

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**ESTUDO DA SORÇÃO DE ÍONS DE CR(III) UTILIZANDO A MACRÓFITA**  
**AQUÁTICA *LEMNA MINOR***

Autora: Livia Katia dos Santos Lima

Co-orientadora: Dr<sup>a</sup> Sirlei Jaiana Kleinübing

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Meuris Gurgel Carlos da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Maio de 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -  
UNICAMP

L628e Lima, Lívia Katia dos Santos  
Estudo da sorção de íons de CR(III) utilizando a  
macrófita aquática Lemna minor / Lívia Katia dos Santos  
Lima. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientadores: Meuris Gurgel Carlos da Silva, Sirlei  
Jaiana Kleinübing.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Metais pesados. 3. Separação. 4.  
Cromo. I. Silva, Meuris Gurgel Carlos da. II.  
Kleinübing, Sirlei Jaiana . III. Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.  
Título.

Título em Inglês: Study of CR(III) ions biosorption using the aquatic  
macrophyte Lemna minor

Palavras-chave em Inglês: Adsorption, Heavy metals, Separation  
(Technology), Chromium

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Márcia Regina Fagundes-Klen, Karen Segala

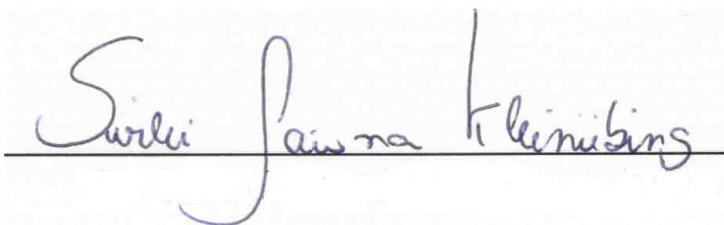
Data da defesa: 26/05/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Livia Katia dos Santos Lima e aprovada em 26 de maio de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

A handwritten signature in blue ink, reading "Meuris Gurgel", written over a horizontal line.

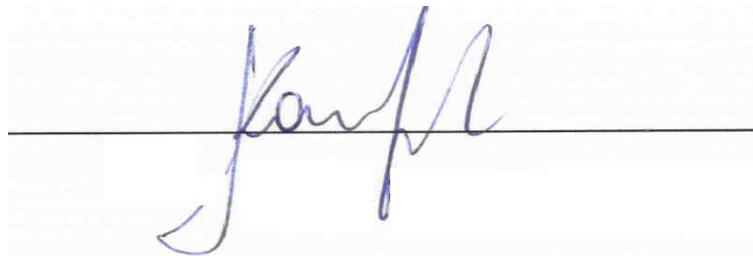
Profª Drª Meuris Gurgel Carlos da Silva  
(Orientadora)

A handwritten signature in blue ink, reading "Sirlei Jaiana Kleinübing", written over a horizontal line.

Drª Sirlei Jaiana Kleinübing  
(Co-orientadora)

A handwritten signature in blue ink, reading "Márcia Regina Fagundes-Klen", written over a horizontal line.

Profª Drª Márcia Regina Fagundes-Klen

A handwritten signature in blue ink, reading "Karen Segala", written over a horizontal line.

Drª Karen Segala

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Livia Katia dos Santos Lima em 26 de maio de 2011.

A handwritten signature in blue ink, reading "Meuris Gurgel", is written over a horizontal black line. The signature is stylized and cursive.

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Meuris Gurgel Carlos da Silva

*“E tenho repetido que, no que depender de mim, me recuso a ser infeliz.”*

*(Caio F. Abreu)*

*Dedico este trabalho, ao que me é mais precioso,  
Com todo carinho e amor,  
à minha mãezinha, Maria do Socorro,  
à minha amada irmã Elaine Lima,  
(amiga de todas as horas),  
e ao meu querido pai, Mário Lima,  
que sempre me apoiaram e incentivaram acima de tudo.*

## AGRADECIMENTOS

*À minha orientadora Prof<sup>a</sup> Meuris Gurgel Carlos da Silva, pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho, orientação e confiança.*

*À minha co-orientadora Sirlei Jaiana Kleinübing, pela orientação, sugestões e discussões durante as etapas do projeto.*

*Aos Professores de graduação Selêude Wanderley da Nóbrega e Christiano Cantarelli Rodrigues pelo incentivo e esforço em fazer com que eu viesse fazer o mestrado.*

*Ao Prof. Edson Antônio da Silva da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) por ter concedido as amostras de macrófita.*

*A todos do Laboratório de Engenharia Ambiental e aos que passaram por ele: Solenise Kimura, Candice, Ana Lúcia, Ana Yoshimoshi, Carol Bertagnolli, Carlos, em especial a Ambrósio Neto por todo o auxílio na discussão dos resultados, conselhos, carinho e muita paciência.*

*À minha família, pela constante valorização e incentivo ao estudo, em especial a Neide, Miriam, Luana, Edisângea, Edeil, Socorro e Lena.*

*Às minhas adoradas priminhas Ianael e Yasmim pelos cuidados, companheirismo carinho e preocupação quando deveriam estar aproveitando a infância.*

*Aos amigos que deixaram saudades e a certeza de um ombro amigo nos momentos difíceis: Juliana Verçosa, Laís da Silva, Vitor Assunção, e as minhas “pimentinhas” Renatinha, Cely e Meyri.*

*Aos amigos que fiz em Campinas a quem devo os melhores momentos e sei que sempre poderei contar Marcos Rol, Fernando Daniel da Silva, Marcos Coelho, em especial aos meus queridos Brunno Ferreira e Igor Galvão.*

*À Renata Souza, que além da amizade, carinho, apoio, discussões, ensinamentos, me deu a oportunidade de conhecer a sua família: Gorete, Sérgio e Rômulo, pessoas especiais que sempre estarão no meu coração.*

*À minha grande amiga desde a época da graduação, Rejane Barbosa Santos, um grande exemplo de força, pelo carinho, amizade e apoio. Com você aprendi e aprendo muito.*

*À meu querido Roberto Pereira, a quem tive o enorme privilégio de conhecer e que nas horas mais difíceis demonstrou o verdadeiro sentido da palavra amigo.*

*À Cida e Carlinhos por todo o auxílio e carinho dispensado.*

*Aos meus amigos de mestrado Valter, Moisés, Tiago, Mariana, Túlio, Danielle Vale, Danielle Lupetti e Giovani, por todo o auxílio com as disciplinas e momentos de descontração.*

*Aos funcionários da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.*

*À Capes e Unicamp, pelas bolsas concedidas, e a FAPESP pelo suporte financeiro.*

*E a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.*

## RESUMO

Nas últimas décadas tem-se observado sérios impactos ambientais tendo o desenvolvimento tecnológico e industrial como fonte geradora no que diz respeito ao descarte sem controle de substâncias poluentes no meio ambiente, em particular, a poluição dos recursos hídricos. Diversos problemas relacionados a crescentes despejos de metais pesados em corpos d'água pela indústria são motivo de grande preocupação, o que vem fomentando pesquisas voltadas para o desenvolvimento de técnicas de remoção destes poluentes dos efluentes industriais. Neste contexto a adsorção vem sendo avaliada como um processo viável por possuir uma vasta variedade de materiais que podem ser utilizados como adsorventes. Dentre estes materiais, as macrófitas aquáticas se destacam por possuírem características adequadas como capacidade de se desenvolverem em diferentes faixas de temperatura e pH variados, fácil cultivo e grande afinidade com íons metálicos. Neste trabalho a macrófita aquática *Lemna minor* foi utilizada na remoção de íons de  $\text{Cr}^{3+}$  de soluções aquosas utilizando um sistema em batelada. A escolha do  $\text{Cr}^{3+}$  foi feita a partir da observação de que grandes quantidades deste metal são utilizadas em processos industriais, principalmente naqueles relacionados ao processamento de couro. A avaliação da capacidade de bioadsorção do  $\text{Cr}^{3+}$  pela macrófita aquática *Lemna minor* foi realizada em ensaios de equilíbrio e cinéticos. Análises de espectroscopia (FTIR) mostraram a presença de grupos carboxílicos, carboxilatos e C-Cl na superfície da biomassa que participam diretamente do processo de adsorção. O modelo de Langmuir foi ajustado aos dados de equilíbrio e a capacidade máxima de adsorção foi de  $11,66 \text{ mg.g}^{-1}$  para uma temperatura ótima de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os dados cinéticos obtidos foram analisados pelo ajuste dos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Porém, o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou mais adequadamente aos dados experimentais. Ensaios de dessorção foram também realizados com intuito de verificar a possibilidade de regeneração do adsorvente utilizando diferentes eluentes.

Palavras-chaves: Bioadsorção,  $\text{Cr}^{3+}$ , *Lemna minor*, metais pesados, eluentes.

## ABSTRACT

In the last decades serious environmental impacts can be observed as a result of the technological and industrial development which is the mainly generating source when related to uncontrolled disposal of pollutants in the environment, in particular, water resources pollution. Several problems related to increasing discharges of heavy metals in water bodies by the industry causes concern. It has promote research for the development of techniques for removing these pollutants from industrial effluents. In this context, adsorption has been evaluated as a viable process for having a wide variety of materials that can be used as adsorbents. Among these materials, the aquatics macrophyte stand to possess suitable characteristics as ability to grow in different ranges of temperature and pH varied, easy cultivation and high affinity for metal ions. In this work the Duckweed *Lemna minor* was used in the removal of  $\text{Cr}^{3+}$  from aqueous solutions using a batch system.  $\text{Cr}^{3+}$  metal was chosen due the observation that large amounts of this metal is used in industrial processes, particularly those related to leather processing. Assessing the ability of biosorption of  $\text{Cr}^{3+}$  by Duckweed *Lemna minor* was performed in equilibrium tests and kinetics. Spectroscopy Analysis (FTIR) showed the presence of carboxylic, carboxylate and C-Cl groups on the biomass surface. These groups directly participate in the adsorption process. The Langmuir model was fitted to the equilibrium data and maximum adsorption capacity was  $11.66 \text{ mg.g}^{-1}$  in an optimum temperature of  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . The kinetic data were analyzed by fitting the pseudo-first, pseudo-second order and intraparticle diffusion models. However, the model of pseudo-second order fit better to experimental data. Desorption tests were also conducted in order to verify the possibility of regeneration of the adsorbent using different eluents.

Keywords: biosorption,  $\text{Cr}^{3+}$ , *Lemna minor*, heavy metals, solvents.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xiv
CAPÍTULO 1.....	1
1. Introdução e Objetivos.....	1
CAPÍTULO 2.....	5
2. Revisão Bibliográfica .....	5
2.1 O mercado do couro.....	5
2.1.2 Os resíduos da indústria do couro.....	6
2.2 Métodos de tratamento de efluentes de curtumes.....	9
2.3 Cromo e Processos de Remoção.....	12
2.3 Bioadsorção e dessorção de íons de metais pesados .....	18
2.3 Bioadsorventes.....	22
2.3.1 Macrófitas aquáticas .....	23
2.3.2 <i>Lemna Minor</i> .....	27
2.4 Grupos funcionais e adsorção química .....	31
2.5 Equilíbrio de adsorção .....	32
2.6 Cinética de adsorção .....	35
CAPÍTULO 3.....	39
3. Materiais e Métodos .....	39
3.1 Solução contendo cromo.....	39
3.2 Especiação Química do cromo .....	39
3.3 Determinação da concentração de Cr <sup>3+</sup> .....	40
3.4 Bioadsorvente .....	40
3.5 Caracterização da macrófita <i>Lemna minor</i> .....	41
3.5.1 Identificação dos grupos funcionais .....	41
3.5.2 Análise da morfologia de superfície .....	41
3.5.3 Distribuição do íon Cr <sup>3+</sup> no bioadsorvente .....	41
3.6 Ensaios de Adsorção.....	42

3.6.1 Ensaio de Equilíbrio .....	42
3.6.3 Ensaio Cinético .....	42
3.7 Ensaio de dessorção .....	43
3.8 Eficiência de remoção do Cr <sup>3+</sup> .....	43
CAPÍTULO 4.....	45
4. Resultados e Discussão .....	45
4.1 Especificação do cromo em solução aquosa .....	45
4.2 Identificação dos grupos funcionais .....	47
4.2.1 Identificação dos grupos funcionais da <i>L. minor in natura</i> .....	47
4.2.2 Grupos funcionais após tratamento alcalino e saturação com cromo ..	48
4.4 Morfologia da superfície das macrófita e mapeamento da distribuição de Cr <sup>3+</sup> - MEV/EDX.....	51
4.5 Análise estatística do sistema de adsorção em batelada. ....	53
4.6 Estudo de Equilíbrio em <i>Lemna minor</i> .....	54
4.7 Estudo Cinético de adsorção de Cr <sup>3+</sup> em <i>Lemna minor</i> .....	58
4.8 Percentual de remoção de Cr <sup>3+</sup> em <i>Lemna minor</i> .....	62
4.9 Estudo de dessorção dos íons de Cr <sup>3+</sup> retidos em <i>Lemna minor</i> .....	63
CAPÍTULO 5.....	67
5. Conclusões .....	67
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	69
CAPÍTULO 6.....	70
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	70
ANEXO A .....	86
Descrição do processo industrial do couro .....	86

