização das propriedades superficiais demonstraram que os biomateriais apresentam uma alta concentração de sítios negativos na superfície e um comportamento de troca iônica catiônico fraco. Observou-se que, quando as biomassas encontram-se na forma não hidrogenada, ocorre a troca do metal pesado ionizado pelos cátions Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+3} e Mn^{+2} existentes no tecido vegetal. Quando a biomassa encontra-se na forma hidrogenada, a troca ocorre com íons H^+ , baixando o pH do meio. Relações estequiométricas foram obtidas em ambos os casos, demonstrando que a troca iônica, caso não seja o único, é o principal mecanismo responsável pela sorção de metais pesados.

Uma diversidade de grupos superficiais capazes de trocar cátions existem em tecidos vegetais, entre os quais os principais são o oxidrila, carboxila, tiol, sulfonato e fosfato (PRESTON, 1974). Os grupos carboxila e oxidrila foram claramente identificados no espectro no infravermelho dos bio-sorventes, porém, os grupos tiol, sulfonatos e fosfato não. Entretanto, a espectroscopia no infravermelho é uma técnica semi-quantitativa, que

analisou somente os grupos presentes em maior concentração, no caso o oxidrila e o carboxila. Os demais grupos superficiais podem estar presentes em baixas concentrações.

Os grupos carboxila e oxidrila foram quantitativamente medidos. A concentração de grupos carboxila foi medida em 1,5 meq/g para o *P. lucens*, 0,9 meq/g para a *S. herzogii* e 0,7 meq/g para a *E. crassipes*. Esses valores coincidem com as capacidades máximas de sorção dos materiais, indicando ser esse o principal grupo reponsável pelas propriedades de acumulação de metais pesados em valores neutros de pH (acima de 4,0). A concentração de grupos oxidrilas nos biossorventes também foi analisada, porém esses grupos somente realizam reações de troca iônica em valores básicos de pH (acima de 9,0).

Os coeficientes de seletividade foram determinados para diferentes cátions metálicos, onde obteve-se a seguinte ordem de afinidade: $\text{Cu}^{+2} > \text{H}^+ > \text{Zn}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Na}^+$. A alta afinidade pelo íon H^+ demonstra o caráter fraco dos grupos superficiais. Os coeficientes de seletividade obtidos são da mesma ordem de compostos que contém grupos carboxila. Por exemplo, SENGUPTA *et al.* (1991) reportam que para uma resina à base de grupos carboxila, o $K_s^{\text{Cu}/\text{Ca}} = 20$ e o $K_s^{\text{Ni}/\text{Ca}} = 1,5$. No caso da planta *P. lucens*, foi determinado o $K_s^{\text{Cu}/\text{Ca}} = 39,6$ e o $K_s^{\text{Ni}/\text{Ca}} = 1,12$. Essas pequenas variações no coeficiente de seletividade podem ocorrer quando os grupos superficiais encontram-se ligados a diferentes matrizes (SIMON, 1991).

As isotermas de sorção seguem o modelo de Langmuir. O modelo de Langmuir se aplica somente quando o soluto se adsorve em uma monocamada ou, como no presente caso, em sítios específicos de sorção (ADAMSON, 1990). Estimativas do recobrimento superficial dos metais pesados sobre os biossorventes estão apresentados na Tabela 44. Os valores variam de 2 a 7,5%, dependendo da valência, massa atômica, raio atômico do metal e da concentração de sítios ativos na planta. Observa-se, ainda, que o recobrimento superficial obtido com os metais níquel, cobre e zinco é semelhante entre as três espécies. Isso demonstra que a maior capacidade de sorção do *P. lucens* em relação as outras duas espécies é devido à maior área superficial.

Os valores da variação da energia livre das reações de troca iônica na biomassa do *P. lucens* foram determinadas experimentalmente e estão listadas na Tabela 30. Em maior detalhe foi estudado os parâmetros termodinâmicos da reação de sorção do íon Cu^{+2} pela biomassa hidrogenada do *P. lucens*. Para essa reação foi calculado: $\Delta G^\circ = -3,82 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^\circ = 16,2 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta S^\circ = 0,067 \text{ kJ/mol}$. O valor negativo da variação da energia livre significa que os íons Cu^{+2} são preferencialmente adsorvidos no biossorvente que os íons H^+ . Essa preferência aumenta com a temperatura, de forma que a reação é endotérmica. A adsorção preferencial do íon Cu^{+2} é decorrente do fator entrópico do sistema. Esse

Tabela 44. Recobrimento superficial dos bioissorventes quando saturados com metais pesados.

Bioissorvente	Metal pesado	Recobrimento superficial (%)
<i>Potamogeton lucens</i>	Pb	7,3
<i>Potamogeton lucens</i>	Cd	5,0
<i>Potamogeton lucens</i>	Zn	3,6
<i>Potamogeton lucens</i>	Cu	4,0
<i>Potamogeton lucens</i>	Ni	2,4
<i>Potamogeton lucens</i>	Cr(III)	2,7
<i>Salvinia herzogii</i>	Zn	3,0
<i>Salvinia herzogii</i>	Cu	3,0
<i>Salvinia herzogii</i>	Ni	2,3
<i>Eichhornia crassipes</i>	Zn	3,4
<i>Eichhornia crassipes</i>	Cu	3,7
<i>Eichhornia crassipes</i>	Ni	2,0

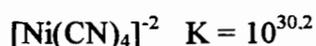
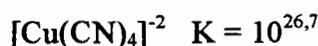
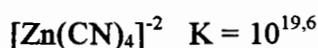
comportamento termodinâmico foi também observado em reações de troca iônica em óxidos de ferro hidratados e outros materiais catiônicos fracos (EL-NAGGAR *et al.*, 1993).

Outrossim, a influência das variáveis químicas sobre o fenômeno de sorção trazem informações sobre o mecanismo de sorção. Repara-se nas Figuras 25, 27 e 29 que a sorção dos metais é inibida em valores de pH ácidos, indicando que os grupos superficiais atuantes são catiônicos fracos. A queda na sorção ocorre em pH 4,7, conferindo com o pH de ionização de grupos carboxila (MORRISON e BOID, 1973). Grupos sulfonatos e tiol são considerados catiônicos fortes e o grupo fosfato, catiônico moderado. Dessa forma, casos esses grupos fossem os predominantes, os bioissorventes acumulariam os metais pesados mesmo em valores ácidos de pH.

Agentes tensoativos não iônicos não influenciam na sorção de metais pesados pelas plantas. Entretanto, a presença de oleato de sódio no meio, um tensoativo que contém um grupo carboxila, prejudica substancialmente a sorção dos metais no bioissorvente. Isso decorre do fato que os grupos carboxila do tensoativo competem com os grupos superficiais da biomassa pelos cátions presentes no meio aquoso. A presença do agente quelante EDTA no sistema inibe totalmente a sorção de cobre pela planta. A formação do quelato Cu-EDTA

é favorecida em função do alto valor da sua constante de reação $K=10^{18.7}$ (WILLARD *et al.*, 1974).

O efeito da presença de cianeto no meio aquoso foi estudada para os metais níquel, cobre e zinco. A presença de cianeto no sistema não impediu a sorção de zinco pelo *P. lucens* em valores de pH próximos a 5,5, entretanto inibiu totalmente a sorção dos metais níquel e cobre. Isso pode ser explicado em função das constantes de formação dos complexos metálicos e da estabilidade desses complexos em valores ácidos de pH. As constantes de formação desses complexos na forma $[Me(CN)_4]^{-2}$ são (SHARPE, 1976; WANG e FORSSBERG, 1990).



Os complexos de cianeto de níquel são mais estáveis em valores baixos de pH do que os cianetos de cobre que, por sua vez, são mais estáveis do que os cianetos de zinco (WANG e FORSSBERG, 1990).

A remoção dos elementos cobre e níquel só foi possível após a oxidação dos cianetos. No caso do cobre, a adição de uma quantidade de hipoclorito para a degradação do cianeto até cianato permitiu a quebra complexo, de forma que a planta removeu o metal do meio aquoso. Para o níquel, a degradação do complexo só ocorreu após a adição de uma quantidade de hipoclorito que permitisse a degradação do cianeto a N_2 e CO_2 .

Os diversos dados obtidos claramente demonstram que a sorção dos metais pesados pela biomassa morta das plantas aquáticas ocorre através de ligações químicas fracas, reversíveis, na qual o grupo predominante é o carboxila. As reações de troca iônica nas biomassas podem ser escritas, para o metal cobre, por exemplo, como:

Biomassa na forma hidrogenada:



Biomassa na forma não hidrogenada:





Etc.

Grupos carboxila podem estar presentes em polissacarídeos, como a pectina e ácido algínico, em proteínas que contenham os aminoácidos ácido glutâmico e ácido aspártico e em diversos outros componentes bioquímicos das células (PRESTON, 1974; TISSOT e WELTE, 1978). Observa-se que o *P. lucens*, que apresenta o maior teor de proteínas e maior área superficial entre os macrófitos estudados (Tabela 19), é o que apresenta maior capacidade de sorção de metais pesados.

A análise dos aminoácidos da biomassa da *E. crassipes* realizada por WOLVERTON e McDONALD (1979) indicou que o ácido glutâmico e o ácido aspártico são os presentes em maior concentração nas proteínas do vegetal. Esses dois aminoácidos são aminoácidos ácidos, ou seja, possuem um grupo carboxila livre (não ligado na cadeia peptídica) capaz de realizar a troca de cátions.

O fenômeno de troca iônica também foi caracterizado como o responsável pelas propriedades de sorção de metais pesados por outros biomateriais. BREUER e MELZER (1990a, 1990b) demonstraram que os musgos *Sphagnum cuspidatum*, *Sphagnum magellanicum* e *Sphagnum rubellum* adsorvem cátions por troca iônica. LIVENS (1991) reporta que a acumulação de metais em ácidos húmicos ocorre por troca iônica com grupos carboxila e oxidrila. GOY e GABALLAH (1994) e GABALLAH e KILBERTUS (1995) observaram uma relação estequiométrica entre os metais pesados sorvidos e íons H^+ liberados para o meio aquoso por cascas de árvores modificadas, e que possivelmente os grupos superficiais responsáveis pela troca iônica são oxidrilas. Esse mecanismo parece diferir dos caracterizados na sorção de chumbo e urânio por algas, actinomicetes e fungos filamentosos vivos. Nos microorganismos foi possível observar por microscopia eletrônica de transmissão locais preferências de adsorção, formando núcleos de concentração de metais pesados (VOLESKY, 1990b; GOLAB *et al.*, 1991; GOLAB e SMITH, 1992).

Um importante aspecto relacionado com o mecanismo de sorção diz respeito a cinética. Como foi observado, as reações de troca iônica são reações ácido/base, de cinética rápida. Entretanto, a velocidade da reação é controlada pelo transporte dos íons do meio

aquoso até os sítios ativos, e por sua vez, do transporte do íon trocado do sítio ativo até o meio aquoso. Os dados cinéticos obtidos nesse trabalho mostraram que esse processo é realizado rapidamente quando fornecida uma adequada agitação ao meio, nos estudos em batelada, ou quando a solução contendo metais pesados é percolada por um leito de biossorvente.

A cinética de adsorção é geralmente uma função da granulometria do material (WEBER, 1972; IBARRA e MOLINER, 1984). No caso das partículas de *P. lucens*, observou-se uma alta variação da velocidade de sorção com o diâmetro das partículas quando a biomassa encontrava-se finamente dividida. Com o aumento da granulometria do material, essa variação foi diminuindo até tornar-se constante. Esse comportamento pode ser explicado pelo formato lamelar/acicular das partículas (o *P. lucens* apresenta formato lamelar e a *S. herzogii* e a *E. crassipes* formato predominantemente acicular). Para essas partículas, nas frações grosseiras, uma variação no diâmetro das partículas implica em um pequeno aumento na área superficial geométrica. Porém, nas frações finas, uma variação no diâmetro das partículas acarreta em um acréscimo significativo na área superficial geométrica, aumentando a superfície de contato do fluido com a biomassa e diminuindo a distância de transporte dos metais para os sítios no interior das partículas.

Uma interpretação biológica foi dada por CARVALHO (1992) para a alta cinética de sorção de metais pesados dissolvidos por macrófitos aquáticos submersos. Esse autor explica que as plantas aquáticas apresentam células com parede celular mais permeáveis do que plantas terrestres, permitindo uma melhor difusão dos solutos para o interior das células. Essa estrutura é necessária, uma vez que a planta retira seus nutrientes através das folhas submersas no meio aquoso.

5.2. ENGENHARIA DO PROCESSO

A potencialidade de utilização da biomassa seca e homogeneizada dos macrófitos aquáticos em tratamento de efluentes encontra-se na remoção de concentrações residuais de metais pesados, ou seja, como uma etapa de polimento do efluente. O emprego do biossorvente como um material de troca iônica depende de fatores técnicos e econômicos, que basicamente se relacionam aos seguintes aspectos:

- (a) produção e preparação da biomassa a baixo custo;
- (b) utilização da biomassa em reatores;
- (c) destino final dos biossorventes.