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.3: Reações para $\text{Cr}^{6+}$ e $\text{Cr}^{3+}$ .....	15
Figura 2.4: Tipos ecológicos de macrófitas aquáticas. (a) <i>Scirpus lacustris</i> , (b) <i>Phragmites australis</i> , (c) <i>Typha latifolia</i> , (d) <i>Nymphaea alba</i> , (e) <i>Potamogeton gramineus</i> , (f) <i>Hydrocotyle vulgaris</i> , (g) <i>Eichhornia crassipes</i> , (h) <i>Lemna minor</i> , (i) <i>Potamogeton crispus</i> e (j) <i>Littorella uniflora</i> .....	25
Figura 2.5: Macrófita aquática <i>Lemna minor</i> .....	28
Figura 2.6 - Isotermas de adsorção.....	33
Figura 3.1: Amostras de <i>Lemna minor</i> no tanque de cultivo. ....	40
Figura 4.1 - Especiação dos íons de $\text{Cr}^{3+}$ em solução aquosa calculada com o Software VMINTEQ 3.0.....	46
Figura 4.2 - Espectro de FTIR da <i>L. minor</i> (a) <i>in natura</i> , (b) saturada com cromo e (c) pré-tratada. ....	48
Figura 4.3 – Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura e EDX (a) e (b) <i>L. minor in natura</i> , (c) e (d) pré-tratada e (e) e (f) saturada com cromo. ....	52
Figura 4.4 – Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (a) e Mapeamento EDX (b) da <i>L. minor</i> saturada com cromo. ....	53
Figura 4.4: Pontos médios utilizados para o estudo de adsorção em todas as temperaturas.	54

Figura 4.5 – Curvas das isotermas de adsorção para todas as temperaturas (a) e Modelo de Langmuir ajustado as isotermas para as temperaturas de : 20 °C (b), 25 °C (c), 30 °C (d), 35 °C (e) e 40 °C (f) em banho finito.....	55
Figura 4.6 - Curvas das cinéticas de adsorção para todas as temperaturas estudadas (a) e Modelos de pseudo-primeira e segunda ordem ajustado as cinéticas para as temperaturas de: (b) 25 °C, (c) 30 °C, (d) 35 °C e (e) 40 °C em banho finito. ....	59
Figura 4.7 - Difusão intrapartícula para o processo de adsorção de cromo em <i>Lemna minor</i> em temperaturas de: (a), 25 °C (b), 30 °C (c), 35 °C (d) e 40 °C em banho finito.....	61
Figura 4.8 – Percentual de remoção dos íons de cromo em <i>Lemna minor</i> .....	63
Figura A.1: Fluxograma da produção de couro com indicação das substâncias químicas adicionadas ao processo e caracterização dos contaminantes gerados .....	87
Figura A.2: Fluxograma do curtimento ao cromo com indicação das substâncias químicas adicionadas e caracterização dos contaminantes gerados .....	88

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Geração de efluentes líquidos – distribuição pelas principais etapas geradoras do processo (m <sup>3</sup> efluentes/t couro processado).....	7
Tabela 2.3 - Caracterização de efluentes sem reciclagem .....	9
Tabela 2.4: Compostos ácidos de cromo e sais de cromo .....	13
Tabela 2.5: Afinidade de vários adsorventes pelo Cr <sup>3+</sup> (q <sub>máx.</sub> , mg.g <sup>-1</sup> ).....	17
Tabela 2.6: Algumas espécies de macrófitas aquáticas utilizadas na remoção de metais pesados de efluentes .....	26
Tabela 2.7 - Remoção de metais pesados utilizando <i>L. minor</i> .....	29
Tabela 4.1: Comparação das bandas de FTIR para <i>L. minor in natura</i> , pré-tratada e saturada com cromo, na região 4400-450 cm <sup>-1</sup> do espectro.....	49
Tabela 4.2: Desvios Médio e Padrão do processo de adsorção utilizando <i>L. minor</i> para cada temperatura .....	53
Tabela 4.3 - Parâmetros dos modelos de equilíbrio utilizados na adsorção de Cr <sup>3+</sup> . .....	56
Tabela 4.4 - Fator R <sub>L</sub> e os tipos de isotermas .....	56
Tabela 4.5 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem e de difusão intrapartícula para a adsorção de Cr <sup>3+</sup> .....	60

Tabela 4.6 - Resultados experimentais das concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$  obtidos no processo de adsorção/dessorção utilizando  $\text{CaCl}_2$  como eluente ..... 64

Tabela 4.7 - Resultados experimentais das concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$  obtidos no processo de adsorção/dessorção utilizando  $\text{CaCl}_2$  pH3 como eluente ..... 65

Tabela 4.8 - Resultados experimentais das concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$  obtidos no processo de adsorção/dessorção utilizando  $\text{NaCl}$  como eluente ..... 65

# CAPÍTULO 1

## 1. Introdução e Objetivos

Os efluentes industriais são um dos principais contribuintes para a contaminação hídrica, devido a presença de poluentes em grande quantidades e variedade que são liberados de forma inadequada nos corpos receptores. Dentre os poluentes, os metais pesados ganham atenção especial por serem em sua maioria tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos, mesmo em baixas concentrações, além de serem substâncias bioacumulativas.

O cromo desperta interesse entre os metais pesados pelo seu efeito nocivo ao meio ambiente e pela complexidade de suas espécies quando em solução. O estado de oxidação do cromo varia de -2 a +6 e depende de fatores como pH, potencial redox e fatores cinéticos. Os estados de oxidação do cromo mais comuns na natureza são o estado trivalente,  $\text{Cr}^{3+}$ , e hexavalente,  $\text{Cr}^{6+}$ , sendo este último o mais tóxico. De acordo com a resolução CONAMA (2005) o limite máximo de  $\text{Cr}^{3+}$  presente no efluente final para lançamento em corpos receptores é de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  para  $\text{Cr}^{6+}$ .

A indústria do couro, embora desempenhe um papel fundamental na economia nacional, caracteriza-se por consumir elevadas quantidades de água e insumos, gerando efluentes líquidos ricos em cargas poluentes, como o cromo. A maioria dos curtumes possuem sistemas de tratamento para remoção de boa parte da carga poluente gerada. Porém, mesmo após os tratamentos aplicados, as concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$  presentes nestes efluentes, na maioria das vezes, não atendem os padrões de emissão estabelecidos pela legislação. Desta forma, faz-se necessário buscar tecnologias efetivas para a remoção do metal ainda presentes nestes resíduos.

As tecnologias e processos tradicionais mais aplicados para o tratamento de efluentes líquidos contaminados por metais pesados não vem atendendo as necessidades de remoção destes poluentes, seja pela baixa eficiência na remoção destes metais, como a

técnica de precipitação química, seja pelo alto custo operacional, como no caso de filtração por membranas. Com isso, o estudo de tecnologias e processos que possam remover metais pesados, em baixas concentrações, de efluentes líquidos tem sido cada vez mais constantes.

Como uma alternativa as tecnologias tradicionais, a adsorção pode ser utilizada como um processo final, ou de polimento, ao tratamento convencional, com o intuito de minimizar a concentração de íons metálicos no efluente permitindo que este seja liberado nos corpos receptores dentro dos padrões estabelecidos pela legislação vigente.

O fenômeno de adsorção pode ser descrito como um processo de separação onde constituintes presentes em uma corrente fluida (adsorbato) ficam retidos na superfície de um sólido poroso (adsorvente). Diversos estudos mostram que entre os materiais adsorventes existentes, as biomassas, e em particular as macrófitas aquáticas, apresentam grande habilidade na captação de poluentes, sendo bastante estudadas para o tratamento de efluentes, tanto domésticos quanto industriais. As macrófitas possuem também, grande capacidade de remoção de íons metálicos de efluentes além de serem renováveis e biodegradáveis (FOUREST e VOLESKY, 1996; BONIARDI *et al.*, 1999; YANG e VOLESKY, 1999; FIGUEIRA *et al.*, 2000; AXTELL *et al.*, 2003; SAYGIDEGER *et al.*, 2005; RAHMAN *et al.*, 2008; MÓDENES *et al.*, 2009; KLEINÜBING, 2009; RABELO *et al.*, 2010).

A *Lemna minor*, mais conhecida como lentilha d'água, é uma macrófita aquática do gênero *Lemnaceae*, que vem sendo estudada devido a sua afinidade com íons metálicos como o Cd, Tl, Pb, Ni, Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Hg (KWAN e SMITH, 1991; RAHMANI e STERNBERG, 1999; AXTELL *et al.*, 2003; MIRETZKY *et al.*, 2004, 2006; OPORTO *et al.*, 2005; SAYGIDEGER *et al.*, 2005; HOU *et al.*, 2007; HURD e STERNBERG, 2008; RAKHSHAEI *et al.*, 2009; KHELLAF e ZERDAOUI, 2010; SHUN-XING *et al.*, 2010).

A utilização da *Lemna minor* como adsorvente para tratamento de efluentes contaminados por íons metálicos demonstram grandes vantagens, pois, é de fácil cultivo e tolera a variação de pH na faixa de 4 a 6 e temperaturas variando de 6 a 33 °C. São também plantas cosmopolitas, ou seja, podem existir em diversos lugares, inclusive em área urbana.

Essa possibilidade de se desenvolver em condições variadas torna a utilização da *Lemna minor* no processo de adsorção bastante promissor.

Neste sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar a utilização da biomassa morta da macrófita aquática, *Lemna minor*, pelo estudo do processo de sorção/dessorção dos íons de  $\text{Cr}^{3+}$ , considerando a importância da busca de novos materiais para purificação de efluentes contaminados com metais pesados, principalmente aqueles advindos da indústria do couro.

O trabalho possibilitou analisar as interações dos íons metálicos com a biomassa permitindo auxiliar no entendimento dos possíveis mecanismos de remoção e consequentemente contribuindo para projetos de adsorção em escala industrial.

As seguintes etapas foram desenvolvidas no projeto:

- Identificação dos grupos funcionais presentes na *Lemna minor*, que participam do processo de bioadsorção de cromo. Para isto foi utilizada a técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR);
- Análise superficial da biomassa e quantificação e distribuição do cromo presente após ensaio de bioadsorção. Nesta etapa foram aplicadas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX);
- Obtenção de diagramas de especiação química do cromo de acordo com o pH utilizando o Software Vminteq 3.0, com o objetivo de conhecer as diferentes espécies de cromo em solução em diferentes pH's;
- Ensaios experimentais em banho finito para obtenção das cinéticas e isotermas de bioadsorção, visando avaliar a eficiência e a máxima capacidade de bioadsorção de cromo;

- Estudos de dessorção, avaliando o desempenho de diferentes eluentes na recuperação de cromo e as modificações nas características da biomassa após eluição;
- Utilização de modelos cinéticos e de equilíbrios para ajuste aos dados experimentais;
- Estudo estatístico dos dados cinéticos para avaliação da reprodutibilidade dos ensaios.

## **CAPÍTULO 2**

### **2. Revisão Bibliográfica**

Uma série de produtos advindos do couro são amplamente utilizados pelo homem, o que requer a obtenção de um couro duradouro e de qualidade. Na indústria de produção do couro, o objetivo é evitar que o material se putrefaça e para isto são utilizadas substâncias curtentes como o alumínio, taninos e o cromo. Atualmente, o cromo é o mais utilizado nas indústrias do couro, por exigir um menor tempo de curtimento e atribuir ao couro melhores propriedades de conservação. Porém, estima-se que apenas cerca de 60% do cromo utilizado no processo é efetivamente consumido no processo, sendo o restante descartado junto com o efluente gerado pela indústria. Isto se torna um sério problema ambiental, visto que o  $\text{Cr}^{3+}$  possui propriedades tóxicas quando em elevadas quantidades. Neste Capítulo, é apresentada uma breve revisão sobre o cromo e o impacto ambiental deste metal utilizado na indústria do couro.

#### **2.1 O mercado do couro**

O Brasil é considerado um dos maiores detentores de rebanhos bovinos do mundo, estando em 2º lugar em 2009, atrás apenas da Índia. No mesmo ano, foram abatidas 27.975 milhões de cabeças de bovinos. O Centro-Oeste respondeu por 35,15% de todo o abate nacional e o Sudeste com 23,3%. O Mato Grosso é o estado com o maior percentual de abate, 14,29% do total, seguido de perto por São Paulo, 12,7% (IBGE, 2010).

A cadeia produtiva do couro é de grande importância para a economia nacional, uma vez que gera empregos. Estima-se que este setor empregue diretamente mais de 44.700 trabalhadores, com uma produção de quase 40 milhões de peles/ano, ou seja, algo como 18% da produção total mundial. O país é líder na tecnologia de manufatura, além de ser grande provedor de alimentos como a carne e o leite (MDIC, 2011).

O Brasil possui atualmente cerca de 800 indústrias de curtume. Além dos curtumes como unidades autônomas de negócio, tem-se observado uma verticalização dos frigoríficos, atuando também como curtidores (PACHECO, 2005). Os principais estados produtores de couro cru, em 2006, foram São Paulo (16%), Mato Grosso (15%), Mato Grosso do Sul (14%), Goiás (10%), Minas Gerais (7%), Rio Grande do Sul (7%), Pará (7%), Paraná (5%) e Rondônia (5%) (BNDES, 2007).

No que diz respeito a exportação de couro no Brasil, no período de janeiro a novembro de 2010, a quantidade de couro bovino exportada alcançou 24,8 milhões de peças. Um número 15% maior do que a quantidade exportada para o mesmo período em 2009, sendo a China e Hong Kong os principais clientes com cerca de 34% dos negócios.

### **2.1.2 Os resíduos da indústria do couro**

De forma geral, couro é uma pele animal que passou por processos de limpeza, estabilização (dada pelo curtimento) e acabamento. Este material é utilizado na confecção de calçados, peças de vestuário, revestimentos de mobília e de estofamentos de automóveis, bem como de outros artigos (PACHECO, 2005). Uma descrição completa do processamento e insumos utilizados na fabricação do couro está apresentada no Anexo A.

A indústria do couro é conhecida pelo seu grande potencial poluidor, e a sua principal matéria-prima é oriunda de matéria orgânica. No processamento do couro há uma elevada produção de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, onde o grau de poluição dependerá diretamente da etapa do processo.

Os resíduos sólidos produzidos consistem em farelo da rebaixadeira, serragem, recortes e aparas de couro, embalagens diversas e lixo administrativo, além de elevadas quantidades de lodos, produto do tratamento dos efluentes líquidos gerados na própria indústria. As emissões gasosas são resultado das grandes quantidades de produtos químicos adicionados ao processamento e são basicamente vapores de ácido clorídrico, amônia, sulfeto de hidrogênio e dióxido de enxofre.

Os resíduos mais preocupantes são os líquidos, tanto por seu volume quanto pela quantidade de constituintes poluentes. A indústria do couro se caracteriza por consumir grande quantidade de água nos processos produtivos, sendo o volume total de efluentes líquidos gerados pelos curtumes, normalmente próximo ao total de água captada conforme observado na Tabela 2.1 (PACHECO, 2005; AQUIM *et al.*, 2004).

Tabela 2.1 - Geração de efluentes líquidos – distribuição pelas principais etapas geradoras do processo (m<sup>3</sup> efluentes/t couro processado)

Macro-etapa do Processo	Etapa do Processo	Efluentes Gerados	
		(m <sup>3</sup> / t)	(% do Total)
Ribeira	Pré-remolho	2,4	7,5
	Lavagem	1,3	4,1
	Remolho	2,4	7,5
	Depilação/Caleiro	2,4	7,5
	Lavagem	4,0	12,5
	Lavagens Pós-descarne	7,8	24,4
	Descalcinação e Purga	1,3	4,1
<i>Subtotal Ribeira</i>		<i>21,6</i>	<i>67,6</i>
Pré-curtimento e Curtimento	Eventuais Lavagens	4,3	13,5
	Píquel	1,3	4,1
	Curtimento	1,3	4,1
<i>Subtotal Pré-curtimento e Curtimento</i>		<i>6,9</i>	<i>21,7</i>
Acabamento	Enxugamento	0,13	0,4
	Neutralização	0,76	2,4
	Recurtimento	0,69	2,2
	Lavagens	0,55	1,7
	Tingimento	0,5	1,6
	Engraxe	0,8	2,5
<i>Subtotal Acabamento</i>		<i>3,43</i>	<i>10,7</i>
TOTAL GERAL CURTUME:		31,93	100

(Fonte: Adaptado de CLAAS e MAIA,1994; PACHECO, 2005)

O emprego de produtos tóxicos como cromo e sulfeto e a geração de uma alta carga de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5</sub>) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), também é uma das características desta indústria, como mostra a Tabela 2.2 (AQUIM *et al.*,

2004). A água proveniente da operação de ribeira vem com grandes quantidades de substâncias como cloretos, carga orgânica, álcalis, umectantes, sulfetos, cal, proteínas dissolvidas e possuem uma cor fortemente esbranquiçada devido a cal adicionada ao processo.

Tabela 2.2 - Dados típicos de parâmetros medidos em efluentes brutos de curtumes com processos convencionais completos – distribuição por etapas do processo (matéria-prima: peles bovinas salgadas; dados em kg/t pele)

Etapa básica do processo	Ribeira	Curtimento	Pós Curtimento/		Total
			Acabamento molhado	Acabamento	
Uso de Água	7-25	1-3	4-8	0-1	12-37
DQO	120-160	10-20	15-40	0-10	145-230
DBO	40-60	3-7	5-15	0-4	48-86
Sólidos Suspensos	70-120	5-10	01-10	0-5	85-155
Cromo (Cr <sup>+3</sup> )	-	2-5	01-02	-	3-7
Sulfeto	2-9	-	-	-	2-9
N Total	9-14	0-1	01-02	-	10-17
Cloreto	120-150	20-60	05-10	-	145-220
Sulfato	5-20	30-50	01-10	-	45-110
Óleos e Graxas	5-8	1-2	03-08	-	9-18
Sólidos Dissolvidos	200-300	60-120	40-100	-	300-520
Totais					

(Fonte: Adaptado de CLAAS e MAIA,1994; PACHECO, 2005)

A água proveniente da operação de curtimento é constituída principalmente por ácidos minerais e orgânicos, como o HCl e ácido láctico, respectivamente. Pode ser citadas também a pancreatina e a tripsina que são enzimas utilizadas nesta etapa do processo, e de curtientes (sulfato de cromo, tanino, a depender do tipo de curtimento). Seu pH varia entre 4,5 e 6 e sua coloração é turva, esverdeado em função da presença de cromo ou castanho devido ao tanino (ALANIS, 1999).

Nas etapas de acabamento molhado (pós-curtimento), os efluentes ainda apresentam certa quantidade de cromo, e alguns tipos de sais provenientes da etapa de neutralização. Entretanto, possui uma grande quantidade de corantes (azo-corantes e à base de anilina) referente a operação de tingimento.

A Tabela 2.3 mostra valores médios típicos obtidos nos efluentes líquidos de uma indústria que executa curtimento ao cromo, não recicla banhos residuais e tem etapa de oxidação de sulfeto. Os dados foram coletados no efluente bruto, homogêneo e após peneiramento.

Tabela 2.3 - Caracterização de efluentes sem reciclagem

<b>Parâmetros</b>	<b>Concentrações</b>
pH	8,6
Sólidos Sedimentáveis	90,0 (mL.L <sup>-1</sup> )
DQO	7250 (mg.L <sup>-1</sup> )
DBO <sub>5</sub>	2350 (mg.L <sup>-1</sup> )
Cromo Total (Cr <sup>+3</sup> )	94,0 (mg.L <sup>-1</sup> )
Sulfeto	26,0 (mg.L <sup>-1</sup> )

(Fonte: CLAAS e MAIA,1994)

Entre os diversos poluentes gerados pela indústria de couro, a maior problemática esta na liberação de íons de Cr<sup>3+</sup>. Por ser descartado em grandes concentrações, este elemento se torna nocivo ao meio ambiente, tornando necessário a busca de técnicas eficientes de remoção do metal presentes nos efluentes de curtumes.

## **2.2 Métodos de tratamento de efluentes de curtumes**

As indústrias de curtumes, geralmente possuem sua estação de tratamento de efluentes, também conhecidas como STAR (Sistema de Tratamento de Águas Residuárias). Em geral o tratamento começa por uma separação dos efluentes provenientes da *ribeira* e dos advindos da etapa de *curtimento* (principalmente curtimento ao cromo). Isto possibilita

operações de reciclagem dos banhos de depilação e de curtimento, o que alguns curtumes já realizam (PACHECO, 2005).

Os efluentes passam em seguida por processo de tratamento físico, que consiste em remover os sólidos grosseiros, ainda presentes nos efluentes, através de gradeamento, peneiramento e caixas de gordura. Depois é submetido a etapa de tratamento químico, através da oxidação do sulfeto remanescente e também da precipitação do cromo em meio alcalino. O sobrenadante da precipitação e da oxidação são encaminhados para a homogeneização ou equalização dos efluentes gerais.

O efluente tem seu pH ajustado após a equalização, preparando-o para os processos físico-químicos de coagulação, floculação e decantação. O objetivo da etapa de coagulação é agregar os sólidos em suspensão. Em seguida a floculação, com a adição de agentes floculantes para aglomerar os sólidos coagulados visando sua decantação primária ou clarificação. Por fim segue-se uma etapa de tratamento secundário biológico, para remoção da carga orgânica residual do tratamento primário, na qual são utilizadas lagoas aeradas, facultativas ou lodos ativados.

Mesmo submetido a processos de tratamento como precipitação e coagulação, os efluentes do curtimento ao cromo ainda possuem concentração de  $\text{Cr}^{3+}$  acima do permitido pela legislação para descarte de efluentes, fazendo-se necessárias etapas de tratamento adicional para a redução desta concentração. A resolução CONAMA 357 de 2005, para o lançamento de efluentes em corpos hídricos o valor de cromo total permitido é de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . A concentração máxima de  $\text{Cr}^{3+}$  na água potável é de  $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$  e de  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  como padrão de lançamento de efluentes

A adsorção vem sendo estudada para aplicação no tratamento de efluentes líquidos da indústria de curtumes contendo íons de cromo. A capacidade de remoção dos íons metálicos através do processo de adsorção utilizando diferentes adsorventes já foi avaliada por diversos autores (SRIVASTAVA *et al.*, 1997; SUN e SHI, 1998; KOCAOBA e AKCIN, 2002; ARFAOUI *et al.*, 2005; DHUNGANA e YADAV, 2009; SHARMA e GOYAL, 2010).

O'Dwyer e Hodnett (1995), estudaram a recuperação de cromo trivalente e sódio de efluentes de curtume utilizando uma abordagem redox-adsorção. Foram construídas isotermas de adsorção, em temperatura de 18 °C, para remoção dos dois metais de soluções aquosas sintéticas e de curtumes (real), utilizando uma resina de troca-iônica (Amberlite). Foi observado que a taxa de remoção de cada cátion metálico era controlada por difusão, e o sódio demonstrou uma taxa de remoção mais rápida.

Nas soluções aquosas contendo cromo e sódio, como únicas espécies catiônicas, verificou-se que com o aumento da concentração inicial de sódio, a remoção de cromo trivalente na resina diminuía substancialmente. A solução encontrada pelos autores, para a remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  de efluentes de curtume, foi utilizar um sistema baseado em redox-adsorção com 4 etapas.

A primeira consistia na oxidação do cromo trivalente à forma hexavalente, usando agentes oxidantes comuns, onde foi obtido 100% de conversão de  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$ . Na etapa 2, após a oxidação, o efluente líquido sintético era escoado através de uma resina de troca catiônica (Amberlite), onde o sódio presente no fluxo de resíduos era removido (máxima remoção de 62,5  $\text{mg.g}^{-1}$ ). A forma aniônica de cromo hexavalente ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) percolou inalterada através da resina, juntamente com o fluxo de resíduos.

Na terceira etapa, houve 100% de redução do dicromato de volta para a forma trivalente catiônica no qual na etapa 4 foi removida do fluxo de resíduos por um leito de troca iônica (Amberlite), obtendo capacidade máxima de remoção de 40  $\text{mg.g}^{-1}$ . Resultados similares foram obtidos para o efluente real, com recuperação de cerca de 48,6  $\text{mg.g}^{-1}$  de cromo trivalente.

Os autores concluíram que o processo de redox-adsorção poderia ser aplicado no tratamento de efluentes onde espécies iônicas, como metais pesados de valência e ionicidade variáveis, necessitem ser separados de metais de valência fixa, como  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ .

Bendezú *et al.* (2005), avaliaram a adsorção de cromo presente em efluentes de curtume por carvões ativados quimicamente. Os carvões ativados foram preparados a partir

de cascas de coco e ativados quimicamente utilizando como agentes de ativação KOH e  $ZnCl_2$ , em atmosfera de  $N_2(g)$  e  $CO_2(g)$ , respectivamente. Verificou-se que a capacidade de adsorção dos carvões ativados produzidos foram significativamente mais elevadas quando em comparação com o comercial também testado.

Os pesquisadores avaliaram os efeitos do pH, tempo de ativação, razão agente ativador/precursor e concentração inicial de cromo. Foi observado que os carvões ativados por 2 horas obtiveram melhores propriedades adsorventes do que aqueles que o processo de ativação durou apenas 1 hora. A razão de ativação para KOH e  $ZnCl_2$  foram de 0,25 e 0,75  $g.g^{-1}$ , respectivamente. A remoção de íons  $Cr^{3+}$  foi de 635,42, 564,44 e 280,34  $mg.g^{-1}$ , para os carvões ativados com KOH,  $ZnCl_2$  e o carvão comercial, respectivamente.