Produção da biomassa

Como já referido na revisão de literatura, plantas aquáticas apresentam um alta capacidade de reprodução e de produção de biomassa. Em diversos locais do mundo, a proliferação dessas plantas acarreta no recobrimento de rios e lagos, causando um desequilíbrio ecológico e o impedimento do tráfego de embarcações.

Sistemas de controle mecânico desses vegetais já foram desenvolvidos, tanto para a remoção de macrófitos aquáticos submersos como para flutuantes. Alguns equipamentos permitem a realização das etapas de coleta, cominuição, prensagem e transporte contínuo dos vegetais para a margem dos rios ou lagoas. Valores de produção típicos de alguns equipamentos são da ordem de 0,4 a 1,6 ha/h, que, no caso de um sistema recoberto por *E. crassipes*, equivaleria a uma produção de 8 a 20 t/h de matéria seca (CAW, 1982).

Para a comercialização do biossorvente, são necessários procedimentos de secagem e embalagem. A secagem do material pode ser realizado ao sol. Caso necessário, deve-se aplicar um tratamento térmico, onde a energia consumida pode ser obtida a partir da própria biomassa de plantas aquáticas. A biomassa seca da *E. crassipes* apresenta um poder calorífico de aproximadamente 3.000 kcal/kg (NUTA, 1992). Ainda, esse vegetal pode ser utilizado em biodigestores para a produção de metano (CENERGS, 1985). Estudos realizados pela NASA mostraram valores de 350 a 411 litros de biogás por kg de biomassa (base seca) com 60% de metano (WOLVERTON e McDONALD, 1979).

Posteriormente ao processo de secagem, uma etapa de cominuição e classificação granulométrica pode ser realizada. Moinhos de facas são os ideais para a cominuição de tecidos vegetais. Não se espera um alto consumo de energia nessa operação, pois as plantas, quando secas, apresentam-se friáveis. A granulometria do material deve ficar entre 0,5 e 10 mm de espessura, pois apresenta boas características de manuseio. Para a embalagem ou transporte, devem ser utilizadas técnicas de compactação, a fim de promover uma redução do volume do biossorvente.

O custo de produção dos biossorventes deve levar em conta as operações de coleta, deságue, secagem, prensagem, embalagem e transporte. A realização dessas mesmas operações com algas marinhas permite que sejam vendidas a um preço de R\$ 2,00 por kg de pó seco (KUYUCAK, 1990). Esse autor também enfatiza que qualquer biossorvente especialmente produzido apresenta um menor custo do que resinas de troca iônica. O preço das resinas de troca iônica no comércio varia de R\$ 8 a 20 por kg.

Utilização da biomassa em reatores

A utilização dos biossorventes para o tratamento de efluentes contendo metais pesados pode ser efetuada em sistemas parecidos com as instalações convencionais de troca

iônica (ROHM & HAAS, 1982; SIMON 1991). A Figura 37 apresenta um desenho esquemático de como as biomassas poderiam ser aplicadas no tratamento de um efluente industrial.

O processo baseia-se na sorção dos elementos metálicos em valores de pH neutros, conforme a reação (42). A regeneração da biomassa pode ser realizada com o emprego de soluções ácidas (por exemplo HCl 0,5-2%), deslocando o equilíbrio das reações no sentido contrário.

De uma maneira geral, o processo consiste na percolação do efluente por uma ou por uma série de colunas recheadas com a biomassa de plantas aquáticas. A utilização de uma série de colunas em contra-corrente permite uma maior otimização do processo. A regeneração da coluna mais carregada com metais pode ser realizada sem a paralisação da operação de tratamento.

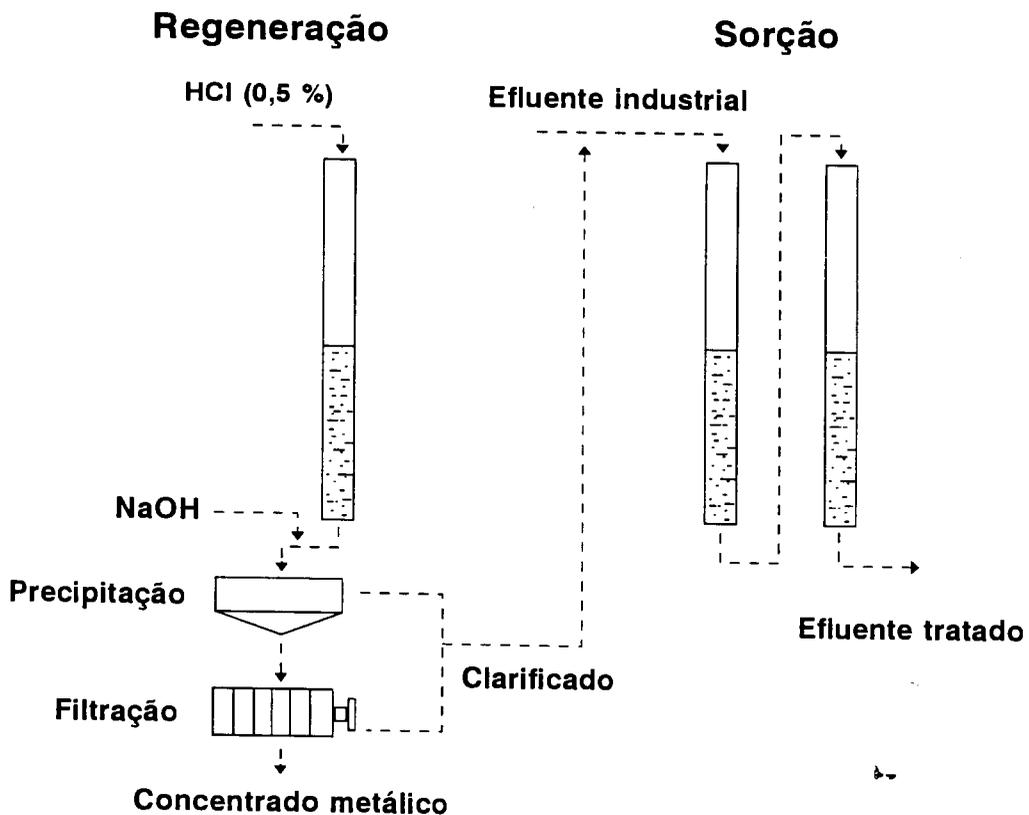


Figura 37. Tratamento de efluentes contendo metais pesados com a biomassa de macrófitos aquáticos em colunas de percolação.

As colunas de sorção podem ser dimensionadas de acordo com as equações (29) e (30), a partir dos coeficiente de transferência de massa medidos experimentalmente para uma determinada vazão e para um determinado tipo de biossorvente. Valores da perda de pressão no leito podem ser estimados pela equação de Ergun (40).

Os metais presentes na água de eluição podem ser recuperados de diversas formas. Se o sistema de tratamento em estudo está sendo aplicado no polimento de um efluente tratado por precipitação-sedimentação, o eluente carregado pode ser simplesmente recirculado ao tanque de precipitação. Caso o metal em questão apresente um valor significativo, o uso repetido da mesma solução de regeneração permite um gradativo aumento da concentração de metal no eluente. Nesse caso, a recuperação dos metais poderá ser realizada por extração por solvente seguida de eletro-obtenção. Caso nenhuma dessas aplicações seja possível, os metais poderão ser recuperados por precipitação na forma de hidróxidos, filtração e secagem.

Um paralelo entre a resina de troca iônica IRC-50 e a biomassa do *P. lucens* pode ser realizado em função dos dados obtidos (Tabela 45). A resina IRC-50 apresenta uma maior concentração de grupos carboxila por unidade de massa e por unidade de volume do que a biomassa do *P. lucens*, permitindo, para um determinado tamanho de colunas de percolação, o tratamento de um maior volume de efluente sem a realização da etapa de regeneração. Porém, a biomassa da planta aquática apresenta uma cinética mais rápida de sorção e dessorção, proporcionando, assim, o tratamento do efluente a vazões mais elevadas e também, a regeneração do sorvente em um menor período de tempo. Ambos os materiais, por apresentarem o mesmo grupo ativo, mostraram índices de seletividade parecidos. Os valores da perda de carga no leito também são da mesma ordem de grandeza.

Tabela 45. Dados comparativos entre a biomassa do *P. lucens* e a resina de troca iônica IRC-50.

Característica	<i>Potamogeton lucens</i>	IRC-50
Concentração de grupos carboxila	1,5 meq/g	8,5 meq/g
Coefficiente de seletividade, $K_s^{Cu/Ca} = 30$	39,6	20
Cinética de sorção de Cu, $t_{1/2}$	2,4 min *	14,7 min
Perda de carga, água a 25°C	0,018 kgf/cm ² *	0,074 kgf/cm ²

* - *Potamogeton lucens* em granulometria inferior a 4,00 mm.

Destino final dos bioissorventes

Os bioissorventes podem ser utilizados em consecutivos ciclos de sorção/dessorção. Porém, após o esgotamento, a biomassa terá que ser descartada. Os dados experimentais demonstraram que, por técnicas de eluição, é possível reduzir a concentração de cobre da biomassa carregada até valores da ordem de 100-200 mg/kg. Mesmo após vários ciclos de sorção/dessorção, os materiais ainda apresentam um elevado teor de proteínas.

Uma possibilidade seria a utilização dos materiais para rações animais (ABDALLA *et al.*, 1987). Observa-se, no Anexo 2, que o limite recomendado de cobre para rações animais é de 115 mg/kg e a faixa recomendada é da ordem de 4 a 10 mg/kg. Os elementos níquel, cobre e zinco são considerados essenciais (MERTZ, 1987), de forma que a biomassa contendo concentrações residuais pode ser utilizada na mistura com outros componentes deficientes nesses micronutrientes. Entretanto, a utilização dos bioissorventes para rações animais contendo concentrações residuais dos metais cádmio, chumbo e mercúrio não é recomendada.

Outra possibilidade seria a utilização dos bioissorventes como fertilizantes. Os metais cobre e zinco são considerados micronutrientes, e necessários para uma boa produção agrícola. Experiências na utilização de aguapés contaminados como fertilizantes já foram efetuadas com sucesso na produção de cana-de-açúcar na usina de álcool e açúcar de Leão da Utinga, em Alagoas (CASTRO e TANAKA, 1992).

Adicionalmente, estudos de calcinação do bioissorvente carregado com cobre mostraram a possibilidade de se obter um concentrado com mais de 30% de cobre na forma de CuO. O alto teor obtido demonstra a viabilidade de se obter um concentrado de cobre de grau metalúrgico a partir da queima do biomaterial. Entretanto, as implicações ambientais desse processo de recuperação devem, ainda, ser melhor investigadas.

6. CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho podem ser resumidas como:

(a) Foi comprovada a capacidade de sorção de metais pesados pela biomassa morta de macrófitos aquáticos. A sorção dos íons metálicos por macrófitos aquáticos não ocorre, necessariamente, por processos metabólicos da planta viva.

(b) Dentre as espécies estudadas, a biomassa do macrófito aquático *P. lucens* é a que apresenta maior capacidade de sorção de metais pesados de solução aquosa. As espécies *S. herzogii* e *E. crassipes* também apresentam uma elevada capacidade de remoção de metais pesados. Esses biossorventes apresentam-se mais eficientes do que diversos microorganismos e tecidos vegetais de plantas terrestres.

(c) Os macrófitos aquáticos possuem uma alta superfície específica. O *P. lucens* apresenta uma área superficial de 415 m²/g, a *S. herzogii*, de 270 m²/g e a *E. crassipes*, de 250 m²/g. Os três biomateriais apresentam um comportamento eletrocinético semelhante, altamente negativos em pH neutros e com o ponto isoelétrico em pH 2,0. As biomassas do *P. lucens* e da *E. crassipes* apresentam um comportamento predominantemente hidrofílico, enquanto que a biomassa da *S. herzogii* apresenta um comportamento hidrofóbico. A análise dos materiais por espectroscopia no infravermelho demonstra que os grupos presentes em maior concentração na superfície dos vegetais são os carboxila e o oxidrila.

(d) A remoção dos cátions pela biomassa morta e homogeneizada dos macrófitos aquáticos ocorre através de troca iônica com grupos superficiais ácidos presentes nos tecidos vegetais. Os biossorventes comportam-se como materiais catiônicos fracos, onde o principal grupo responsável pelo fenômeno em valores neutros de pH é o carboxila.

(e) A sorção dos metais pesados dissolvidos segue o modelo de adsorção de Langmuir. Valores máximos de acumulação foram de 1,5 meq/g para o *P. lucens*; 0,9 meq/g para a *S. herzogii* e 0,7 meq/g para a *E. crassipes*.

(f) Devido ao caráter fraco dos grupos carboxila, a sorção dos metais pesados é máxima, para todas as espécies estudadas, em valores de pH acima de 5,0. O limite na faixa básica é dado pelo pH de precipitação dos elementos metálicos na forma de hidróxidos.

(g) Os biossorventes apresentam uma maior afinidade pelos íons de metais de transição e pelo íon hidrogênio do que pelos metais alcalinos e alcalino-terrosos. A seguinte ordem de seletividade foi determinada: $\text{Cu}^{+2} > \text{H}^+ > \text{Zn}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Na}^+$.