Foram também testados três tipos de carvões em um efluente real de curtume. O resultado obtido foi similar ao encontrado nos efluentes produzidos em laboratório. A remoção de cromo total foi de 721,38, 534,43, 274,02  $mg.g^{-1}$ , para os dois carvões ativados e o carvão comercial, em pH 4,45, respectivamente.

Sharma e Goyal (2009), investigaram a remoção de íons de  $Cr^{3+}$  contidos em solução sintética e em efluente real de curtume, por resíduos de biomassa gerada em um processo de fermentação em larga escala, principalmente *Streptomyces sp.* (MB2). Uma série de experimentos foram conduzidos em diferentes valores de pH, massa do adsorvente e concentração inicial de cromo. A capacidade máxima de remoção do  $Cr^{3+}$  pela biomassa, para concentração inicial de 5  $mg.L^{-1}$ , foi de 0,084 e 0,17  $mg.g^{-1}$  para solução sintética e efluente real de curtume, respectivamente. Já a capacidade máxima de remoção com o aumento da concentração de  $Cr^{3+}$  para 50  $mg.L^{-1}$  foi de 2,89 e 4,5  $mg.g^{-1}$  para as amostras sintética e para o efluente real de curtume, respectivamente. Os experimentos foram realizados em batelada e o pH ótimo para o processo de adsorção foi de 4.

### **2.3 Cromo e Processos de Remoção**

O cromo é um metal de transição que foi descoberto no século XVIII e pode existir em vários estados de oxidação, variando de 0 à +6. Porém, na natureza, o metal possui estabilidade termodinâmica apenas nas formas de cromo hexavalente,  $Cr^{6+}$ , e cromo

trivalente,  $\text{Cr}^{3+}$ . O cromo é encontrado, principalmente, na forma combinada, ou seja, está contido em compostos minerais tais como a cromita, constituindo cerca de 50% do mineral, na crocoíta e no ocre de cromo, em baixos teores, e em quantidade traços na esmeralda, rubi, serpentina, entre outros minérios. Está presente também naturalmente nas plantas, animais e solos. A Tabela 2.4 mostra os compostos ácidos e sais formados pelo cromo.

Em águas naturais o  $\text{Cr}^{3+}$  pode se associar com íons hidróxidos de maneira dependente do pH, formando as espécies  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , e  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  (Rai *et al.*, 1987). Dependendo do pH há também a formação do precipitado sólido  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$  que existe em equilíbrio com as demais espécies dissolvidas.

Tabela 2.4: Compostos ácidos de cromo e sais de cromo

Estados de Oxidação		Composto
$\text{Cr}^{6+}$	$\text{CrO}_3$	Trióxido de cromo
	$\text{CrO}_4^{2-}$	Íon cromato
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Íon dicromato
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Óxido crômico
	$\text{Cr}^{3+}$	Íon crômico
$\text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{2+}$	Íon cromoso
$\text{Cr}^0$	Cr	Cromo metálico

Fonte: Navarrete (1985)

Bernardo *et al.*, (2009) utilizaram o “Software VMINTEQ” para fazer a especiação do cromo em solução a partir da dissolução do sal  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Em pH 3 a estimativa das espécies dissolvidas são  $\text{Cr}^{3+}$  (87%),  $\text{CrOH}^{2+}$  (11%) e  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$  (2%), ao passo que em pH 4 a distribuição destas espécies muda para a forma:  $\text{Cr}^{3+}$  (30%),  $\text{CrOH}^{2+}$  (40%),  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$  (26%) e  $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$  (4%). É importante destacar que o Cr(III) precipita a pH 4.6 quando a concentração total do sal de nitrato de cromo ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) é  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Atualmente o cromo se tornou um metal essencial para o desenvolvimento industrial. Suas propriedades permitem que ele seja empregado em vários processos como nos curtimentos e em operações de acabamento de metais onde as principais formas utilizadas são o sulfato de cromo (III) e o trióxido de cromo (IV), respectivamente. O seu uso é importante na galvanização, na indústria têxtil, na fabricação de aço, pigmentos e tintas (ROJAS *et al.*, 2005).

Estes processos exigem uma quantidade significativa do metal que é descartado com a água residuária nos corpos receptores. O impacto do cromo no meio pode ser avaliado pelas suas concentrações e dos seus estados de oxidação. A solubilidade e o tipo específico de composto de onde o cromo é originado podem determinar seus efeitos biológicos (RIVERA, 1997).

De acordo com Keller *et al.*(1997), além dos efluentes contaminados lançados pelas indústrias, a inserção de cromo no ambiente se dá também através dos produtos descartados pelo homem, os chamados resíduos domésticos, tais como roupas, sapatos, produtos de tingimento com pigmentos de cromo, entre outros.

A forma relativamente estável  $\text{Cr}^{3+}$  é considerada essencial para o mecanismo de manutenção da glicose, lipídeos e proteínas (KOROLCZUK, 2000). Segundo Keller *et al.* (1997), alguns tipos de doenças como problemas do crescimento, catarata ocular, arteriosclerose, menor tolerância a glicose e certas formas de diabetes estão relacionadas a falta deste elemento no organismo. Porém níveis de  $\text{Cr}^{3+}$  acima dos índices toleráveis podem ser prejudiciais. Além do mais, quando no meio ambiente, o  $\text{Cr}^{3+}$  pode oxidar e passar a  $\text{Cr}^{6+}$  que é uma forma altamente tóxica e possui propriedades carcinogênicas e mutagênicas.

Embora o cromo trivalente, em baixas concentrações, não seja tóxico ao homem e animais, e como já visto anteriormente, seja necessário em alguns processos biológicos, existe uma quantidade limite para que este composto possa se autodepurar no meio. Segundo a resolução CONAMA 357 de 2005, para o lançamento de efluentes em corpos hídricos o valor de cromo total permitido é de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . A concentração máxima de  $\text{Cr}^{3+}$  na água potável é de  $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$  e de  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  como padrão de lançamento de efluentes.

A forma hexavalente de cromo é extremamente nociva ao meio ambiente, mesmo quando em baixas concentrações, possuindo maior mobilidade em ambientes naturais do que a espécie trivalente. Esta última, ao contrário, é rapidamente precipitada e adsorvida por partículas suspensas e sedimentos de fundo (MARTIN, 2008).

O estado hexavalente não está presente naturalmente no meio ambiente. Sua presença é atribuída, principalmente, a descargas de processo industriais. Uma vez na natureza o  $\text{Cr}^{6+}$  pode ser reduzido a  $\text{Cr}^{3+}$  através de substâncias redutoras, tais como enxofre, sulfeto de ferro, amônio, sulfeto de hidrogênio, nitrito e algumas substâncias orgânicas (KIMBROUGH *et al.*, 1999). O inverso também pode ocorrer, a oxidação de  $\text{Cr}^{3+}$  em  $\text{Cr}^{6+}$ , particularmente, na presença de  $\text{MnO}_2$  e bactérias (RICHARD e BOURG, 1991).

A Figura 2.3 mostra os tipos de reações de  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  que podem ocorrer na natureza, que além das reações de oxi-redução também incluem adsorção/dessorção e precipitação/dissolução (HAWLEY *et al.*, 2004).

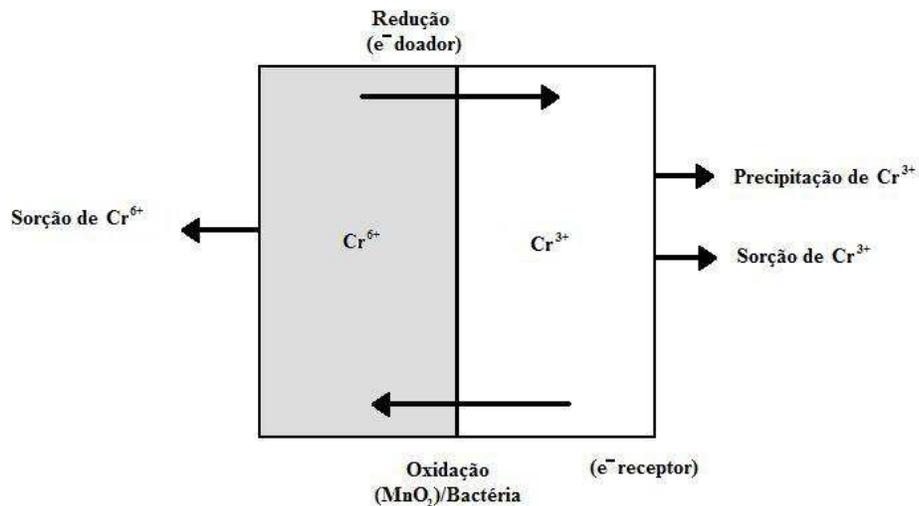


Figura 2.3: Reações para  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  (Adaptado de HAWLEY *et al.*, 2004).

O conhecimento destes tipos de reações são importantes, pois auxilia na busca de estratégias para remediar o impacto causado quando estes elementos são lançados na natureza. No caso da oxi-redução é muito comum este processo ser utilizado para reduzir o  $\text{Cr}^{6+}$  em  $\text{Cr}^{3+}$ , ou seja, sua forma menos nociva. A redução da forma hexavalente para a forma trivalente pode influenciar o redox e pH do meio, nestas novas condições podem favorecer a precipitação da forma trivalente (HAWLEY *et al.*, 2004).

Porém a utilização de processos de oxi-redução, seguido de precipitação não é tão eficaz quando se trata de efluentes com baixas concentrações de metais. Desta forma a sorção vem sendo bastante estudada, em vários tipos de biomassa, no processo de remoção de cromo em pequenas concentrações presente em efluentes.

Hayashi (2001), estudou a remoção de  $\text{Cr}^{6+}$  utilizando *Sargassum* sp., *Ulva lactuca* e *Galaxaura* sp. A alga *Sargassum* sp apresentou melhor capacidade de remoção do metal a temperatura de 25 °C e pH ótimo de 2.

Sağ e Kutsal (1989) estudaram a remoção de cromo utilizando a bactéria *Zoogloea ramigera*. Foi observado que as taxas de remoção foram afetadas pelo pH e pela temperatura do processo. Obtiveram condições ótimas em pH 2, onde o processo apresentou maior capacidade de remoção dos íons de cromo. Avaliando a temperatura, a maior capacidade de adsorção ocorreu na temperatura de 25 °C, decaindo quando o processo passou para 35 °C e 45 °C.

Araújo e Texeira (1997) avaliaram a aplicabilidade de esferas de alginato na remoção de cromo trivalente presente em solução aquosa. Foi avaliada a relação entre o cromo adsorvido e o cálcio liberado pelas esferas de alginato, bem como o efeito da quantidade de alginato e do pH inicial no equilíbrio do processo. Os ensaios foram realizados em duas temperaturas, 10 e 27 °C. Foi observado que o aumento da temperatura aumenta a eficiência do processo. A quantidade de cálcio liberado no processo permitiu observar que para baixas e médias concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$  (10 mmol.L<sup>-1</sup>), o mecanismo de sorção predominante é troca iônica. Para concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$  maiores, outros mecanismos participam do processo, pois não houve liberação de cálcio adicional mesmo com o aumento da quantidade de alginato seco nas esferas. A capacidade máxima de

adsorção obtida pelas esferas de alginato seco foi de 140 e 100 mg.g<sup>-1</sup> para as temperaturas de 27 e 10 °C, respectivamente.

Cano-Rodríguez *et al.* (2002) estudaram a remoção e recuperação de Cr<sup>3+</sup> de soluções aquosas utilizando biomassa de sorgo em coluna de leito fixo. As condições estudadas foram em pH 4,5 e 5, e obtiveram capacidade máxima de adsorção de 10 mg.g<sup>-1</sup>. No processo de dessorção o sistema foi capaz de recuperar cerca de 82% de íons de cromo utilizando HCl 0,1 N. A biomassa foi eficiente em diversos ciclos de adsorção/dessorção. Os autores observaram também que para cada ciclo a capacidade de remoção dos íons de cromo pela biomassa diminuía cerca de 8% até chegar ao ponto de saturação limite, onde a capacidade de remoção dos íons da fase aquosa não era mais significativa.

Romero-González *et al.* (2006), analisaram o potencial da biomassa de *Agave lechuguilla* na remoção de Cr<sup>3+</sup> de soluções aquosas em pH 4 e em diferentes temperaturas (10, 22 e 40 °C). Foi observada uma maior capacidade de remoção com o aumento da temperatura do sistema. A capacidade da biomassa em remover íons de Cr<sup>3+</sup> foi de 9,92, 11,31 e 21,32 mg.g<sup>-1</sup> para as temperaturas de 10, 22 e 40 °C, respectivamente. A Tabela 2.5 mostra um resumo dos trabalhos de afinidade dos íons de Cr<sup>3+</sup> por diversos materiais adsorventes.

Tabela 2.5: Afinidade de vários adsorventes pelo Cr<sup>3+</sup> (q<sub>máx.</sub>, mg.g<sup>-1</sup>).