(h) A cinética do processo de sorção em batelada é rápida e controlada pela difusão dos cátions no filme e pela difusão dos cátions nos poros das partículas. Valores de $t_{1/2}$ foram medidos em 2,4 min para partículas menores do que 4,00 mm e 1,5 min para partículas menores do que 0,59 mm. Devido ao formato das partículas, lamelar no caso do *P. lucens* e acicular no caso da *S. herzogii* e da *E. crassipes*, a cinética mostra-se dependente do tamanho das partículas somente em granulometrias finas.

(i) Agentes tensoativos não iônicos, como óleo de pinho ou nonil-fenol condensado com óxido de etileno, não interferem na remoção de metais pesados pelos bio sorventes, mesmo em concentrações muito elevadas. O tensoativo aniônico oleato de sódio prejudica substancialmente o fenômeno de sorção e o agente quelante EDTA inibe totalmente o processo a partir de concentrações molares iguais a do soluto. A presença de cianeto no sistema interfere no fenômeno de sorção em função da energia de formação do complexo metálico e da estabilidade desse composto na faixa de pH entre 5 e 6.

(j) A remoção dos metais pesados dissolvidos pode ser eficientemente realizada em colunas de percolação com leito empacotado. Após a saturação, os metais podem ser recuperados e a biomassa regenerada por eluição com soluções ácidas (por exemplo: 0,5 a 2% HCl). Vários ciclos de sorção/dessorção podem ser realizados (> 50) sem uma relevante perda na capacidade de sorção e degradação física.

(k) A biomassa dos macrófitos aquáticos mostrou-se eficiente no tratamento de efluentes da indústria mineral e metalúrgica como um estágio de polimento. A utilização da biomassa do *Potamogeton lucens* em colunas de percolação permite a redução da concentração de metais pesados para níveis estabelecidos pela legislação.

(l) Em certos casos, os bio sorventes regenerados e neutralizados podem ser utilizados na alimentação de animais. Mesmo após vários ciclos de sorção/dessorção, apresentam ainda um elevado teor de proteínas. As concentrações residuais de alguns metais como níquel, cobre e zinco podem suprir a deficiência desses micronutrientes em misturas com outros alimentos.

(m) A calcinação dos bio sorventes saturados com metais pesados a 800 °C permite obter concentrados metálicos, na forma de óxidos, de interesse metalúrgico.

(n) Os estudos mostraram que a alternativa tecnológica sugerida no presente trabalho é eficiente no tratamento final de efluentes industriais líquidos contendo concentrações residuais de metais pesados.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A seguintes sugestões para futuros trabalhos são oferecidas:

(a) Aplicar a tecnologia estudada no tratamento de efluentes industriais em planta piloto. Avaliar em detalhe as características hidráulicas do processo, estabelecer parâmetros de projeto e realizar uma avaliação econômica do processo.

(b) Estudar em detalhe as propriedades de sorção de metais pesados pela casca de soja e pela casca de cebola, dois subprodutos abundantes da agroindústria gaúcha. Verificar as possíveis aplicações desses materiais no sentido da descontaminação de efluentes e em metalurgia extrativa.

(c) Estudar os macrófitos aquáticos como materiais sorventes para a remoção de outros solutos presentes no meio aquoso, como corantes, óleos emulsificados, fenóis e pesticidas.

(d) Verificar a produção de biomassa pela espécie *Potamogeton lucens* nas condições ambientais do Rio Grande do Sul. Estudar métodos para a produção em larga escala de biossorventes a partir de plantas aquáticas.

(e) Verificar alternativas de recuperação dos metais sorvidos por calcinação dos biossorventes e analisar a viabilidade econômica do processo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDALLA, A. L.; AMBROSANO, E. J.; VITTI, D. M. S. S.; SILVA J. C. Water-hyacinth (*Eichhornia crassipes*) in ruminant nutrition. **Water Science Technology**, v.19, n.10, p.109-112, 1987.
- ADAMSON, A. W. **Physical chemistry of surfaces**. 5th Edition. New York: John Wiley & Sons Inc., 1990. 775p.
- ALPINE, D.; ARAKI, S. Minamata disease. **Archives of Neurology**, v.1, p.552-558, 1959.
- AMAZARRAY, M. T. **Origem, distribuição e formas de transferência de elementotrazo na Lagoa Emboaba - Uma lagoa costeira do Estado do Rio Grande do Sul**. São Carlos, 1992, 234p. Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos.
- ANDRADE, A. **Caracterização das cinzas volantes do carvão de candiota**. Porto Alegre, 1985. 151p. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- AOAC. **Official methods of analysis of the association of official agricultural chemists**. 13th Edition. Washington: William Horwitz, 1980.
- APEL, M. L.; TORMA, A. E. Diffusion kinetics of metal recovery biosorption processes. In: TORMA, A. E.; APEL, M. L.; BRIERLEY, C. L. (Eds.) **Biohydrometallurgical Technologies**. TMS, 1993, Volume II, p.25-33.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 16th Edition. Washington D.C.: American Public Health Association, 1985.
- ASAI, S.; KONISHI, Y.; TOMISAKI, H. Separation of mercury from aqueous mercuric chloride solutions by onion skins. **Separation Science and Technology**, v.21, n.8, p.809-821, 1986.
- ASHERSON, P.; GRAEBNER, P. *Potamogetonaceae*. In: Engler A. (Ed.). **Das Pflanzenreich. Regni vegetabilis conspectus**. [S.L.] H.R. Engelmann, 1959, p.76-79.
- BAES, C. F.; MESMER, R. E. **The hydrolysis of cations**. New York: John Wiley, 1976. 489p.
- BERNARDES, A. M. **Processo simplificado de tratamento de efluentes líquidos de zincagem eletrolítica contendo soluções de cianeto**. Porto Alegre, 1989. 170p. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- BDH Chemicals. **Ion exchange resins**. England Poole: BDH Chemicals Ltd., 1971. 93p.
- BEDELL, G.; DARNALL, D. W. Immobilization of nonviable, biosorbent, algal biomass for the recovery of metal ions. In: VOLESKY, B. (Ed.) **Biosorption of heavy metals**. Boca Raton: CRC Press, 1990, cap. 3.2., p.313-326.
- BEVERIDGE, T. J.; MURRAY, R. G. E. Uptake and retention of metals by cell walls of *Bacillus subtilis*. **Journal of Bacteriology**, v.127, p.1502-1518, 1976.
- BEVERIDGE, T. J.; FYFE, W. S., Metal fixation by bacterial cell walls. **Canadian Journal of Earth Science**, v.22, p.1983, 1985.
- BEVERIDGE, T. J. Metal ions and bacteria. In: BEVERIDGE, T. J.; DOYLE, R. (Ed.) **Metal ions and bacteria**. New York: Wiley, 1989, cap.1, p.1-29.
- BLAKE, G; KAIGATE, B.; FOURCY, A.; BOUTIN, C. Incorporation of cadmium by water hyacinth. **Water Science Technology**, v.19, n.10, p.123-128, 1987.
- BOHNENBERGER, J. C. **A problemática dos cortumes gaúchos, face à preservação dos recursos hídricos**. Porto Alegre, 1980. 145p. Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- BRAUCKMANN, B. M. Industrial solutions amenable to biosorption. In: VOLESKY, B. (Ed.) **Biosorption of heavy metals**. Boca Raton: CRC Press, 1990. cap.1.4.. p.51-64.
- BREUER, K.; MELZER, A. Heavy metal accumulation (lead and cadmium) and ion exchange in three species of *Sphagnaceae*. I. Main principles of heavy metal accumulation in *Sphagnaceae*. **Oecologia**, v.82, p.461-467, 1990a.
- BREUER, K.; MELZER, A. Heavy metal accumulation (lead and cadmium) and ion exchange in three species of *Sphagnaceae*. II. Chemical equilibrium of ion exchange and the selectivity of single ions. **Oecologia**, v.82, p.468-473, 1990b.
- BRIERLEY, J. A.; BRIERLEY, C. L.; DECKER, R. F; GOYAK, G. M. **Treatment of microorganisms with alkaline solution to enhance metal uptake properties**. U.S. Patent 4.690.894, 1987.
- BRIERLEY, J. A. Production and application of a *Bacillus*-based product for use in metals biosorption. In: VOLESKY, B. (Ed.) **Biosorption of heavy metals**. Boca Raton: CRC Press, 1990, cap. 3.1., p.305-311.
- CARVALHO, I. L. Q. **Bioacumulação de cromo, cádmio, cobre e chumbo pela macrófita aquática *Ceratophyllum demersum* L. em condições de laboratório**. Porto Alegre, 1992. 138p. Dissertação de Mestrado - Curso de Pós-Graduação em Ecologia da UFRGS.

- CASTELLANOS, A. Las *Pontederiaceae* do Brasil. In: **Arquivos do Jardim Botânico do Rio de Janeiro**, Volume XVI. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, 1959, p.147-236.
- CASTRO, S.; TANAKA, R. O verde que purifica a água. **Globo Ciência**, p.34-37, Dez. 1992.
- CAW. Mechanical control of aquatic weeds. **Aquaphyte**, v.2, n.2., p.1-6, 1982.
- CENERGS. **Digestão anaeróbica e aproveitamento de resíduos agropecuários**. Comissão Estadual de Energia do Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1985.
- CENTER, T. D. SPENCER, N. R. The phenology and growth of water hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms) in a eutrophic North-Central, Florida lake. **Aquatic Botany**, v.10, p.1-32, 1981.
- CHIBATA, I.; TOSA, T.; SATO, T. Methods of cell immobilization. In: DEMAIN, A. L.; SOLOMON, N. A. (Eds.) **Manual of industrial microbiology and biotechnology**. Washington D.C.: American Society of Microbiology, 1986, cap.18, p.217-229.
- COELHO, T. Aguapé: bom, bonito e barato. **Ecologia e Desenvolvimento**, n.38, p.2-4, 1994.
- COSTA, A. A.; LEITE, S. G. F. Cadmium and zinc biosorption by *Chlorella homosphaera*. **Biotechnology Letters**, v.12, n.12, p.941-944, 1990.
- COSTA, A. C. A.; LEITE, S. G. F. Metal biosorption by sodium alginate immobilized *Chlorella homosphaera* cells. **Biotechnology Letters**, v.13, n.7, 1991.
- COSTA, A. C. A.; LEITE, S. G. F.; MOORE, M. C. Cadmium uptake during growth of *Chlorella homosphaera* cells. **FEMS Letters**, v.9, 1991.
- COSTA, J. F.; NASCIMENTO, F. L. Análise dos resultados de monitoramento de águas da Mina Butiá-Leste. In: 3º ENCONTRO NACIONAL DE ESTUDOS SOBRE O MEIO AMBIENTE, 1991. Londrina, PR. **Anais...** Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 1991. v.2, p.416-425.
- COTORAS, D.; VIEDMA, P.; PIMENTEL, J. Biosorption of metal ions by attached bacterial cells in a packed-bed bioreactor. In: TORMA, A. E.; APEL, M. L.; BRIERLEY, C. L. (Eds.) **Biohydrometallurgical technologies**. TMS: 1993, Volume II, p.103-110.

- DA SILVA, N. I.; ZWONOK, O.; ROCHA, P. V. Levantamento das cinzas geradas na queima do carvão mineral no Estado do Rio Grande do Sul. In: II Congresso Brasileiro de Carvão, 1989. Porto Alegre, RS. Anais... Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1989. v.1, p.661-680.
- DARNALL, D. W.; GREENE, B.; HENZI, M. T.; HOSEA, J. M.; McPHERSON, R. A.; SNEDDON, J.; ALEXANDER, M. D. Selective recovery of gold and other metals ions from an algal biomass. *Environmental Science Technology*, v.20, n.2., p.206-208, 1986.
- DAS, N. C.; PADHI, A. K.; BANDYOPADHYAY, M. A design of a vermiculite column adsorber for the removal of lead from water. *Environmental Pollution*, v.80, p.129-132, 1993.
- DELGADO, M.; BIGERIEGO, M.; GUARDIOLA, E. Uptake of Zn, Cr and Cd by water hyacinths. *Water Research*, v.27, n.2, p.269-272, 1993.
- DESHKAR, A. M.; BOKADE, S. S.; DARA, S. S. Modified *Hardwickia binata* for adsorption of Mercury (II) from water. *Water Research*, v.24, n.8, p.1011-1016, 1990.
- DMAE. Ocorrência de metais pesados e outras substâncias tóxicas na bacia do Jacuí. Porto Alegre: Centro de Estudos de Saneamento Básico - CESB, 1981. 66p.
- EL-NAGGAR, I. M.; BURHAM, N.; ABDEL-HAKIM, M.; EL-SHAHAT, M. F. Ion exchange equilibrium of the $\text{Cu}^{+2}/\text{H}^+$, $\text{Zn}^{+2}/\text{H}^+$ and $\text{Pb}^{+2}/\text{H}^+$ ions on hydrated ferric oxide. *Solvent Extraction and Ion-Exchange*, v.11, n.4, p.683-692, 1993.
- FASSET, N. C. A manual of aquatic plants. Madison: The University of Wisconsin Press, 1957. 405p.
- FERRAREZI, J. G.; PINEDA, E. G.; HECHENLEITNER, A. A. W. Lignin as ion exchange material II. Modified basic lignin from wheat straw. In: CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 1993. Belo Horizonte, MG. Anais... Belo Horizonte, 1993.
- FLORES, S. G. Utilização de amostras ambientais das regiões de Candiota e Charqueadas (RS) como bioindicadores de poluição. Santa Maria, 1990. 158p. Dissertação de Mestrado - Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria.
- FORNO, I. W.; HARLEY, K. L. S. The occurrence of *Salvinia molesta* in Brazil. *Aquatic Botany*, v.6, p.185-187, 1979.