Adsorvente	pH	q <sub>máx.</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Referências
Quitosana	5	25,99	Maruca <i>et al.</i> , 1982
Quitosana reticulada	4	1,04	Rojas <i>et al.</i> , 2005
<i>Sargassum sp</i>	4	68,94	Cossich <i>et al.</i> , 2002
<i>Ecklonia sp</i>	3,5	20,50	Yun <i>et al.</i> , 2001
	4	34,1	
Carvão ativado	3,5	13,93	Tangjuank <i>et al.</i> , 2009
<i>Pisum sativum</i>	4	1,88	Anwar <i>et al.</i> , 2008
Lodo de barragem	5-6	3,32	Quadjenia-Marouf <i>et al.</i> , 2010

## **2.3 Bioadsorção e dessorção de íons de metais pesados**

A bioadsorção é um processo alternativo aos métodos convencionais, como precipitação e oxidação, e em comparação com as técnicas de remoção de metais existentes, tem como principal vantagem a utilização de um biomaterial com boa afinidade com íons metálicos, baixo custo operacional, minimização do volume de lodo químico e/ou biológico a ser disposto e elevada eficiência na desintoxicação de efluentes muito diluídos (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

Entretanto, a natureza das diferentes interações no fenômeno de bioadsorção é ainda pouco conhecida. Diferentes mecanismos físicos, químicos e biológicos podem estar associados, como a adsorção, a precipitação, a complexação e os fenômenos de transporte.

A bioadsorção pode ser influenciada por diferentes fatores experimentais como pH, força iônica, concentração da biomassa, temperatura e a presença de diferentes íons metálicos em solução. O principal mecanismo de fixação do cátion metálico envolve a formação de complexos entre um íon metálico e os grupos funcionais (carboxílicos, amino, amido, sulfato, fosfato, entre outros) presentes na superfície ou no seio da estrutura porosa do material biológico (FOUREST e VOLESKY, 1997).

De acordo com Volesky (2007) a importância do controle do pH é devido a sua influência sobre os sítios de troca iônica, quanto do estado iônico do sorbato em solução. Para baixos valores de pH a concentração de prótons é elevada e os sítios de troca iônica se tornam solidamente protonados indicando a possibilidade de substituir os metais seqüestrados no bioadsorvente por uma simples lavagem ácida.

O conhecimento da estrutura química dos bioadsorventes é essencial para modelar e prever sua atuação na ligação com o metal, sendo a afinidade seletiva e a manutenção da integridade física os principais critérios para um biosorvente ser utilizado em processos de descontaminação da água (FOUREST e VOLESKY, 1996, 1997).

Outro fator importante é a seletividade de metais pela biomassa. A maioria dos efluentes liberados nos processos industriais contém diferentes metais pesados. Neste caso, a viabilidade do processo irá depender da escolha correta do material adsorvente, fazendo-

se necessário um estudo aprofundado do comportamento metal/biomassa em sistema monocomponente e após, um estudo do comportamento da biomassa com adição de outros metais ao sistema (estudo multicomponente).

Vários estudos vêm sendo realizados com o intuito de observar o comportamento monocomponente e multicomponente de diversos metais em vários tipos de biomassas ativas ou mortas. McAfee *et al.* (2001), avaliaram o processo de bioadsorção de íons metálicos utilizando quitina, quitosana e biomassa de *Rhizopus oryzae*. Os autores compararam parâmetros tais como pH (na faixa de 2-7), concentração de metal (5-400 mg.g<sup>-1</sup>) e concentração da biomassa. Os maiores valores de remoção foram obtidos com a quitosana em pH 4, concentrações de metais inicial de 400 mg.L<sup>-1</sup> e concentração de biomassa de 1 g.L<sup>-1</sup>. As capacidades máximas de remoção foram de 137, 108, 58 e 124 mg.g<sup>-1</sup>, para o (Cu<sup>2+</sup>), zinco (Zn<sup>2+</sup>), arsênico (AsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) e cromo (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), respectivamente.

Arica *et al.*, (2004), estudaram a bioadsorção monocomponente e multicomponente de Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> de solução aquosa utilizando alginato de cálcio e alginato de cálcio imobilizado com fungo de madeira apodrecida *Funalia trogii*. Os estudos foram conduzidos com a biomassa imobilizada viva e inativada pelo calor. O efeito do pH foi investigado na remoção dos metais. A capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos pelo alginato de cálcio e pela biomassa imobilizada viva e inativada foram observadas em pH 6,0.

Dhir e Kumar (2010) realizaram experimentos de adsorção utilizando como biomassa a planta flutuante *Salvinia* e resíduos de agricultura (palhas de arroz e trigo). Os experimentos foram realizados em batelada com o intuito de avaliar o potencial de remoção de cromo, níquel e cádmio pelos materiais adsorventes. Os autores compararam o comportamento da biomassa de *Salvinia* em diferentes combinações com os resíduos de agricultura. Para todos os experimentos a utilização da biomassa de *Salvinia* sem adição de palha de arroz ou trigo obteve uma maior eficiência de remoção para os três metais. As eficiências de remoção foram de 60, 71,4 e 54,3 % para Ni, Cr e Cd, respectivamente.

Kleinübing *et al.* (2010), avaliaram a viabilidade da utilização da alga marinha *Sargassum sp.* na remoção de cobre e níquel de solução aquosa. A alga foi submetida a tratamento ácido com HCl (pH 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0) , com intuito de observar os efeitos do

tratamento no processo de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Os autores observaram que para valores baixos de pH a capacidade de remoção para os dois íons metálicos diminuía. Isso pode ser explicado pelo efeito do pH sobre a interação dos íons metálicos com os grupos de ligação. Em pH baixo, a concentração de íons  $\text{H}^+$  é maior, levando a uma menor sorção de íons metálicos. Estes íons podem competir com os íons dos metais para ocupar os sítios de ligação na parede celular. Em maiores valores de pH a concentração de íons  $\text{H}^+$  diminui, aumentando a capacidade de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Desta forma, o tratamento ácido em pH 5,0 permitiu a utilização da biomassa tratada na recuperação dos íons metálicos sem afetar significativamente a capacidade de adsorção da biomassa.

Os estudos demonstraram viabilidade do processo de adsorção por alga marinha como método de remoção de metais de efluentes líquidos contaminados. Porém, um fator importante e que também afeta sua viabilidade econômica é a possibilidade de regeneração e reutilização destes materiais em novos ciclos de adsorção/dessorção.

Segundo Aldor *et al.* (1995), desde que a bioadsorção do metal seja um processo reversível, uma alta concentração de metal liberada na solução pode decrescer a eficiência de dessorção deixando algum resíduo da espécie metálica ainda sorvida depois que o equilíbrio é alcançado. Porém, é desejável que a eluição seja completa ou que qualquer irreversibilidade durante o processo seja mínima, para que os ciclos de adsorção/dessorção possam ser realizados repetidas vezes utilizando o mesmo material adsorvente (Tsezos, 1983).

Estudos do processo de adsorção juntamente com o de dessorção são importantes para avaliar a viabilidade do material biosorvente relacionado ao baixo custo operacional e reutilização no processo. Amorim (2000), estudou o processo de dessorção de  $\text{Cr}^{6+}$  utilizando  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{EDTA}$  como eluentes. Este último apresentou melhor capacidade de dessorção do metal, cerca de  $50 \text{ mg.g}^{-1}$ , o equivalente a 52% de dessorção.

Southichak *et al.* (2006), avaliaram o potencial da cana (*Phragmites australis*) como adsorvente na remoção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em 3 ciclos de adsorção/dessorção consecutivos. A dessorção dos metais e regeneração do adsorvente foi obtida simultaneamente por eluição ácida utilizando  $\text{HCl}$  0,1 M. Para o primeiro ciclo utilizando a

biomassa tratada com NaOH 0,1 M a eficiência de dessorção alcançou mais de 90% para quase todos os metais pesados estudados. A maior eficiência de dessorção foi alcançada para os metais  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , quase 100%. Foi observado que mesmo depois dos três ciclos de adsorção/dessorção a eficiência de remoção para todos os metais foi superior a 92%.

Kleinübing *et al.* (2009), estudaram a remoção, monocomponente e multicomponente, de íons de cobre e níquel utilizando a macrófita aquática acidificada *Sargassum sp.* como biosorvente. Os dados foram obtidos para três ciclos de adsorção/dessorção, com concentração inicial de  $4 \text{ mmol.L}^{-1}$ . No primeiro ciclo de adsorção a capacidade máxima de remoção para o ensaio monocomponente foi de 1,24 e 1,11  $\text{mmol.g}^{-1}$  para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , respectivamente. No ensaio multicomponente a capacidade máxima de remoção alcançada foi de 1,06 e 0,22  $\text{mmol.g}^{-1}$  para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , respectivamente. Foi possível concluir que os íons de  $\text{Cu}^{2+}$  tem mais afinidade com a biomassa de *Sargassum sp.* do que os de  $\text{Ni}^{2+}$ . No terceiro ciclo de adsorção/dessorção foi possível recuperar 90 % dos íons metálicos. Observou-se também que a capacidade de remoção não variou significativamente depois dos três ciclos.

Aldor *et al.* (1995), estudaram o processo de dessorção de cádmio em *Sargassum fluitans* reticulada com glutaraldeído. O processo de eluição foi desenvolvido tanto em sistema de batelada como em coluna. Foi observado que não houve perda na capacidade de biossorção de cádmio para três ciclos de adsorção/dessorção consecutivos. Foram escolhidos nove tipos de eluentes com o objetivo de observar quais destes possuíam melhor capacidade de eluição e propor mecanismos de remoção tais como troca iônica, complexação, entre outros.

A escolha dos ácidos minerais HCl ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $\text{HNO}_3$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) foi feita por serem considerados agentes de troca de prótons. Foram escolhidos também os agentes complexantes incluído o agente quelante  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  ( $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e compostos contendo ânions cloreto ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{CaCl}_2$ ), carbonato ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) e bicarbonato ( $\text{NaHCO}_3$ ), estes últimos na concentração de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Nos ensaios em batelada os resultados mostraram que os ácidos minerais,  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  e  $\text{CaCl}_2$  obtiveram uma maior porcentagem de remoção do que os demais eluentes. Porém devido ao alto custo

dos agentes Na<sub>2</sub>EDTA e CaCl<sub>2</sub> apenas os sais minerais foram utilizados para os demais ciclos.

No segundo ciclo de adsorção, utilizando os sais minerais, a capacidade de eluição dos metais foi de quase 100%. No entanto, os pesquisadores observaram que devido ao potencial de oxidação dos ácidos sulfúrico e nítrico, o processo de dessorção utilizando os mesmos, resultou em danos consideráveis ao material adsorvente. Além do mais, de acordo com Macaskie e Dean (1989), o ácido nítrico tem potencial para gerar resíduos nitrogenados indesejáveis limitando sua utilização. Desta forma o ácido clorídrico se mostrou o mais apropriado para ser utilizado nos experimentos.

Os autores utilizaram uma coluna de fluxo contínuo para investigar o efeito da dessorção de cádmio para duas concentrações de HCl (0,1 e 1 mol.L<sup>-1</sup>). Para os três ciclos de adsorção/dessorção a porcentagem de remoção para as ambas a concentrações manteve-se constante, cerca de 93% de metal recuperado. Não houve perda significativa na capacidade de adsorção dos íons de cádmio mesmo depois do terceiro ciclo. E os resultados também indicaram que a biomassa de *Sargassum fluitans* reticulada não se deteriorou quando exposta sucessivamente a solução de HCl utilizada, isto pode ser atribuído a reticulação com glutaraldeído que mostrou proteger a biomassa até determinado ponto.

## **2.3 Bioadsorventes**

Existem diversos tipos de materiais biológicos adsorventes dentre os quais as biomassas (ativas e inativas) que vêm sendo bastante estudadas, como bioadsorventes com potencial para aplicação em processos de remoção de metais pesados, destacam-se os alginatos, quitosana, e em particular, as macrófitas, foco deste estudo. A escolha do bioadsorvente também depende do tipo de composto que se quer remover, devido às interações adsorbato/adsorvente. É importante em um sistema de sorção avaliar afinidade do adsorvente com as espécies metálicas presentes nos efluentes. Além de verificar a competitividade dos íons pela biomassa e a possibilidade de regeneração da mesma.

### 2.3.1 Macrófitas aquáticas

Em 1938, Weaner e Clements propuseram um termo que conseguisse englobar todas as espécies de plantas ou vegetais que viviam em ambientes aquáticos (incluindo ambientes de água salgada) ou em solos extremamente úmidos, tais como lagos, lagoas, rios, brejos, etc. A estas plantas herbáceas eles atribuíram o nome de *macrófitas aquáticas*.

Segundo Esteves (1988), as macrófitas aquáticas são vegetais que por saírem de um ambiente terrestre para o aquático possuem características de vegetais terrestres, como a presença de cutícula e estômatos, não funcionais na maioria das espécies. Além do que, estes vegetais possuem grande capacidade de adaptação e amplitude ecológica (ESTEVES, 1998; JÚNIOR, 2007).