- GABALLAH, I.; GOY, D.; KILBERTUS, G.; LOUBINOX, B.; THAURONT, J. Decontamination of synthetic solutions containing copper ions using modified barks. In: 122nd TMS ANNUAL MEETING & EXHIBITION, 1993. Denver, EUA. **Proceedings... TMS, 1993.**
- GABALLAH, I.; KILBERTUS, G. Elimination of As, Hg and Zn from synthetic solutions and industrial effluents using modified bark. In: MISRA, M. (Ed.) **Separation processes: heavy metals, ions and minerals.** TMS, 1995. p.15-26.
- GADD, G. M. Biosorption. **Chemistry & Industry**, p.421-426, 1990a.
- GADD, G. M. Fungi and yeasts for metal accumulation. In: EHRLICH, H. L.; BRIERLEY, C. L. (Eds.) **Microbial Mineral Recovery.** New York: McGraw-Hill, 1990b, cap.11, p.249-275.
- GARDEA-TORRESDEY, J. **Metal ion binding by algae and its novel electroanalytical applications.** Las Cruces, 1988. Dissertação de Doutorado - New Mexico State University.
- GILFILLAN, S. C. Lead poisoning and the fall of Rome. **Journal of Occupational Medicine**, v.7, p.53, 1965.
- GLASSTONE, S. **Tratado de química física.** Madrid: Aguilar, 1960. 1180p.
- GOLAB, Z.; ORLOWSKA, B.; SMITH, R.W. Biosorption of lead and uranium by *Streptomyces* sp. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.60, p.99-106, 1991.
- GOLAB, Z.; SMITH, R. W. Accumulation of lead in two freshwater algae. **Minerals Engineering**, v.5, p.1003-1010, 1992.
- GONZALEZ, H., LODENIUS, M.; OTERO, M. Water hyacinth as an indicator of heavy metal pollution in the tropics. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. v.43, p.910-914, 1989.
- GOY, D.; GABALLAH, I. Decontamination of synthetic solutions containing lead ions using modified barks. In: 1994 TMS ANNUAL MEETING & EXHIBITION, 1994. San Francisco, EUA. **Proceedings... TMS, 1994.**
- GREENE B.; DARNALL, D. W. Microbial oxygenic photoautotrophs (cyanobacteria and algae) for metal-ion binding. In: EHRLICH, H. L.; BRIERLEY, C. L. (Eds.) **Microbial mineral recovery.** New York: McGraw-Hill, 1990, cap.12, p.277-302.
- GRIMSHAW, R. W.; HARLAND, C. E. **Ion exchange. Introduction to theory and practice.** London: The Chemical Society, 1975. 90p.

- HAFEZ, M. B.; HAFEZ, N.; RAMADAN, Y. S. Uptake of cerium, cobalt and cesium by *Potamogeton crispus*. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.54, p.337-340, 1992.
- HARDY, J. K.; O'KEEFE, D. H. Cadmium uptake by the water hyacinth: effects of root mass, solution volume, complexers and other metal ions. **Chemosphere**, v.14, n.15, p.417-426, 1985.
- HUNTER, R. J. **Zeta potential in colloid science**. London: Academic Press, 1981. 386p.
- IBARRA, J. V.; MOLINER, R. Copper removal from effluents using a sulphonated lignite. **Fuel**, v.63, p.373-377, 1984.
- IMAI, Y. Treatment of electroplating waste water. **Technocrat**, v.10, n.4, p.44-48. 1977.
- IRGANG, B. E.; PEDRALLI, G.; WAECHTER, J. L. Macrófitos aquáticos da Estação Ecológica do Taim, Rio Grande do Sul, Brasil. **Roessléria**, v.6, n.1, p.95-404, 1984.
- JANA, S. Accumulation of Hg and Cr by three aquatic species and subsequent changes in several physiological and biochemical plant parameters. **Water, Air and Soil Pollution**, v.38, p.105-109, 1988.
- JEFFERS, T. H.; FERGUSON, C. R., BENNET, P. G. Biosorption of metal contaminants from acidic mine waters. In: SMITH, R. W.; MISRA, M. (Eds.). **Mineral bioprocessing**. TMS, 1991. p.289-298.
- KAWAI, H.; GRIECO, V. M. Utilização do aguapé para tratamentos de esgoto doméstico. Estabelecimento de critérios de dimensionamento de lagoa de aguapé e abordagem de alguns problemas operacionais. **Revista DAE**, n.135, p.79-90, 1983.
- KAWAI, H.; UEHARA, M. Y.; GOMES, J. A.; JAHNEL, M. C.; ROSSETO, R.; ALEM, P.; RIBEIRO, M. D.; TINEL, P. R.; GRIECO, V. M. Pilot-scale experiments in water hyacinth lagoons for wastewater treatment. **Water Science Technology**. v.19, n.10, p.129-173, 1987.
- KAY, S. H.; HALLER, W. T.; GARRARD, L. A. Effects of heavy metals on water hyacinths (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms). **Aquatic Toxicology**, v.5, p.117-128, 1984.
- KHOVRYCHEV, M. P. Adsorption of copper ions by cells of *Candida utilis*. **Microbiology**, v.42, p.745-749, 1973.
- KISSMANN, K. G. **Plantas infestantes e nocivas**. Tomo I. São Paulo: BASF Brasileira S.A., 1991. 608p.

- KUREK, E., CZABAN, J.; BOLLAG, J. M. Sorption of cadmium by microorganisms in competition with other soil constituents. **Applied Environmental Microbiology**, v.43, p.1011-1015, 1982.
- KUYUCAK, N.; VOLESKY, B. Biosorption by algal biomass. In: VOLESKY, B. (Ed.) **Biosorption of heavy metals**. Boca Raton: CRC Press, 1990, cap. 2.4, p.173-198.
- KUYUCAK, N. Feasibility of biosorbents application. In: VOLESKY, B. (Ed.) **Biosorption of heavy metals**. Boca Raton: CRC Press, 1990, cap. 4.3., p.371-378.
- LA SOTA, E. R. Contribución al conocimiento de *Las Salviniaceae* neotropicales, III - *Salvinia herzogii* nov. sp. **Darwiniana**, t.12, n.13, p.512-520, 1962.
- LEE, T. A.; HARDY, J. K. Copper uptake by the water hyacinth. **Journal of Environmental Science and Health**, v.A22, n.2, p.141-160, 1987.
- LENKA, M.; PANDA, K.; PANDA, B. Studies on the ability of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) to bioconcentrate and biomonitor aquatic mercury. **Environmental Pollution**, v.6, p.89-99, 1990.
- LIBERTI, L.; PASINO, R. Physical and chemical kinetics in ion exchange. **Gazzeta Chimica Italiana**, v.113, p.627-633, 1983.
- LIVENS, F. R. Chemical reactions of metals with humic material. **Environmental Pollution**, v.70, p.183-208, 1991.
- LUJAN, J. R.; DARNALL, D. W.; STARK, P.; RAYSON, G.; GARDEA-TORRESDAY, J. L. Metal ion binding by algae and higher plant tissues. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v.12, n.4, p.803-816, 1994.
- LUNDGREN, D. G.; VALKOVA-VALCHANOVA, M.; REED, R. Chemical reactions important in bioleaching and bioaccumulation. **Biotechnology and Bioengineering Symposium**, n.16, p.7-22, 1986.
- MAKASKIE, L. E. An immobilized cell bioprocess for the removal of heavy metals from aqueous flows. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.49, n.4, p.357-379, 1990.
- MANN, H. Biosorption of heavy metals by bacterial biomass. In: VOLESKY, B. (Ed.) **Biosorption of heavy metals**. Boca Raton: CRC Press, 1990, cap. 2.2., p.93-137.
- MATIS, K. A.; ZOUBOULIS, A. I. Flotation of cadmium loaded biomass. **Biotechnology and Bioengineering**, v.44, p.354-360, 1994.

- MATTUSCHKA, B.; STRAUBE, G. Biosorption of metals by a waste biomass. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.58, p.57-63, 1993.
- McLEAN, R. J.; BEVERIDGE, T. J. Metal binding capacity of bacterial surfaces and their ability to form mineralized aggregates. In: EHRLICH, H. L.; BRIERLEY, C. L. (Eds.) **Microbial mineral recovery**. New York: McGraw-Hill, 1990, cap.9, p.29-275.
- MERTZ, W. **Trace elements in human and animal nutrition**. 5th Edition. San Diego: Academic Press, 1987.
- MONEY, C. A. Tannery waste minimization. **JALCA**, v.86, p.229-244, 1991.
- MORRISON, R.; BOYD, R. **Química orgânica**. 7ª Edição. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1973. 1498p.
- MURAMOTO, S.; OKI, Y. Removal of some heavy metals from polluted water by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.30, p. 170-177, 1983.
- MURAMOTO, S.; OKI, Y.; NISHIZAKI, H.; AOYAMA, I. Variation in some element contents of water hyacinth due to cadmium or nickel treatment with or without anionic surface active agents. **Journal of Environmental Science and Health**, v.A24, n.8, p.925-934, 1989.
- MURATA, I.; HIRANO, T.; SAEKI, Y.; NAKAGAWA, S. Cadmium enteropathy, renal osteomalacia ("Itai-Itai" disease in Japan). **Bulletin of the Society of Internal Chir.**, v.1, p.34, 1970.
- NAKAJIMA, A.; SAKAGUCHI, T. Selective accumulation of heavy metals by microorganisms. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.24, p.59-64, 1986.
- NAKAJIMA, A.; SAKAGUCHI, T. Uptake and recovery of gold by immobilized persimmon tannin. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.57, p.321-326, 1993.
- NORRIS, P. R.; KELLY, D. P. Accumulation of cadmium and cobalt by *Saccharomyces cerevisiae*. **Journal of General Microbiology**, v.99, p.317-324, 1977.
- NUTA. **Programa de utilização do aguapé para saneamento e despoluição de efluentes**. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Tecnologia, 1992. 4p. (boletim informativo)
- O'KEEFE, D. H.; HARDY, J. K.; RAO, R. A. Cadmium uptake by the water hyacinth: effects of solution factors. **Environmental Pollution (Ser. A.)**, v.34, p.133-147, 1984.

- OKIEIMEN, F. E.; MAYA, A. O.; ORIAKHI, C. O. Sorption of cadmium, lead and zinc ions on sulphur-containing chemically modified cellulosic materials. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v.32, p.23-27, 1988.
- OKIEIMEN, F. E.; OKUNDIA, E. U.; OGBEIFUN, D. E. Sorption of cadmium and lead ions on modified groundnut (*Arachis hypogea*) husks. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.51, n.1, p.97-103, 1991.
- ORTECH INTERNATIONAL. Development of an economic large scale growth medium for *Rhizopus arrhizus*, an uranium adsorbing fungi. Contract serial number 89198-01-SQ, Requisition number 23440-8-9198, 1989.
- PEDRALLI, G.; IRGANG, B. E.; PEREIRA, C. P. Macrófitos aquáticos do Município de Rio Grande, Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista AGROS**, v.XX, n.1-4, p.45-52, 1985.
- PELCZAR, M.; REID, R.; CHAN, E. C. S. **Microbiologia**, Volume 1. São Paulo: McGraw-Hill, 1980. 566p.
- PERRY, J. H. **Chemical Engineers' Handbook**. 4th Edition. New York: McGraw-Hill, 1963.
- PINTO, C. L. R.; CAÇONIA A.; SOUZA, M. M.; SANTOS, A. P. Aguapé como concentradora de prata. **Revista de Química Industrial**, p.241-251, 1983.
- PINTO, C. L. R., CAÇONIA A.; SOUZA, M. M. Utilization of water hyacinth for removal and recovery of silver from industrial wastewater. **Water Science Technology**. v.19, n.10, p.89-101, 1987.
- PRAKASH, O.; MEHROTRA, I.; KUMAR, P. Removal of cadmium from water by water hyacinth. **Journal of Environmental Engineering**, v.113, n.2, p.352-365, 1987.
- PRESTON, F. R. S. **The physical biology of plant cell walls**. London: Chapman and Hall, 1974. 491p.
- RANDALL, J. M.; HAUTALA, E.; McDONALD, G. Binding of heavy metal ions by formaldehyde-polymerized peanut skins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 22, p.379-387, 1978.
- RARAZ, A. G. Biological and biotechnological waste management in materials processing. **JOM**, v.47, n.2, p.56-63, 1995.
- REDDY, K. R.; DeBUSK, T. A. State-of-the-art of utilization of aquatic plants in water pollution control. **Water Science Technology**. v.19, n.10, p.61-79, 1987.