Este fator possibilita que a mesma espécie colonize os mais diferentes tipos de ambientes, tais como: fitotelmos, fontes termais, cachoeiras, lagos, lagoas, represas, brejos, rios, riachos, corredeiras, ambientes salobros, como estuários e lagoas, e salinos, como baías e recifes de corais. Estas plantas desempenham um papel fundamental em seu ambiente, pois servem de abrigo e fonte de alimento para diversas espécies de organismos, além de possibilitaram a troca de nutrientes e oxigenação no ambiente aquático (ESTEVES, 1988; 1998)

Estes organismos assumem papel de grande importância em ecossistemas rasos, como as planícies de inundação, onde colonizam extensas áreas e apresentam altas taxas de produção primária, ou seja, produção de elevadas quantidades de matéria orgânica que é obtida a partir da energia solar ou da energia química (NEIFF, 1978, 1986).

As macrófitas aquáticas podem ser classificadas em grupos ecológicos distintos conforme apresentado na Figura 2.4, dependendo do seu biótipo no ambiente aquático. Segundo Esteves (1988) os principais grupos são:

- Macrófitas aquáticas emersas: plantas enraizadas no sedimento, mas suas folhas crescem para fora da água. Ex: *Scirpus lacustris*, *Phragmites australis* e *Typha latifolia*.

- Macrófitas aquáticas com folhas flutuantes: plantas enraizadas no sedimento e com folhas flutuando na superfície da água. Ex: *Nymphaea alba*, *Potamogeton gramineus* e *Hydrocotyle vulgaris*.
- Macrófitas aquáticas submersas enraizadas: plantas enraizadas, crescendo totalmente debaixo d'água. Estas plantas podem crescer até 11 metros de profundidade, dependendo da disponibilidade de luz. A maioria possui seus órgãos reprodutivos flutuando na superfície ou aéreos. Ex: *Cladophora*, *Isoetes* e *Littorella uniflora*
- Macrófitas aquáticas submersas livres: plantas que permanecem flutuando debaixo d'água em locais de pouca turbulências. Podem se prender a pecíolos e caules de macrófitas emersas. Durante o período reprodutivo emitem flores emersas (com exceção da *Ceratophyllum*). Ex: *Utricularia* e *Ceratophyllum*.
- Macrófitas aquáticas flutuantes: Flutuam livremente na superfície aquática. Ex: *Eichhornia crassipes*, *Lemna minor*.

As macrófitas aquáticas têm sido estudadas como biomateriais para tratamento de efluentes (HUNT e FITZGERALD, 1983; MÓDENES *et al.*, 2009<sup>a</sup>; MÓDENES *et al.*, 2009b). Na remoção ou transformação de nutrientes para a purificação da água, tais como nitrogênio e fósforo e decomposição da matéria orgânica, utilizando sistemas de alagados artificiais, os considerados filtros biológicos.

Neste caso a biomassa deve estar viva e aspectos como: adaptabilidade ao clima local, alta taxa fotossintética, alta capacidade de transporte de oxigênio, capacidade de assimilação de poluentes, resistência a pragas e doenças e sistema radicular bem desenvolvido devem ser observados (HENRY-SILVA, 2006).

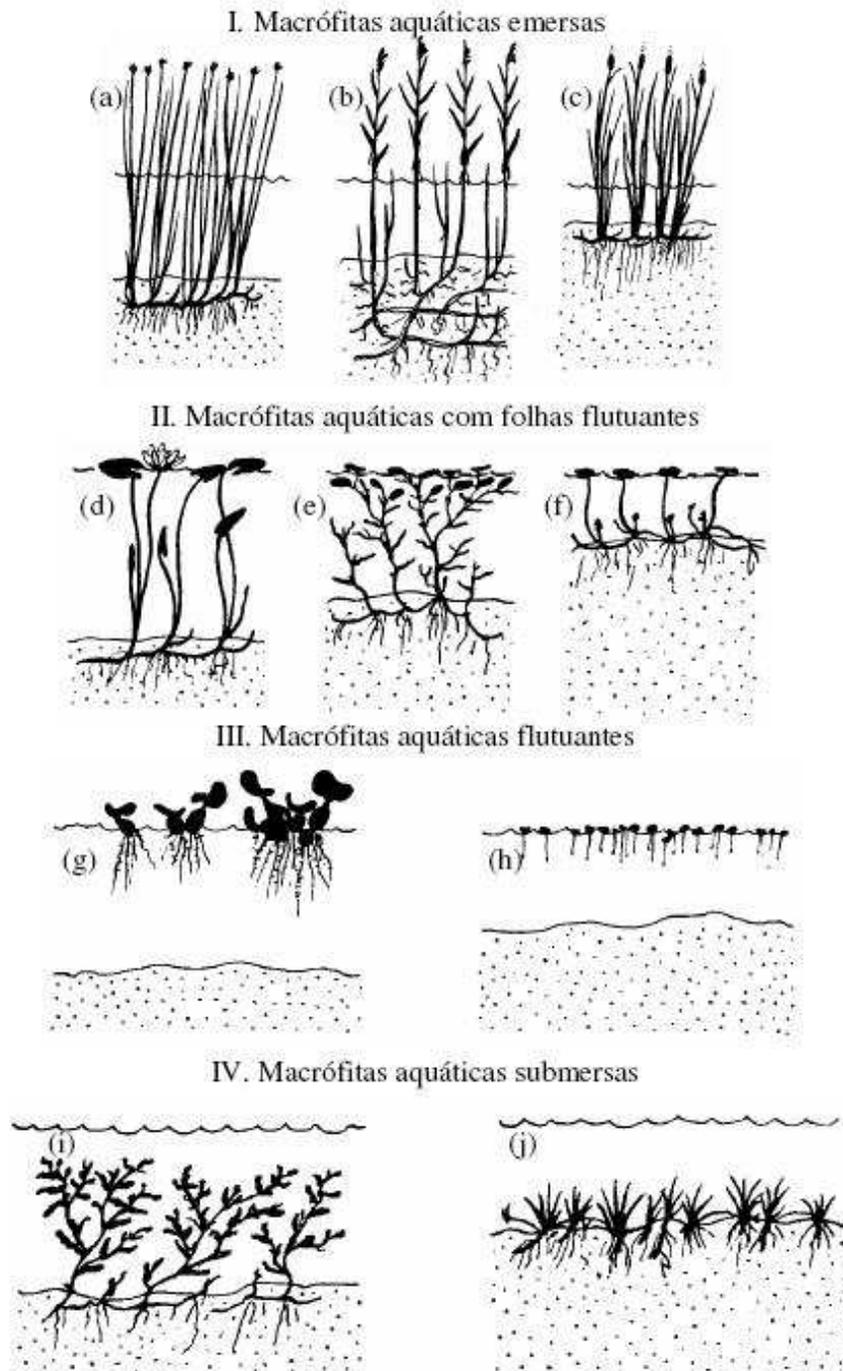


Figura 2.4: Tipos ecológicos de macrófitas aquáticas. (a) *Scirpus lacustris*, (b) *Phragmites australis*, (c) *Typha latifolia*, (d) *Nymphaea alba*, (e) *Potamogeton gramineus*, (f) *Hydrocotyle vulgaris*, (g) *Eichhornia crassipes*, (h) *Lemna minor*, (i) *Potamogeton crispus* e (j) *Littorella uniflora*. (Fonte: Henry-Silva, 2006)

São estudadas também pelo seu potencial como materiais bioadsorventes (vivas ou mortas) em sistemas de sorção para remoção de metais pesados conforme trabalhos apresentados na Tabela 2.6. A utilização destas plantas mortas apresenta vantagens específicas quando em comparação ao uso da biomassa viva. Células mortas podem ser armazenadas ou utilizadas por longos períodos em temperatura ambiente, elas não são sujeitas a toxicidade dos metais e não há a necessidade de suprimento de nutrientes.

Além disso, processos de tratamento físicos, químicos ou de reticulação podem ser utilizados mais facilmente na biomassa morta para melhorar a sua capacidade de sorção (GÖKSUNGUR *et al.*, 2003).

Tabela 2.6: Algumas espécies de macrófitas aquáticas utilizadas na remoção de metais pesados de efluentes

Tipos de Macrófitas	Metais	Referências
<i>Lemna gibba</i>	Pb <sup>2+</sup> , B, Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup>	Miranda e Ilangovan (1996); Marín e Oron (2007); Megateli <i>et al.</i> , (2009)
<i>Egeria densa</i>	Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup>	Pietrobelli (2007)
<i>Eichhornia crassipes</i>	Fe <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cr <sup>6+</sup> e Cd <sup>2+</sup>	Mishra e Tripathi (2008)
<i>Azolla filiculoides</i>	Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> e Zn <sup>2+</sup>	Rakhshae <i>et al.</i> (2005)
<i>Myriophyllum spicatum L.</i>	Co, Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> e Zn <sup>2+</sup>	Lesage <i>et al.</i> (2007)
<i>Borreria scabiosoides</i> Cham. & Schldl	Cr <sup>3+</sup>	Mangabeira <i>et al.</i> (2006)
<i>Lemna polyrrhiz</i>	Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup>	Sharma e Gaur (1995)

Maine *et al.* (2004), compararam o comportamento de duas espécies de macrófitas aquáticas flutuantes, *Salvinia herzogii* e *Pistia stratiotesna*, na remoção de Cr<sup>3+</sup> de solução aquosa em baixas concentrações. Os ensaios foram realizados com a biomassa viva

colocadas em um aquário e observou-se o comportamento das mesmas a concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$  na faixa de 1-6  $\text{mg.L}^{-1}$ . Os autores concluíram com o estudo que as duas espécies possuem boas capacidades de remoção de cromo, porém a espécie *S. herzogii* obteve melhor adaptação para níveis de  $\text{Cr}^{3+}$  acima de 2  $\text{mg.L}^{-1}$ . Observou-se um efeito tóxico em concentrações acima de 2  $\text{mg.L}^{-1}$  para a espécie *Pistia stratiotesna*, entretanto mesmo quando as plantas sofreram os efeitos da toxicidade, o que afetou o crescimento, estas continuaram a remover os íons metálicos da água.

Oporto *et al.* (2006), estudaram a remoção de cromo hexavalente utilizando a macrófita aquática *Lemna minor*. Foram avaliadas a influencia da concentração dos íons (0,5 e 2  $\text{mg.L}^{-1}$ ) e da temperatura (285 e 291 K) na remoção do íon metálico. Os resultados em batelada mostraram uma remoção de 0,29 e 0,82  $\text{mg.g}^{-1}$  para as concentrações de 0,5 e 2  $\text{mg.L}^{-1}$ , respectivamente, a temperatura de 285 K. Já para temperatura de 291 K a remoção foi de 0,59 e 1,02  $\text{mg.g}^{-1}$  para as concentrações de 0,5 e 2  $\text{mg.L}^{-1}$ , respectivamente.

Rabelo *et al.* (2010), avaliaram a eficiência e viabilidade da utilização de raízes de aguapés (*Eichornia crassipes*) como biosorventes na remoção de chumbo e cádmio. Os ensaios foram feitos em banho finito e obteve-se cerca de 72,8% de remoção de íons de chumbo e aproximadamente 51,6% na remoção de íons cádmio, em pH 5. A capacidade máxima de adsorção observada foi de 89,48  $\text{mg.g}^{-1}$  e 62,82  $\text{mg.g}^{-1}$  para chumbo e cádmio, respectivamente. Observou-se que o uso de raízes de aguapés permite uma elevada remoção dos íons metálicos estudados em um pequeno intervalo de tempo (inferior a 60 min).

### **2.3.2 *Lemna Minor***

A macrófita aquática flutuante *Lemna Minor* ou lentilha d'água, como é mais conhecida, é a espécie mais comum da família *Lemnaceae* (KUHN, 1969). As espécies desta família se caracterizam por apresentarem lâminas foliares com reduzida área e sistema radicular pouco desenvolvido (HENRY-SILVA, 2006).

A *Lemna minor* mostrada na Figura 2.5, vive na superfície de águas calmas, como rios, lagos, lagoas etc., suas raízes chegam a medir de 1 a 2 cm. Uma vez que as condições ambientais sejam favoráveis ao seu crescimento, este tipo de planta se propaga muito facilmente e pode dobrar de quantidade em apenas uma semana em condições ótimas de crescimento.

De acordo com Landolt (1986) esta macrófita tolera ampla faixa de pH e temperatura (6-33°C). Porém a faixa ótima de pH para que estas plantas se desenvolvam é de 4,5 à 7,5 e temperatura de 20-30 °C. Estas macrófitas são plantas cosmopolitas, ou seja, podem existir em diversos lugares, inclusive em ambientes urbanos.