- ROHM & HAAS. **Operação e manutenção de equipamentos de troca iônica.** Rohm and Haas Company, 1982. 16p. (caderno técnico)
- ROHM & HAAS. **Targeting toxic matter in waste streams.** Rohm and Haas Company, 1987. 4p. (boletim informativo).
- ROHM & HAAS. **Amberlite IRC-50.** Philadelphia, PA: Rohm and Haas, 1989. 8p. (catálogo)
- ROSAS, I.; CARBAJAL, M. E.; GÓMEZ-ARROYO, S.; BELMONT, R.; VILLALOBOS-PIETRINI, R. Cytogenetic effects of cadmium accumulation on water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). **Environmental Research**, v.33, p.386-395, 1984.
- SADOWSKI, T. H.; GOLAB, Z.; SMITH, R. W. Flotation of *Streptomyces pilosus* after lead accumulation. **Biotechnology and Bioengineering**, v.37, p.955-959, 1991.
- SAKAGUCHI, T.; NAKAJIMA, A. Recovery and removal of uranium by using biosubstances. In: XVIII INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 1993. Sydney, Austrália. **Proceedings...** Sydney, 1993. p.1261-1265.
- SATYAKALA, G.; JAMIL, K. Chromium-induced biochemical changes in *Eichhornia crassipes* (Mart) Solms and *Pistia stratiotes* L. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.48, p.921-928, 1992.
- SCHAFFER, H. N. S. Carboxyl groups and ion exchange in low-rank coals. **Fuel**. n.49, p.197-270, 1970a.
- SCHAFFER, H. N. S. Determination of the total acidity of low-rank coals. **Fuel**. n.49, p.271-280, 1970b.
- SCHORIN, H.; de BENZO, Z. A.; BASTIDAS, C.; VELOSA, M.; MARCANO, E. The use of water hyacinths to determine trace metal concentrations in the tropical Morichal Largo River, Venezuela. **Applied Geochemistry**, v.6, p.195-200, 1991.
- SCHVARTSMAN, S. **Intoxicações agudas.** São Paulo: Sarvier, 1985. 443p.
- SCULTHORPE, C. D. **The biology of aquatic vascular plants.** London: Edward Arnold (Publishers) Ltd., 1966. p.429-443.
- SENGUPTA, A. K.; ZHU, Y.; HAUZE, D. Metal (II) ion binding onto chelating exchangers with nitrogen donor atoms: some new observations and related implications. **Environmental Science Technology**, v.25, p.481-488, 1991.
- SHARPE, A. G. **The chemistry of cyano complexes of the transition metals.** London: Academic Press, 1976. 300p.

- SHERGOLD, H. L.; STRATTON-CRAWLEY, Extraction of titanium dioxide into oil from anionic surfactant solutions. **Colloids and Surfaces**, v.3, p.253-265, 1981.
- SHULER, M. L.; KARGI, F. **Bioprocess engineering: basic concepts**. New Jersey: Prentice-Hall, 1992. 479p.
- SILVA, S. M. A. Absorção de cromo pela macrófita aquática *Ceratophyllum demersum* L. em condições de laboratório. Porto Alegre, 1987. 77p. Dissertação de Mestrado - Curso de Pós-Graduação em Ecologia da UFRGS.
- SIMON, G. P. **Ion exchange training manual**. New York: van Nostrand Reinhold, 1991. 227p.
- SMIRNOV, V. I. **Geology of mineral deposits**. Moscow: Mir Publishers, 1976. 497p.
- SOUZA, J. F. **Avaliação de lagoas de estabilização em cortumes - Caso estudo Pelotas / RS**. Porto Alegre, 1990. 119p. Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- SUNDSTROM, D. W.; KLEI, H. E. **Wastewater treatment**. London: Prentice-Hall, 1979. 444p.
- TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. Berlin: Springer-Verlag, 1978.
- TOBIN, J. M., COOPER, D. G.; NEUFELD, R. J. Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass. **Applied Environmental Microbiology**, v.47, p.821-824, 1984.
- TONG, C.; RAMELOW, U. S.; RAMELOW, G. J. Evaluation of polymeric supports for immobilizing biomass to prepare sorbent materials for metals. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v.56, p.175-191, 1994.
- TORMA, A. E. Impact of biotechnology on metal extractions. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v.2, p.289-330, 1987.
- TOWNSLEY, C. C.; ROSS, I. S. Copper uptake in *Aspergillus niger* during batch growth and in non-growing mycelial suspension. **Experimental Micology**, v.10, p.281-288, 1986.
- TSEZOS, M.; VOLESKY, B. Biosorption of uranium and thorium. **Biotechnology and Bioengineering**, v.25, p.583-604, 1981.
- TSEZOS, M.; DEUTSCHMANN, A. A. An investigation of engineering parameters for the use of immobilized biomass particles in biosorption. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.48, p.29-39, 1990.

- TSEZOS, M. The use of a mathematical model for the study of important parameters in immobilized biomass biosorption technology trends. In: TORMA, A. E.; APEL, M. L.; BRIERLEY, C. L. (Eds.) **Biohydrometallurgy technologies**. TMS: 1993, Volume II, p.15-23.
- TUR, N. M. Revisión del género *Potamogeton* L. en la Argentina. **Darwiniana**, v.24, n.1-4, p.217-265, 1982.
- VAN DEN HUL; H. J.; LYKLEMA, J. Determination of specific surface areas of dispersed materials. **Journal of the American Chemical Society**, v.9, n.12, p.3010-3015, 1968.
- VOLESKY, B.; KUYUCAK, N. **Biosorbent for gold**. U.S. Patent 4,769,223, 1988.
- VOLESKY, B. Removal and recovery of heavy metals by biosorption. In: VOLESKY, B. (Ed.) **Biosorption of heavy metals**. Boca Raton: CRC Press, 1990a, cap. 1.2., p.7-43.
- VOLESKY, B. Biosorption by fungal biomass. In: VOLESKY, B. (Ed.) **Biosorption of heavy Metals**. Boca Raton: CRC Press, 1990b, cap. 2.3., p.139-171.
- WANG, X.; FORSSBERG, E. The chemistry of cyano-metal complexes in relation to hydrometallurgical processes of precious metals. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v.6, p.81-125, 1990.
- WEBER, W. J. **Physicochemical process for water quality control**. New York: Wiley Inc., 1972. 640p.
- WEBER, W. J.; THALER, J. D. Modeling for process scale-up of adsorption and ion exchange systems. In: SCHMIDTKE, N. W.; SMITH, D. W. (Eds.) **Scale-up of water and wastewater treatment processes**. Boston: Butterworth Publishers, 1983, p.233-257.
- WESTLAKE, D. F. Comparisons of plant productivity. **Biological Reviews**, v.38, p.385-425, 1963.
- WILLARD, H.; MERRIT, L.; DEAN, J. **Análise instrumental**. 2ª Edição. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1974. 986p.
- WILLIAMS, R. E. **Waste production and disposal in mining, milling and metallurgical industries**. Miller Freeman Publications Inc., 1975. 489p.
- WOLVERTON, B. C. Water hyacinths for removal of cadmium and nickel from polluted waters. **Nasa Technical Memorandum TM-X-72721**, 1975.

- WOLVERTON, B. C.; McDONALD, R. C. Water hyacinths and alligator weeds for removal of lead and mercury from polluted waters. **Nasa Technical Memorandum TM-X-72723**, 1975a.
- WOLVERTON, B. C.; McDONALD, R. C. Water hyacinths and alligator weeds for removal of silver, cobalt and strontium. **Nasa Technical Memorandum TM-X-72727**, 1975b.
- WOLVERTON, B. C.; McDONALD, R. C. Water hyacinths for removing chemical and photographic pollutants from laboratory wastewater. **Nasa Technical Memorandum TM-X-72731**, 1976.
- WOLVERTON, B. C.; McDONALD, R. C. The water hyacinth: from prolific pest to potential provider. *Ambio*, v.8, n.1, 1979.

ANEXOS

Anexo 1 - Padrões de emissão de efluentes líquidos em corpos d'água no Estado do RS.

Anexo 2 - Níveis recomendáveis de metais pesados em rações animais.

Anexo 3 - Fotografias das plantas aquáticas *P. lucens*, *S. herzogii* e *E. crassipes* no ambiente natural.

Anexo 4 - Biomassa seca da planta aquática *P. lucens*.

Anexo 5 - Fotografias por microscopia ótica da biomassa do *P. lucens*, *S. herzogii* e da *E. crassipes*.

Anexo 6 - Fotografia por microscopia eletrônica de varredura do pecíolo e da raiz da *E. crassipes*.

Anexo 7 - Remoção dos metais pesados níquel, cobre, zinco e chumbo por diversos bioSORVENTES.

ANEXO 1

14, Quarta-feira, 29. MARÇO 1989

DIÁRIO OFICIAL

**Secretaria da Saúde
e do Meio Ambiente**

PORTARIA Nº 05/89 - SSMA

APROVA A NORMA TÉCNICA SSMA Nº 01/89 -
DMA, QUE DISPÕE SOBRE CRITÉRIOS E PADRÕES DE EFLUENTES LÍQUIDOS A SEREM OBSERVADOS POR TODAS AS FONTES POLUIDORAS QUE LANÇEM SEUS EFLUENTES NOS CORPOS D'ÁGUA INTERIORES DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL.

O SECRETÁRIO DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE, no uso das atribuições que lhe confere o art. 59, da Lei Estadual nº 23.430, de 22 de dezembro de 1972, combinado com os arts. 841, do Dec. nº 23.430, de 24 de dezembro de 1974 e 26, inciso II, da Lei nº 7.488, de 14 de janeiro de 1981 e de acordo com o art. 15, da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, nº 20, de 18 de junho de 1986.

RESOLVE:

Art. 1º - Fica aprovada a Norma Técnica SSMA nº 01/89-DMA, integrante desta Portaria, que determina critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos.

Art. 2º - Revogadas as disposições em contrário, esta Portaria entrará em vigor na data de sua publicação. Porto Alegre, 16 de março de 1989.

DEPUTADO ANTONIO FERRARI
Secretário de Estado da
Saúde e do Meio Ambiente

REGISTRE-SE E PUBLIQUE-SE

ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL
SECRETARIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE

NORMA TÉCNICA - SSMA Nº 01/89

Referente a critério e padrões de emissão de efluentes líquidos.

1 - APRESENTAÇÃO

A presente norma técnica estabelece critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos de acordo com o que ensancham o artigo 26 inciso II da Lei nº 7.488, de 14 de janeiro de 1981; artigo 41 do Regulamento sobre a Promoção, Proteção e Recuperação da Saúde Pública (Lei nº 6.503 de 22 de dezembro de 1972) regulamentado pelo Decreto nº 23.430, de 24 de outubro de 1974 e, ainda, o artigo 15 da RESOLUÇÃO CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986. Os critérios e padrões aqui estabelecidos serão observados por todas as fontes poluidoras que lancem seus efluentes líquidos nos corpos d'água interiores do Estado do Rio Grande do Sul.

2 - OBJETIVO

Os padrões de emissão aqui estabelecidos objetivam reduzir a carga poluidora lançada nos recursos hídricos do Estado do Rio Grande do Sul.

3 - DEFINIÇÕES

3.1 - Fontes Poluidoras

Considera-se fontes poluidoras as definidas no inciso II item a, do artigo 3º da Lei nº 7.488, de 14 de janeiro de 1981, e enumeradas no Decreto nº 30.527, de 30 de dezembro de 1981, excluídas para os efeitos da presente Norma, as fontes de poluição que não produzam despejos líquidos.

3.2 - Vazão do efluente

Considera-se vazão do efluente a vazão máxima diária originada pelo Sistema de Tratamento.

3.3 - Área crítica de poluição

Para os efeitos desta Norma Técnica, considera-se área crítica de poluição a área onde a qualidade apresentada pelos mananciais hídricos está em desacordo com os padrões ambientais da classe em que foram enquadrados. As áreas críticas de poluição serão definidas pelo DMA.

DEPARTAMENTO DO MEIO AMBIENTE

Av. A.J. Renner nº 10
90250 - PORTO ALEGRE - RS

3.4 - Áreas de Nascentes

3.4.1 - Para fins desta Norma Técnica, consideram-se nascentes as áreas de drenagem do corpo d'água, definida da seguinte maneira: Todo tributário que em um mapa, do Ministério do Exército, na escala de 1:50.000, apareça como ordem 2, de acordo com o método de classificação de rios de Horton modificado por Strahler.

3.4.2 - Não será considerada nesta Norma Técnica como "nascente" aquele corpo d'água que na data de entrada em vigência desta Norma Técnica, já sofreu alteração nas suas características naturais hidro-morfológicas, em consequência da construção de obras de engenharia, tais como canais, diques, eclusas e outras.

4 - ÁREA DE ATUAÇÃO

A presente Norma se destina às fontes poluidoras que produzem despejos líquidos, existentes ou a serem implantadas.

5 - CAMPO DE APLICAÇÃO

Esta Norma se aplica em todo o território do Estado do Rio Grande do Sul

5 - PADRÕES DE EMISSÃO

6.1 - Padrões Gerais

Os efluentes líquidos de fontes poluidoras somente poderão ser lançados nos corpos d'água, direta ou indiretamente, desde que obedecem às seguintes condições:

6.1.1 - Parâmetros Gerais

6.1.1.1 - Temperatura < 40°C
6.1.1.2 - Cor não deve conferir mudança de coloração acentuada ao corpo receptor, no ponto de lançamento.

6.1.1.3 - Odor livre de odor desagradável.

6.1.1.4 - Espumas Ausentes.

6.1.1.5 - Materiais flutuantes Ausentes.

6.1.1.6 - Sólidos Sedimentáveis ≤ 1,0ml/l em teste de 1 (uma) hora em "Cone Imhoff"

entre 6,0 e 8,5

≤ 200 mg/l CaCO₃

6.1.1.7 - pH ≤ 30mg/l CaCC,
≤ 10 mg/l

6.1.1.8 - Dureza Mineral ≤ 300MMP/100ml

6.1.1.9 - Óleos e Graxas: Vegetal ou Animal ≤ 30mg/l CaCC,
≤ 10 mg/l

6.1.2 - Concentração Máxima

6.1.2.1 - Fenóis 0,1mg/l

6.1.2.2 - Fluoretos 10mg/l F

6.1.2.3 - Fósforo Total 1,0mg/l P

6.1.2.4 - Nitrogênio Total 10mg/l N

6.1.2.5 - Sulfetos 0,2mg/l S

6.1.2.6 - Alumínio 10mg/l Al

6.1.2.7 - Bário 5,0mg/l Ba

6.1.2.8 - Boro 5,0mg/l B

6.1.2.9 - Cobalto 0,5mg/l Co

6.1.2.10 - Estanho 4,0mg/l Sn

6.1.2.11 - Ferro 10mg/l Fe

6.1.2.12 - Lítio 10mg/l Li

6.1.2.13 - Manganês 2,0mg/l Mn

6.1.2.14 - Molibdênio 0,5mg/l Mo

6.1.2.15 - Vanádio 1,0mg/l Va

6.1.2.16 - Arsênio 0,1mg/l As

6.1.2.17 - Cádmio 0,1mg/l Cd

6.1.2.18 - Chumbo 0,5mg/l Pb

6.1.2.19 - Cianetos 0,2mg/l CN

6.1.2.20 - Cobre 0,5mg/l Cu

6.1.2.21 - Cromo Hexavalente 0,1mg/l Cr

6.1.2.22 - Cromo Total 0,5mg/l Cr

6.1.2.23 - Mercúrio 0,01mg/l Hg

6.1.2.24 - Níquel 1,0mg/l Ni

6.1.2.25 - Prata 0,1mg/l Ag

6.1.2.26 - Selênio 0,05mg/l Se

6.1.2.27 - Zinco 1,0mg/l Zn

6.1.2.28 - Compostos Organosforados e Carbamatos 0,1mg/l

6.1.2.29 - Surfactantes 2,0mg/l

6.1.2.30 - Outras Substâncias/Elementos. Os limites para cada caso específico serão fixados pelo Departamento do Meio Ambiente.

6.1.3 - O lançamento de efluentes que contém cargas orgânicas ou sólidos suspensos obedecerá os seguintes critérios, sendo:

DBO₅ (20°C) : Demanda Bioquímica de Oxigênio, em 5 dias, a 20°C.

DQO : Demanda Química de Oxigênio.

SS : Sólidos Suspensos.

6.1.3.1 - Fontes Poluidoras Existentes

Vazão (m³/dia)	DBO ₅ (20°C) (mg/l)	DQO (mg/l)	SS (mg/l)
Q < 20	≤ 200	≤ 450	≤ 200
20 ≤ Q < 200	≤ 150	≤ 450	≤ 150
200 ≤ Q < 1000	≤ 120	≤ 360	≤ 120
1000 ≤ Q < 2000	≤ 80	≤ 240	≤ 80
2000 ≤ Q < 10000	≤ 60	≤ 200	≤ 70
10000 ≤ Q	≤ 40	≤ 160	≤ 50

6.1.3.2 - Fontes poluidoras a serem implantadas

Vazão (m³/dia)	DBO (20°C) (mg/l)	DQO (mg/l)	SS (mg/l)
Q < 200	≤ 120	≤ 360	≤ 120
200 ≤ Q < 1000	≤ 80	≤ 240	≤ 80
1000 ≤ Q < 2000	≤ 60	≤ 200	≤ 70
2000 ≤ Q < 10000	≤ 40	≤ 160	≤ 50
10000 ≤ Q	≤ 20	≤ 100	≤ 40

6.2 - Critérios Gerais

6.2.1 - As fontes poluidoras localizadas em áreas críticas de poluição por metais pesados ou em corpos d'água referidos no item 3.4.2, ou ainda, que apresentem vazão igual ou superior a 200m³/dia, terão a aplicação de um fator de 0,9 sobre as concentrações arrolados nos itens 6.1.2.16 e 6.1.2.27.

6.2.2 - Em estabelecimento com vazão inferior a 10m³/dia poder-se-á aplicar um fator de 1,1 nas concentrações dos metais arrolados nos itens 6.1.2.16 e 6.1.2.27.

6.2.3 - As fontes poluidoras que se localizam em áreas críticas de poluição por matéria orgânica ou em corpos d'água referidos no item 3.4.2 terão a aplicação de um fator de 0,9 nas concentrações das substâncias/elementos arrolados nos itens 6.1.3.1 e 6.1.3.2.

6.2.4 - Os efluentes, além de obedecerem aos padrões de emissão da presente Norma Técnica, não deverão conferir ao corpo receptor, características em desacordo com os critérios e padrões de qualidade da água, adequadas aos diversos usos benéficos previstos para o corpo d'água.

7 - RESERVA

A Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente, através do Departamento do Meio Ambiente (DMA), reserva-se o direito de exigir o cumprimento de padrões de emissão mais restritivos em decorrência das características do efluente e do corpo receptor.

Considerando o contínuo desenvolvimento das novas substâncias tóxicas, bem como o enquadramento de substâncias/elemento tóxico por não tóxico em tóxico, também reserva-se o direito de exigir outros padrões de emissão não contemplados na presente Norma Técnica.

8 - PROJETOS E PRAZOS

8.1 - Fontes de Poluição a Serem Implantadas

As fontes de poluição públicas ou privadas deverão, antes da elaboração do projeto de sistema de tratamento de efluentes, solicitar ao DMA prévia orientação quanto a sua localização e/ou quanto as condições para o lançamento dos efluentes líquidos.

8.2 - Fontes de Poluição Existentes

O DMA avaliará o potencial poluidor hídrico das fontes de poluição existentes à data da publicação desta Norma Técnica, fixando prazo para adequação das condições de lançamento de efluentes líquidos aos padrões e critérios estabelecidos na presente Norma Técnica.

O DMA avaliará o potencial poluidor hídrico das fontes de poluição existentes à data da publicação desta Norma Técnica, fixando prazo para adequação das condições de lançamento dos efluentes líquidos aos padrões e critérios estabelecidos na presente Norma Técnica.

9 - INFRAÇÕES E PENALIDADES

Os infratores às disposições estabelecidas nesta Norma Técnica estão sujeitos às penalidades e procedimentos administrativos estabelecidos na legislação vigente, destacando-se as penalidades estabelecidas na lei nº 6.437 de 20 de agosto de 1977, sem prejuízo as sanções judiciais de natureza civil e penal, conforme ensancha o artigo 225, inciso VII, § 3º da Constituição Federal.

Porto Alegre, 16 de março de 1989.

DEPUTADO ANTONIO FERRARI
Secretário de Estado da
Saúde e do Meio Ambiente

D.168652 - 58 - 29 de Março

BOLETIM Nº 29 / 89 - SSMA

Foram registrados nesta Unidade, para os devidos e correspondentes efeitos os seguintes atos:

DESIGNA: O SECRETÁRIO DE ESTADO DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE, no uso de suas atribuições, designa IVONE WARTH DOS SANTOS, matrícula nº 1165.2950, Técnico em Assuntos Sociais e Jurídicos-CLT, e LIANA MARIA SARMENTO VARELA, matrícula nº 1131.0448, Técnico em Assuntos Sociais e Econômicos-CLT, ambos lotados nesta Secretaria, para, sob a presidência do primeiro, constituírem a COMISSÃO DE SINDICÂNCIA, que deverá apurar irregularidades constantes no processo nº 31.531-20.00/88. Porto Alegre, 20 de março de 1989. QUINTILIANO MACHADO VIEIRA-Secretário de Estado da Saúde e do Meio Ambiente-Substituto-em Exercício-Registre-se e publique-se-MARIA MARX-Diretora da Divisão de Pessoal.

LOCALIZA: O SECRETÁRIO DE ESTADO DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE, no uso de suas atribuições e nos termos do CONVÊNIO INAMPS/SSMA, localiza FERNANDO SANINI LOUZADA, matrícula nº 1185.0825, Médico de Saúde Pública-CLT, lotado nesta Secretaria, no INSTITUTO NACIONAL DE ASSISTÊNCIA MÉDICA DA PREVIDÊNCIA SOCIAL-INAMPS-PAM 3, sem prejuízo dos seus e demais vantagens inerentes às respectivas funções, até ulterior deliberação. Porto Alegre, 20 de março de 1989. QUINTILIANO MACHADO VIEIRA-Secretário de Estado da Saúde e do Meio Ambiente-Substituto-em Exercício-Registre-se e publique-se-MARIA MARX-Diretora da Divisão de Pessoal.

DESIGNA: O SECRETÁRIO DE ESTADO DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE, no uso de suas atribuições, designa IVONE WARTH DOS SANTOS, matrícula nº 1165.2950, Técnico em Assuntos Sociais e Jurídicos-CLT, e LIANA MARIA SARMENTO VARELA, matrícula nº 1131.0448, Técnico em Assuntos Econômicos e Sociais-CLT, ambos lotados nesta Secretaria, para, sob a presidência do primeiro, constituírem a COMISSÃO DE SINDICÂNCIA, destinada a apurar irregularidades constantes no processo nº 28.086-20.00/88. Porto Alegre, 20 de março de 1989. QUINTILIANO MACHADO VIEIRA-Secretário de Estado da Saúde e do Meio Ambiente-Substituto-em Exercício-Registre-se e publique-se-MARIA MARX-Diretora da Divisão de Pessoal.

O SECRETÁRIO DE ESTADO DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE, no uso de suas atribuições, designa ARGITA MARIA PRADO CARTANA e LEOMAR LUIS LAMRATTI, Assessores Jurídicos-CLT, da Fundação Universitária de Cardiologia e Fundação Universitária de Gastroenterologia, respectivamente, ambos à disposição desta Secretaria, para, sob a presidência do primeiro, constituírem a COMISSÃO DE SINDICÂNCIA, destinada a apurar a irregularidade constante no processo nº 20.052-20.00/88. Porto Alegre, 20 de março de 1989. QUINTILIANO MACHADO VIEIRA-Secretário de Estado da Saúde e do Meio Ambiente-Substituto-em Exercício-Registre-se e publique-se-MARIA MARX-Diretora da Divisão de Pessoal.

BOLETIM Nº 30 / 89 - SSMA

Foram registrados nesta Unidade, para os devidos e correspondentes efeitos os seguintes atos:

DESIGNA: O SECRETÁRIO DE ESTADO DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE, no uso de suas atribuições, designa ARGITA MARIA PRADO CARTANA, Assessor Jurídico-CLT, da Fundação Universitária de Cardiologia, à disposição desta Secretaria, e LIANA MARIA SARMENTO VARELA, matrícula nº 1131.0448, Técnico em Assuntos Econômicos e Sociais-CLT, lotado nesta Secretaria, para, sob a presidência do primeiro, constituírem a COMISSÃO DE SINDICÂNCIA, destinada a apurar irregularidades constantes no processo nº 1337-20.00/89.6. Porto Alegre, 20 de março de 1989. QUINTILIANO MACHADO VIEIRA-Secretário de Estado da Saúde e do Meio Ambiente-Substituto-em Exercício-Registre-se e publique-se-MARIA MARX-Diretora da Divisão de Pessoal.

REVOGA: O SECRETÁRIO DE ESTADO DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE, no uso de suas atribuições e tendo em vista o que consta no processo nº 870-20.00/89.8, revoga, a pedido, a contar de 11 de março de 1988, a Portaria nº 83/87, que designou MARILÍ SCLIAIR BUCHALTER, matrícula nº 1165.7359, Farmacêutico Bioquímico-CLT, lotado nesta Secretaria, para desempenhar as tarefas constantes na Cláusula Segunda, do Acordo celebrado em 22 de janeiro de 1987, entre o ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL, através desta SECRETARIA, e a UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. Porto Alegre, 20 de março de 1989. QUINTILIANO MACHADO VIEIRA-Secretário de Estado da Saúde e do Meio Ambiente-Substituto-em Exercício-Registre-se e publique-se-MARIA MARX-Diretora da Divisão de Pessoal.

D.168653 - 58 - 29 de Março

COMISSÃO DE LICITAÇÃO
TOMADA DE PREÇOS Nº 015/89
COMUNICAÇÃO DE RESULTADOS

A Comissão de Licitação da SSMA, torna público para pleno conhecimento dos interessados e efeitos legais art. 75, inciso I, letra "B" e § 1º do Decreto Lei nº 2.300, de 21 de novembro de 1986, que a firma BON APPÉTIT- IND. E COM. DE ALIMENTOS LTDA., foi a vencedora da licitação acima descrita.

Porto Alegre, 27 de março de 1989.