Figura 2.5: Macrófita aquática *Lemna minor* (Fonte:ALLPOSTERS, 2011)

Alguns trabalhos mostram a capacidade de remoção de metais pesados pela *L. minor* conforme Tabela 2.7. Axtell *et al.*, (2003) estudaram a remoção de chumbo e níquel usando as macrófitas vivas *Microspora* e *Lemna minor*. A *Microspora* foi utilizada em processo em batelada e semi-batelada para remoção de chumbo. *L. minor* foi utilizada em um processo em batelada para avaliar sua capacidade na remoção de níquel e chumbo e observar a competitividade dos íons pelos sítios ativos da biomassa. Os resultados

mostraram que a *Microspora* foi capaz de remover nas primeiras 24 horas cerca de 89% de chumbo e continuou a remover lentamente até chegar a remoção de cerca de 97% após um período de 10 dias de contato biomassa/efluente.

Para o processo em semi-batelada a remoção ocorreu rapidamente e a *microspora* foi capaz de remover 95 % de chumbo em 24 horas. No geral, *L. minor* conseguiu remover cerca de 76% do chumbo e 82% do níquel no processo de adsorção multicomponente. Nenhum efeito sinérgico antagônico foi observado para os experimentos multicomponentes, em termos de remoção de metal. Esta ocorreu muito rapidamente para todos os casos, com aproximadamente 50-90% removidos nas primeiras 24 h.

Tabela 2.7 - Remoção de metais pesados utilizando *L. minor*

Biomassa	Metais	Aplicação	Referências
Morta	$Cd^{2+}$ , $Cu^{2+}$ e $Ni^{2+}$	Bioadsorção	Saygideger <i>et al.</i> , 2005
	$Cd^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ e $Pb^{2+}$		Miretzky <i>et al.</i> , 2006
	$Hg^{2+}$ , $Cr^{3+}$ , $Cr^{6+}$ e $Cu^{2+}$		Rakhshae <i>et al.</i> , 2009
Viva	$Cu^{2+}$	Biomonitoramento	Khellaf e Zerdaoui, 2010
	$Pb^{2+}$	Bioremediação	Hurd e Sternberg, 2008
	$Zn^{2+}$ e $Cu^{2+}$	Bioacumulação (AAC)*	Bassi e Sharma, 1993
	$Tl^{+}$		Kwan e Smith, 1991
	$Fe^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Cr^{6+}$ e $Pb^{2+}$		Miretzky <i>et al.</i> , 2004
	$Pb^{2+}$		Rahmani e Sternberg, 1999

\* Estudos geralmente feitos para aplicação em Áreas Alagadas Construídas.

Waahab *et al.* (1995), avaliaram o potencial de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  por *Lemma minor*. As macrófitas foram cultivadas em laboratório em sistema de fluxo contínuo com a quantidade de incidência de luz como fator limitante no crescimento das plantas. Foi observado que durante o crescimento as folhas de *L. minor* dobravam sua quantidade a cada 3 dias, depois do período de defasagem (de 2 a 5 dias), após início da incidência de luz. Elas foram expostas a um sistema de fluxo contínuo contendo soluções com nutrientes e concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  de 0,25 e 1  $\text{mg.g}^{-1}$  durante 10 dias. As plantas precisaram se adaptar por 8 dias antes de atingir a máxima remoção em estado estacionário. Uma vez alcançado este estado a taxa de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  foi de 75-100% e de 35-40% para o cobre. A remoção foi cerca de 2 a 3 vezes maior para o  $\text{Cr}^{3+}$  do que para o  $\text{Cu}^{2+}$ , e cerca de 3 vezes maior para a maior concentração dos metais. Os íons de  $\text{Cu}^{2+}$  a concentração de 1  $\text{mg.L}^{-1}$  apresentou toxicidade para a planta, resultando em mortalidade depois de 8 dias.

Shun-Xing *et al.* (2010), avaliaram a habilidade do pó da macrófita *L. minor* remover mercúrio inorgânico e orgânico (metil e etil mercúrio) de solução aquosa. Os experimentos mostraram que as condições ótimas de adsorção foram de pH 7 para o mercúrio inorgânico (MI) e para o etilmercúrio (MOE) e pH 9 para o metilmercúrio (MOM). O tempo de equilíbrio de adsorção foi de 10, 20 e 40 min para o (MI), (MOM) (MOE), respectivamente. Depois de 40 min de sorção do mercúrio inorgânico e orgânico pelo pó da biomassa, com concentrações iniciais inferiores a 12,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e 50,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente, as concentrações residuais de mercúrio atendiam os critérios de água potável (1,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e de descarga de águas residuárias (10,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Os autores também testaram a remoção de mercúrio de efluentes urbanos reais coletados em uma estação de tratamento (contendo concentrações de 7,7  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de MI, 5,3  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de MOM e 3,2  $\mu\text{g.L}^{-1}$  MOE) pelo pó da biomassa. Observaram que a concentração total de mercúrio presente na amostra real foi reduzido de 16,2  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para 1,2  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e a taxa de adsorção de mercúrio total na amostra foi de 92,6%. Já para amostra produzida no laboratório o teste de remoção foi feito com 45,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de mercúrio (incluindo 20,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de MI, 15,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de MOM, e 10,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$  MOE) que foi adicionado, juntamente com 50  $\mu\text{g.L}^{-1}$  dos íons comuns em efluentes ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e 5  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de metais pesados ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ). Observou-se que a concentração

final após o processo de adsorção foi de  $5,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  e a taxa de remoção do mercúrio total foi de 87,8%.

Não ficou claro no estudo, se a existência de outros íons de metais pesados e outros metais, tanto na amostra real quanto na produzida em laboratório, influenciou no processo de adsorção. É provável que a presença de outras substâncias na amostra real tenha influenciado no resultado. Os autores concluíram que *L. minor* é um potencial adsorvente de baixo custo, e os principais sítios de adsorção observados na biomassa foram os grupos C-O-P e fosfatos. A adsorção foi resultado de forte interação de quelação entre os grupos aminas e mercúrio na superfície celular da *L. minor*.

A maior parte dos trabalhos descritos na literatura utilizam a biomassa de *Lemna minor* viva e em sistemas de fitorremediação/bioacumulação. Até o momento poucos estudos foram realizados com a biomassa morta como material bioadsorvente na remoção de metais pesados. A desvantagem de utilizar a biomassa viva é que para cada íon dos metais pesados existentes, há uma concentração máxima limite em que este íon metálico se torna tóxico para plantas, restringindo o seu uso apenas até este limite. Esta concentração é geralmente muito baixa. Além disso, a biomassa morta pode passar por pré-tratamentos que melhorem sua capacidade de adsorção/dessorção tornando-a um potencial adsorvente para ser comercializado.

## **2.4 Grupos funcionais e adsorção química**

Segundo Sparks (1995) tanto forças físicas quanto químicas estão envolvidas na adsorção do soluto em soluções. As forças físicas incluem forças de Van der Waals e complexos eletrostáticos de esfera externa, como por exemplo, a troca iônica. Já as forças químicas resultam de interações de curto alcance que incluem complexação de esfera interna que envolve um mecanismo de troca de ligante, ligação covalente e ligação de hidrogênio.

A quimissorção envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente resultando em uma reação química. O vínculo

formado entre o adsorvato e o adsorvente é essencialmente uma ligação química e, portanto, muito mais forte do que a fisissorção (BANSAL E GOYAL, 2005).

Essas ligações químicas são geralmente covalentes e tendem a se acomodarem em sítios que oferecem o maior número possível de coordenação com o material. Uma molécula quimicamente adsorvida pode ser decomposta em virtude de forças de valência dos átomos da superfície e é a existência de fragmentos moleculares adsorvidos que responde, em parte, pelo efeito catalítico das superfícies sólidas (BARBOSA, 2009). A estas interações também pode ser dado o nome de adsorção específica.

Quando se trata de cátions metálicos como o  $\text{Cr}^{3+}$ , a adsorção específica se torna uma espécie de concorrência entre os cátions e íons  $\text{H}^+$  presentes na superfície da biomassa. Por serem cátions trivalentes e facilmente hidrolisáveis, os íons de  $\text{Cr}^{3+}$  possui uma alta afinidade pela superfície dos óxidos.

Esta afinidade pode ser atribuída a eletronegatividade, o que sugere o caráter covalente da ligação  $\text{Cr}^{3+}/\text{O}^{2-}$ . Este caráter define que a força da ligação entre a biomassa e o íon metálico é forte, ou seja, resulta em uma maior adsorção da espécie metálica. Porém isto implica que uma menor dessorção da mesma será observada.

As superfícies de materiais adsorventes possuem diferentes grupos funcionais constituídos de moléculas orgânicas e/ou inorgânicas. Estes grupos permitem a ligação de íons metálicos através de diferentes tipos de mecanismos. Um grupo funcional de superfície é uma unidade molecular quimicamente reativa vinculada à estrutura de um sólido em sua periferia de tal forma que os componentes reativos da unidade pode ser banhado por um fluido (SPOSITO, 1984).

## **2.5 Equilíbrio de adsorção**

A informação preliminar sobre o desempenho de qualquer sistema de sorção vem dos estudos de equilíbrio (Volesky, 2007). As isotermas de adsorção descrevem a relação de equilíbrio entre a concentração do sorbato na fase fluida e a concentração de sorbato

retido no material adsorvente a uma determinada temperatura. O comportamento de alguns tipos de isotermas de adsorção são apresentadas na Figura 2.6 e descritas por McCabe *et al* (2005) como a seguir:

(a) A *isoterma linear* ocorre quando a quantidade de adsorvato adsorvida é proporcional à concentração do adsorvato no seio fluido, a curva passa na origem do plano cartesiano.

(b) As *isotermas convexas*, ou *favoráveis*, possuem como característica adsorver altas quantidades de adsorvato mesmo quando em baixas concentrações de soluto.

(c) As *isotermas côncavas*, ou *não favoráveis*, apresentam uma baixa taxa de remoção de adsorvato mesmo quando em grandes concentrações no seio fluido. Estes tipos de isotermas são raras, porém vale a pena estudar para auxiliar na compreensão do processo de regeneração. Se a isoterma é favorável, a transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida possui características semelhantes às de adsorção com uma isoterma desfavorável.

(d) A outra forma conhecida de isoterma é a irreversível onde a quantidade de adsorvato adsorvida é independente da concentração de adsorvato no seio fluido em baixas concentrações de soluto.

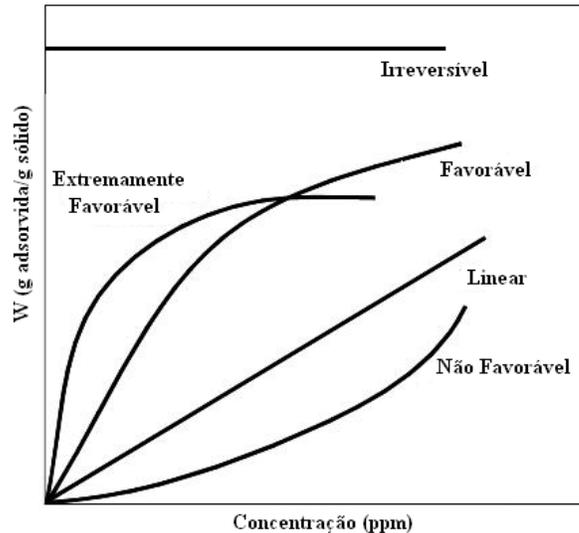


Figura 2.6 - Isotermas de adsorção. Fonte: adaptado de McCabe *et al.* (2005).

Entre os diversos modelos de isotermas de adsorção existentes na literatura, neste trabalho o modelo proposto por Langmuir, (1918) será utilizado para prever o comportamento dos dados experimentais.

### ***Modelo de Langmuir***

De acordo com Ruthven (1984) o modelo de isoterma de Langmuir é um dos mais simples e os pressupostos básicos sobre os quais o modelo é baseado são: (a) a superfície do sólido é uniforme e a adsorção ocorre nos seus sítios ativos, (b) cada sítio acomoda apenas uma molécula de adsorvato, (c) a adsorção ocorre em monocamada sendo a energia do material adsorvido equivalente em todos os sítios (d) a adsorção do adsorvato em um sítio não é influenciado pela adsorção nos sítios vizinhos, ou seja, a interação entre as moléculas presente nos sítios é desprezível. A equação 2.1 expressa a isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.1)$$

Em que,

$q_e$ : representa a capacidade de adsorção do leito expressa pela quantidade de material adsorvido por unidade de massa de adsorvente [ $\text{mg.g}^{-1}$ ];

$q_0$ : representa a concentração do adsorvato no adsorvente para uma cobertura total dos sítios disponíveis [ $\text{mg.g}^{-1}$ ];

$b$ : representa o coeficiente de adsorção de Langmuir, correspondendo a relação entre as taxas de adsorção e dessorção [ $\text{L.mg}^{-1}$ ];

$C_e$ : concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida [ $\text{mg.L}^{-1}$ ].

A característica essencial do modelo de isoterma de Langmuir pode ser expressa pela constante adimensional, no caso o parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ), dada pela Equação 2.2 definida como:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2.2)$$

Em que,

$C_0$ : é a concentração inicial [ $\text{mg.L}^{-1}$ ];

$b$ : é a constante de Langmuir [ $\text{L.mg}^{-1}$ ].