IVONE ANTUNES PEIXOTO
PRESIDENTE

D.168651 - 58 - 29 de Março

sua sede, na Av. Borges de Medeiros, 1501/6º andar, ala norte, sala 24, os envelopes contendo a documentação de habilitação e propostas relativas à contratação de SERVIÇOS DE CONCERTO E REVISÃO GERAL DE UM TRAILER MODELO BRILHANTE SPORT, chassi nº 00118, pertencente ao Departamento do Meio Ambiente, sito a Av. A.J. Renner, nº 10; pagamentos à vista com recursos do convênio SUDS/SSMA; processo nº 30721-20.00/88.

Cópias do Edital (conforme Decreto-Lei nº 2.300, de 21 de novembro de 1986), contendo as condições de habilitação, especificações e melhores informações, encontram-se à disposição dos interessados no endereço supra citado, no horário das 8h30min às 12h e das 13h30min às 18h.

Porto Alegre, 27 de março de 1989.

IVONE ANTUNES PEIXOTO
Presidente

D.168655 - 58 - 29 de Março

dia 14 (quatorze) de abril de 1989, às 15 (quinze) horas, serão recebidos e abertos em sua sede, na Av. Borges de Medeiros, 1501/6º andar, ala norte, sala 24, os envelopes contendo a documentação de habilitação e propostas relativas à contratação de SERVIÇOS DE MANUTENÇÃO DE CÂMARAS FRIGORÍFICAS pertencentes à Divisão de Material, sito a Av. Ipiranga, nº 6113; pagamentos efetuados mensalmente com recursos do convênio SUDS/SSMA; processo nº 0122-20.00/89.8.

Cópias do Edital (conforme Decreto-Lei nº 2.300, de 21 de novembro de 1986), contendo as condições de habilitação, especificações e melhores informações, encontram-se à disposição dos interessados no endereço supra citado, no horário das 8h30min às 12h e das 13h30 min às 18h.

Porto Alegre, 27 de março de 1989.

IVONE ANTUNES PEIXOTO
Presidente

Republicado por ter havido incorreção.

D.168654 - 58 - 29 de Março

COMISSÃO DE LICITAÇÃO

EDITAL Nº 021/89

TOMADA DE PREÇOS Nº 019/89

A COMISSÃO DE LICITAÇÃO DA SSMA, no uso de suas atribuições legais, torna público que no dia 17 (dezanove) de abril de 1989, às 10 (dez) horas, serão recebidos e abertos em

COMISSÃO DE LICITAÇÃO

EDITAL Nº 020/89

TOMADA DE PREÇOS Nº 018/89

A COMISSÃO DE LICITAÇÃO DA SSMA, no uso de suas atribuições legais, torna público que no

ANEXO 2

TABLE 4 Mineral Requirements and Maximum Tolerable Levels for Beef Cattle

Mineral	Requirement		Maximum Tolerable Level ^b
	Suggested Value	Range ^a	
Calcium, %	—	See Tables 3 and 7.	2
Cobalt, ppm	0.10	0.07 to 0.11	5
Copper, ppm	8	4 to 10	115
Iodine, ppm	0.5	0.20 to 2.0	50
Iron, ppm	50	50 to 100	1000
Magnesium, %	0.10	0.05 to 0.25	0.40
Manganese, ppm	40	20 to 50	1000
Molybdenum, ppm	—	—	6
Phosphorus, %	—	See Tables 3 and 7.	1
Potassium, %	0.65	0.5 to 0.7	3
Selenium, ppm	0.20	0.05 to 0.30	2
Sodium, %	0.08	0.06 to 0.10	10 ^c
Chlorine, %	—	—	—
Sulfur, %	0.10	0.08 to 0.15	0.40
Zinc, ppm	30	20 to 40	500

^aThe listing of a range in which requirements are likely to be met recognizes that requirements for most minerals are affected by a variety of dietary and animal (body weight, sex, rate of gain) factors. Thus, it may be better to evaluate rations based on a range of mineral requirements and for content of interfering substances than to meet a specific dietary value.

^bFrom NRC (1980).

^c10% sodium chloride.

TABLE 5 Maximum Tolerable Levels of Certain Toxic Elements^a

Element	Maximum Tolerable Level, ppm
Aluminum	1,000
Arsenic	50 (100 for organic forms)
Bromine	200
Cadmium	00.5
Fluorine	20 to 100
Lead	30
Mercury	2
Strontium	2,000

^aNRC (1980), Table 4, Mineral Requirements and Maximum Tolerable Levels for Beef Cattle.

ANEXO 3



Potamogeton lucens na Lagoa do Gentil (abril de 1994).



Coleta do *Potamogeton lucens* na Lagoa do Gentil (abril de 1994)



Salvinia herzogii e *Eichhornia azurea* (fevereiro de 1995).



S. herzogii na estação de coleta d'água da CORSAN em Atlântida Sul (fevereiro de 1995)



Eichhornia crassipes e *Salvinia* sp. na Barragem Lomba do Sabão (novembro de 1993)



Eichhornia crassipes na Barragem Campus do Vale (fevereiro de 1995)



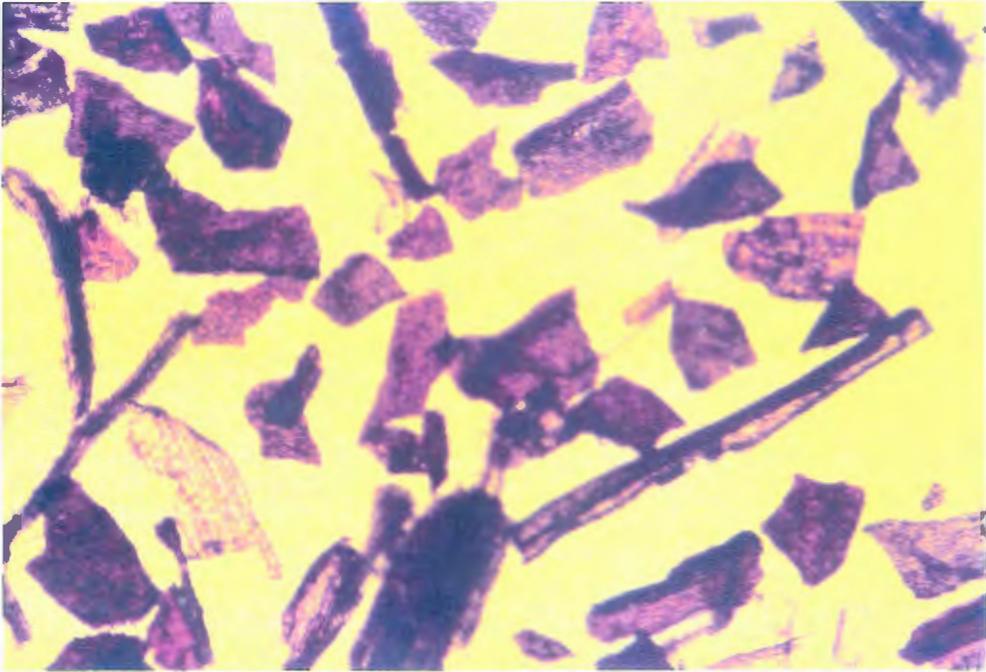
Eichhornia crassipes na Barragem Lomba do Sabão (novembro de 1993)

ANEXO 4

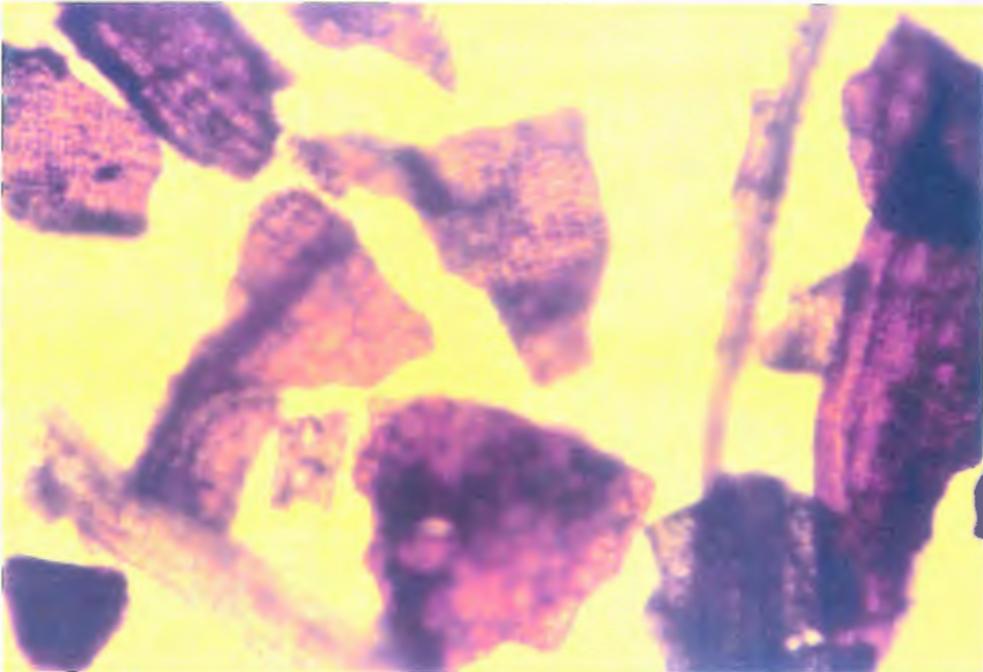


Biomassa seca da planta aquática *Potamogeton lucens*.

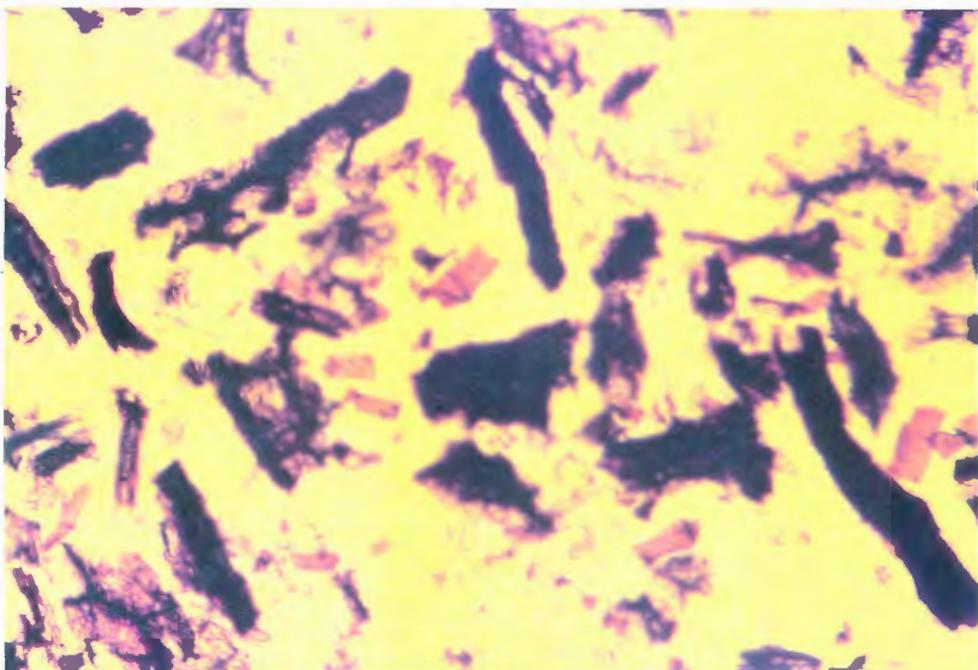
ANEXO 5



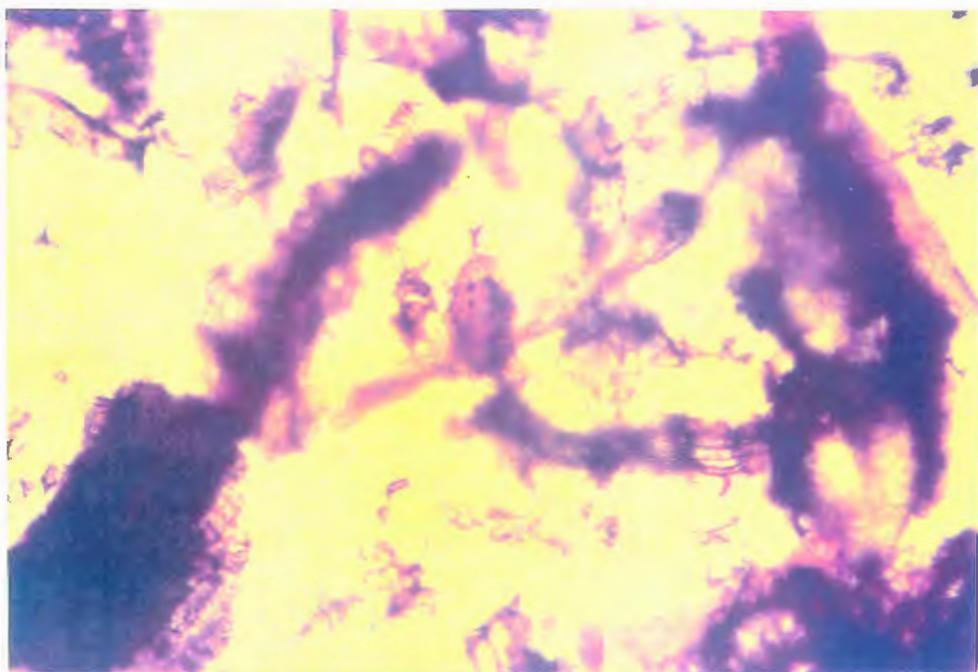
Partículas de *Potamogeton lucens* (-0,25 mm), aumento de 100 x.



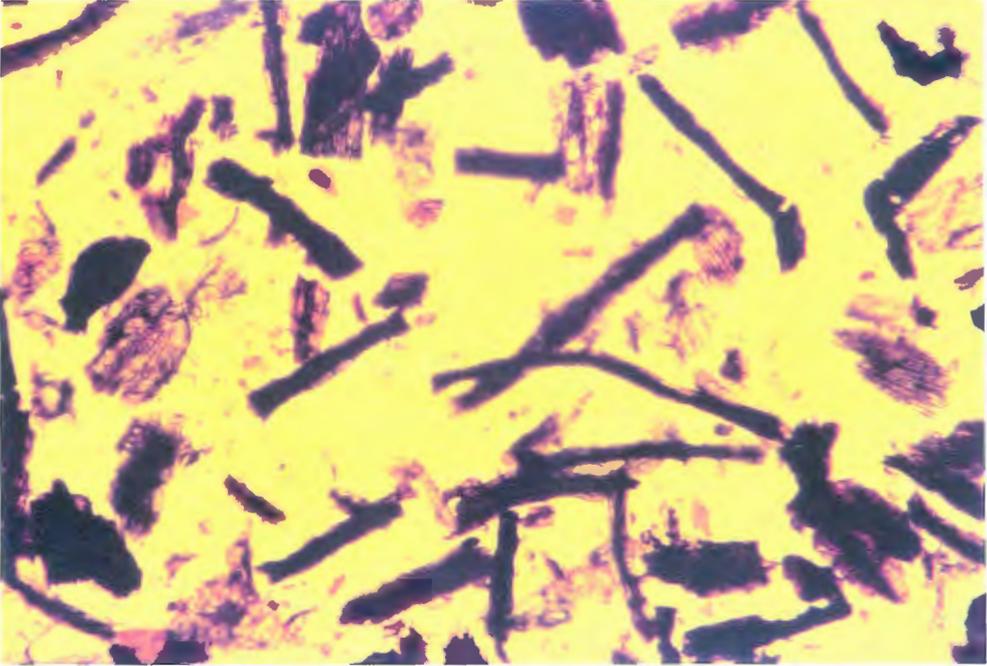
Partículas de *Potamogeton lucens* (-0,25 mm), aumento de 400 x.



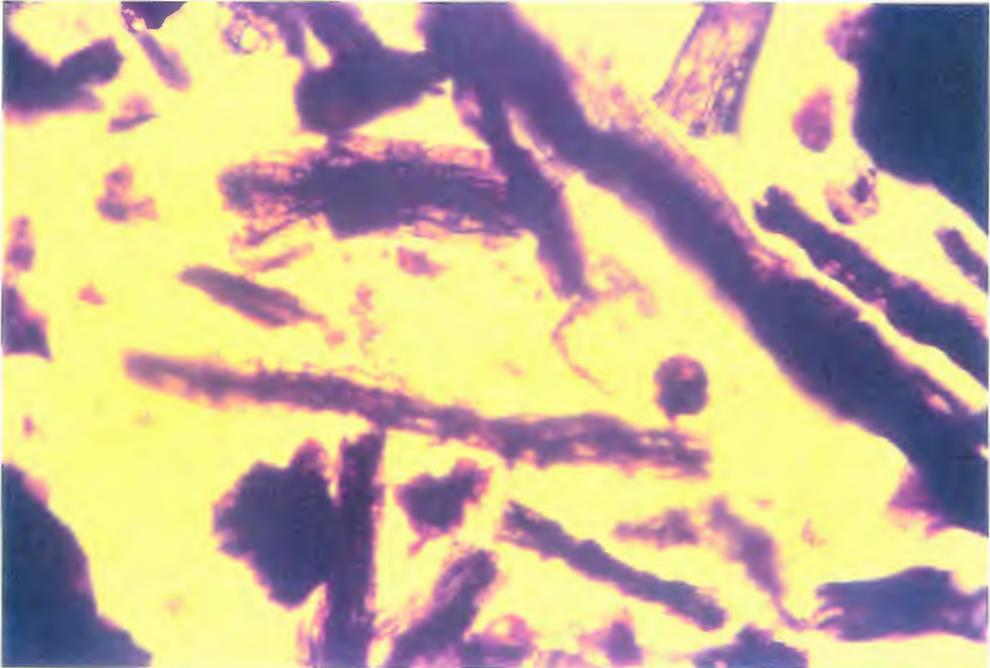
Partículas de *Salvinia herzogii* (-0,25 mm), aumento de 100 x.



Partículas de *Salvinia herzogii* (-0,25 mm), aumento de 400 x.

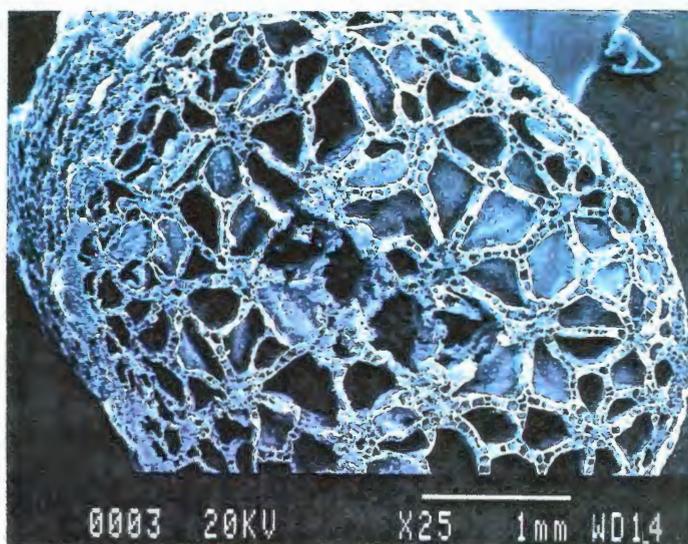


Partículas de *Eichhornia crassipes* (-0,25 mm), aumento de 100 x.

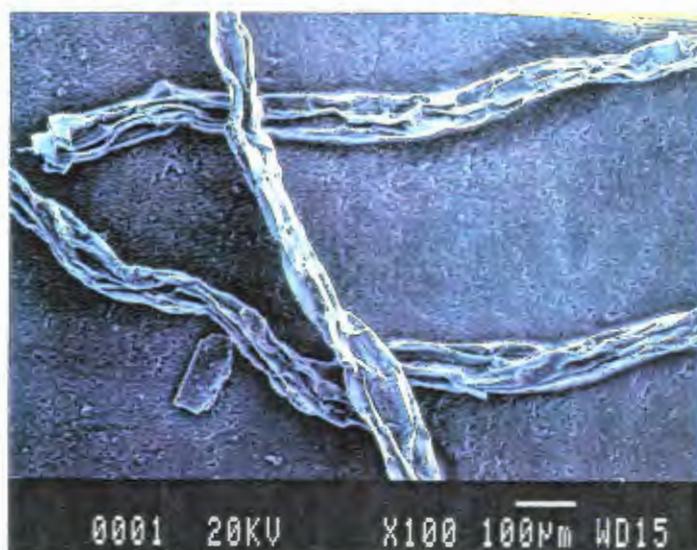


Partículas de *Eichhornia crassipes* (-0,25 mm), aumento de 400 x.

ANEXO 6



Microscopia eletrônica de varredura de um pecíolo da *Eichhornia crassipes*.



Microscopia eletrônica de varredura das raízes da *Eichhornia crassipes*.

ANEXO 7

Sorção de Ni com diversos bio sorventes. Condições experimentais: 2 g/l de biomassa na forma não hidrogenada, 30 min. de agitação, pH inicial 5,5 +/- 0,2.

Resultados expressam a média de dois ensaios independentes. Traços ligam resultados com diferença não significativa para um nível de significância de 0,05.

Bio sorvente	Conc. inicial (mg/l)	Conc. final (mg/l)	Remoção (%)
Ensaio em branco	5,9	5,8	2
<i>P. lucens</i>	5,9	0,2	97
<i>S. herzogii</i>	5,9	0,8	86
<i>E. crassipes</i>	5,9	1,4	76
<i>M. brasiliensis</i>	5,9	1,2	80
<i>Cabomba</i> sp.	5,9	2,7	54
<i>C. demersum</i>	5,9	2,7	54
<i>E. crassipes</i> - pecíolos	5,9	1,6	73
<i>E. crassipes</i> - raízes	5,9	0,4	93
Casca de cebola	5,9	0,7	88
Casca de soja	5,9	1,1	81
Casca de trigo	5,9	2,8	53
Casca de acácia	5,9	2,8	53
Palha de milho	5,9	2,7	54
Casca de cevada	5,9	3,2	46
Sabugo de milho	5,9	3,2	46
Casca de aveia	5,9	3,7	37
Casca de arroz	5,9	4,3	27
Serragem de pinus	5,9	4,3	27
Bagaço-de-cana	5,9	4,7	20
<i>Rhizopus stolonifer</i>	5,9	2,8	53

Sorção de Cu com diversos bio sorventes. Condições experimentais: 2 g/l de biomassa na forma não hidrogenada, 30 min. de agitação, pH inicial 5,5 +/- 0,2.

Resultados expressam a média de dois ensaios independentes. Traços ligam resultados com diferença não significativa para um nível de significância de 0,05.

Bio sorvente	Conc. inicial (mg/l)	Conc. final (mg/l)	Remoção (%)
Ensaio em branco	6,3	6,3	0
<i>P. lucens</i>	6,3	0,3	95
<i>S. herzogii</i>	6,3	0,4	94
<i>E. crassipes</i>	6,3	1,3	79
<i>M. brasiliensis</i>	6,3	1,4	78
<i>Cabomba</i> sp.	6,3	3,4	46
<i>C. demersum</i>	6,3	3,9	38
<i>E. crassipes</i> - pecíolos	6,3	1,5	76
<i>E. crassipes</i> - raízes	6,3	0,3	95
Casca de cebola	6,3	0,5	92
Casca de soja	6,3	0,9	86
Casca de trigo	6,3	1,4	78
Casca de acácia	6,3	2,0	68
Palha de milho	6,3	2,2	65
Casca de cevada	6,3	2,2	65
Sabugo de milho	6,3	2,3	63
Casca de aveia	6,3	2,6	59
Casca de arroz	6,3	3,4	46
Serragem de pinus	6,3	3,5	44
Bagaço-de-cana	6,3	4,4	30
<i>Rhizopus oryzae</i>	6,3	2,6	59
<i>Candida parapsilosis</i>	6,3	2,8	55
<i>Mycobacterium phlei</i>	6,3	4,0	37

Sorção de Zn com diversos bioissorventes. Condições experimentais: 2 g/l de biomassa na forma não hidrogenada, 30 min. de agitação, pH inicial 5,5 +/- 0,2.

Resultados expressam a média de dois ensaios independentes. Traços ligam resultados com diferença não significativa para um nível de significância de 0,05.

Bioissorvente	Conc. inicial (mg/l)	Conc. final (mg/l)	Remoção (%)
Ensaio em branco	6,5	6,5	0
<i>P. lucens</i>	6,5	0,1	98
<i>S. herzogii</i>	6,5	0,2	97
<i>E. crassipes</i>	6,5	0,7	89
<i>M. brasiliensis</i>	6,5	0,9	86
<i>Cabomba</i> sp.	6,5	1,8	72
<i>C. demersum</i>	6,5	1,9	71
<i>E. crassipes</i> - pecíolos	6,5	0,9	86
<i>E. crassipes</i> - raízes	6,5	0,3	95
Casca de cebola	6,5	0,3	95
Casca de soja	6,5	0,7	89
Casca de trigo	6,5	2,7	58
Casca de acácia	6,5	2,9	55
Palha de milho	6,5	2,8	57
Casca de cevada	6,5	2,8	57
Sabugo de milho	6,5	3,3	49
Casca de aveia	6,5	3,6	45
Casca de arroz	6,5	4,3	34
Serragem de pinus	6,5	4,8	26
Bagaço-de-cana	6,5	5,2	20
<i>Rhizopus stolonifer</i>	6,5	2,6	60

Sorção de Pb com diversos bio sorventes. Condições experimentais: 2 g/l de biomassa na forma não hidrogenada, 30 min. de agitação, pH inicial 5,5 +/- 0,2.

Resultados expressam a média de dois ensaios independentes. Traços ligam resultados com diferença não significativa para um nível de significância de 0,05.

Bio sorvente	Conc. inicial (mg/l)	Conc. final (mg/l)	Remoção (%)
Ensaio em branco	20,0	19,6	2
<i>P. lucens</i>	20,0	0,4	98
<i>S. herzogii</i>	20,0	0,7	97
<i>E. crassipes</i>	20,0	1,8	91
Casca de soja	20,0	0,8	96
Casca de acácia	20,0	1,5	92
Casca de arroz	20,0	3,6	82
Serragem de pinus	20,0	6,2	69
Bagaco-de-cana	20,0	8,6	57
<i>Rhizopus oryzae</i>	20,0	4,6	77