É possível concluir que se os dados de adsorção ajustam satisfatoriamente a equação de Langmuir isto indica um processo de adsorção, enquanto desvios no ajuste poderiam sugerir precipitação ou outros mecanismos (SPARKS, 1995).

## **2.6 Cinética de adsorção**

Após avaliação dos dados de equilíbrio fornecidos pelas isotermas, é necessário se conhecer a resistência à transferência de massa no adsorvente. O estudo da cinética de sorção, no tratamento de efluentes, é importante porque fornece informações valiosas sobre os caminhos e mecanismos de reações de sorção. Além disso, a cinética descreve a taxa de captação do soluto que por sua vez controla o tempo de residência da captação de sorbato na interface solução-sólido. Desta forma, para desenvolver uma cinética de sorção é necessário o conhecimento da lei da velocidade que descreve o sistema (HO e MCKAY, 1999).

A lei da taxa de reação é determinada através de testes experimentais e não pode ser inferida pela análise global da equação de reação química. A lei da taxa tem três exigências principais (SPARKS, 1986; HO e MCKAY, 1999):

- Um conhecimento de todos os detalhes moleculares da reação, incluindo a energia de reação e a estereoquímica.

- As distâncias interatômicas e os ângulos durante todo o curso da reação.
- As etapas individuais moleculares envolvidas no mecanismo.

Existem diversos modelos utilizados para explicar o mecanismo de adsorção das espécies metálicas no adsorvente. Com o intuito de avaliar o mecanismo de sorção, as constantes de taxa de sorção química e difusão intrapartícula para o sistema cromo/*lemna* os modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e o de difusão intrapartícula foram utilizados neste trabalho.

### ***Modelo de pseudo-primeira ordem***

Um dos primeiros modelos para descrever a cinética de adsorção em um sistema sólido-líquido foi o proposto por Lagergren em 1898. O modelo é bastante utilizado para determinar a taxa de sorção do soluto na solução e é representado pela equação 2.3.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2.3)$$

Em que,

$q_e$ : corresponde a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio [ $\text{mg.g}^{-1}$ ];

$q_t$ : corresponde a quantidade de adsorvato retido no tempo  $t$  [ $\text{mg.g}^{-1}$ ];

$k_1$ : corresponde a constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem [ $\text{min}^{-1}$ ].

### ***Modelo de pseudo-segunda ordem***

O modelo de pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1999) é descrito pela equação 2.4. Esta equação é baseada na capacidade de adsorção no equilíbrio (HO; McKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.4)$$

Em que,

$K_2$ : é a constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem [ $\text{g.mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ].

***Modelo de difusão intrapartícula***

O modelo de difusão intrapartícula pode ser dado pela Equação 2.5, onde a velocidade da difusão no interior da partícula é obtido a partir da linearização da curva  $q_t = f(t^{1/2})$ .

$$q_t = k_{in} t^{1/2} \quad (2.5)$$

Em que,

$K_{in}$ : é o coeficiente de transferência de massa que engloba difusão efetiva, dimensões e características físicas da partícula  $[(mg\ g^{-1}(\min^{1/2})^{-1}]$

Este modelo foi proposto por Weber e Morris (1962). Os gráficos obtidos pela equação 2.5 podem apresentar multi-linearidade indicando que dois ou mais estágios limitam o processo. O primeiro estágio é a adsorção na superfície externa ou adsorção instantânea. O segundo é o estágio de adsorção gradual, ou seja, a taxa de difusão da partícula no sólido é controlada, sendo esta uma etapa limitante. O terceiro é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão intra-partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do soluto na solução (WU *et al.*, 2001). No entanto, um alto valor do coeficiente de determinação,  $R^2$ , no ajuste do modelo aos dados experimentais pode justificar o mecanismo de adsorção.



## CAPÍTULO 3

Neste Capítulo são descritos os materiais e métodos experimentais utilizados no desenvolvimento do trabalho. Os ensaios experimentais de bioadsorção de cromo foram realizados com a macrófita aquática *Lemna minor* em banho finito. O estudo envolveu a especiação química, caracterização do bioadsorvente, a cinética e o equilíbrio do processo de bioadsorção.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1 Solução contendo cromo

A solução sintética contendo íons de cromo utilizado neste estudo, foi preparada através da dissolução do sal  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (marca Vetec) em água deionizada. As faixas de concentrações utilizadas foi de 1-200  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . O pH da solução foi ajustado para 4, utilizando ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$  (0,5 M), e hidróxido de sódio, NaOH (1 M).

#### 3.2 Especiação Química do cromo

A análise da especiação química de metais é uma atividade analítica que leva a compreensão do comportamento destes, quando em solução. Consiste na identificação dos tipos e das quantidades das espécies químicas existentes no meio aquoso que varia de acordo com o pH do meio.

Para prever o comportamento das espécies do cromo, assim como a dinâmica e potencial tóxico em ambientes aquáticos, através de simulações, modelos computacionais de especiação, como o Vminteq, Hydra/Medusa e outros, são empregados. Neste trabalho serão feitos estudos das diferentes espécies iônicas do  $\text{Cr}^{3+}$  presentes em solução de acordo com o pH do meio, utilizando o SOFTWARE Vminteq 3.0.

### 3.3 Determinação da concentração de $\text{Cr}^{3+}$

Para a análise da concentração de cromo  $\text{Cr}^{3+}$ , foi realizado primeiramente um ensaio para verificar a presença de  $\text{Cr}^{6+}$  na solução, visto que ao se considerar um efluente real, haverá a possibilidade da presença de íons de  $\text{Cr}^{6+}$  devido a substâncias que podem oxidar os íons de  $\text{Cr}^{3+}$ . O teste foi realizado através da complexação em meio ácido dos íons de cromo hexavalente pela solução de difenilcarbazida e acetona (WILLEMS *et al.*, 1977). Porém não houve a detecção da espécie de cromo hexavalente na solução. Desta forma, foi considerado que apenas íons de  $\text{Cr}^{3+}$  estavam presentes no efluente. As amostras contendo os íons metálicos foram analisadas por um Espectrofotômetro de Absorção Atômica – AA 100 – Perkin Elmer do Laboratório de Engenharia Ambiental – Unicamp.

### 3.4 Bioadsorvente

O bioadsorvente utilizado foi a macrófita aquática *Lemna minor*. O material mostrado na Figura 3.1 foi cultivado e coletado pelo CTA (Centro e Tecnologia em Aqüicultura e Meio Ambiente) do curso de Engenharia de Pesca da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste), Toledo/PR. A biomassa foi lavada e seca a temperatura de  $55^{\circ}\text{C}$  e após passou por um processo de tratamento alcalino, com NaOH (1 M), foi triturada e separada, utilizando peneiras do tipo Tyler, no diâmetro médio de 0,855 mm, para uso nos estudos de bioadsorção.



Figura 3.1: Amostras de *Lemna minor* no tanque de cultivo.

### **3.5 Caracterização da macrófita *Lemna minor***

#### **3.5.1 Identificação dos grupos funcionais**

As análises foram realizadas utilizando a técnica da espectroscopia na região do infravermelho (IR) por transformada de Fourier (FTIR) acoplada a um elemento de reflexão total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos na faixa de 4000-450  $\text{cm}^{-1}$  utilizando o instrumento FTIR da Nicolet Protegé 460, com acessório ATR de cristal de germânio.

Os espectros foram obtidos para a macrófita *in natura*, após pré-tratamento alcalino (NaOH 1M) e após saturação com cromo. As análises foram realizadas com o objetivo de se conhecer as características químicas da *L. minor*, ou seja, conhecer os grupos funcionais que estão presentes na macrófita e as mudanças ocorridas nestes grupos após tratamento alcalino e adsorção de cromo.

#### **3.5.2 Análise da morfologia de superfície**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para análise da superfície do material adsorvente. As amostras foram cobertas por evaporação com uma fina camada de ouro utilizando o sistema de metalização (*Suptter Coater* – Fabricante BAL/TEC – Modelo SCD 050), para observação no microscópio. Para a geração do fluxo de elétrons secundários necessários para a formação da imagem superficial foi utilizada uma tensão de 20 kV.

#### **3.5.3 Distribuição do íon $\text{Cr}^{3+}$ no bioadsorvente**

A técnica de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) acoplada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para fazer um mapeamento da distribuição do cromo no material adsorvente. Este mapeamento foi realizado utilizando microscópio eletrônico de varredura e o detector de raios-X acoplado ao software para tratamento dos dados. As imagens foram feitas utilizando detector de elétrons retroespalhados, para detectar contraste entre áreas com diferentes composições químicas. Esta técnica permitiu quantificar a concentração dos elementos que a compõe e verificar sua distribuição ao longo do material adsorvente.

### 3.6 Ensaios de Adsorção

#### 3.6.1 Ensaios de Equilíbrio

Os ensaios de equilíbrio foram efetuados considerando as isotermas de adsorção, variando a concentração do íon metálico. 100 mL da solução contendo  $\text{Cr}^{3+}$  foi colocada em contato com uma quantidade fixa de *Lemna minor* tratada (0,2 g), sob agitação constante em um shaker por 7 horas, tempo suficiente para o equilíbrio, à temperatura e concentração variando na faixa de 20-40 °C e 1-200  $\text{mg.L}^{-1}$ , respectivamente. A escolha do pH 4 da solução foi feita com base na especiação química realizada pelo Software Vminteq 3.0. O modelo de Isoterma de Langmuir dado pela Equação 2.1 foi utilizado para ajuste aos dados de equilíbrio.

A capacidade de adsorção do sistema de sorção cromo<sup>3+</sup>/*L. minor* foi calculada pela Equação 3.1.

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad (3.1)$$

Em que,

$q$ : é a capacidade de adsorção do íon metálico [ $\text{mg.g}^{-1}$ ];

$C_0$ : é a concentração inicial do íon metálico [ $\text{mg.L}^{-1}$ ];

$C_f$ : é a concentração final do íon metálico após o equilíbrio ter sido alcançado [ $\text{mg.L}^{-1}$ ];

$V$ : é o volume de solução [L];

$m$ : é a massa seca de *L. minor* [g].

#### 3.6.3 Ensaios Cinéticos

Com o intuito de avaliar a taxa de adsorção em função do tempo foram realizados ensaios cinéticos em banho finito. A solução contendo o íon metálico a uma concentração de 20  $\text{mg.L}^{-1}$  foi posta em contato com a *Lemna minor* tratada e ficou sob agitação constante com temperaturas variando na faixa de 25-40 °C. Em faixas de tempo pré-determinadas eram tiradas alíquotas para a análise da concentração de  $\text{Cr}^{3+}$ , de forma que até 8% do volume inicial da solução fosse retirado. A concentração foi medida no

equipamento de espectrofotometria como descrito no ítem 3.3. A definição do pH da solução foi feita com base na especiação química realizada pelo Software Vminteq 3.0. Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo difusão intra-partícula apresentados nas Equações 2.3, 2.4 e 2.5, respectivamente.

### **3.7 Ensaios de dessorção**

Após o processo de adsorção 1 g da biomassa foi colocada em contato por 5 horas com um volume fixo de 500 mL de solução eluente, com o intuito de avaliar a capacidade de recuperação do metal sem danificar a estrutura do adsorvente pelo eluente utilizado. Estes ensaios foram conduzidos utilizando NaCl (1 M), CaCl<sub>2</sub> (1 M) e CaCl<sub>2</sub> (0,5 M) pH corrigido para 3 com HCl (1 M) como eluentes, através de cinéticas de dessorção.

### **3.8 Eficiência de remoção do Cr<sup>3+</sup>**

A eficiência de remoção do cromo na solução foi determinada usando os dados obtidos nos ensaios, na condição de saturação, a partir da Equação 3.2:

$$\% \text{ de Remoção} = \frac{C_o - C_e}{C_o} * 100 \quad (3.2)$$

Em que,

C<sub>0</sub> é a concentração inicial e C<sub>e</sub> é a concentração de equilíbrio do metal na fase fluída.



## CAPÍTULO 4

### 4. Resultados e Discussão

#### 4.1 Especiação do cromo em solução aquosa

Leyva-Ramos *et al.*, (1995) mostraram que o pH é um dos principais parâmetros para compreensão do processo de adsorção. Este parâmetro é um fator determinante para saber quais das diferentes espécies químicas de  $\text{Cr}^{3+}$  estão presentes em solução e que podem ligar-se com os grupos funcionais presentes no adsorvente. Além disto, trabalhos como os de Nourbakhsh *et al.* (1994), Donmez *et al.* (1999), Yun *et al.* (2001) e Figueira *et al.* (1999), mostram que os grupos funcionais presentes na superfície das macrófitas também são diretamente dependentes do pH do meio.

Isto torna possível não apenas a diferenciação entre os estados de oxidação, mas também permite a análise dos tipos de ligações existentes entre os íons, suas formas (catiônica, neutra e aniônica), seu estado de protonação. Além disto permite observar se as espécies são monoméricas ou poliméricas e obter os vários graus de associações homogêneo e heterogêneo com componentes naturais.

O interesse particular na especiação do cromo se dá devido ao seu uso industrial em larga escala, sendo liberado indiscriminadamente em corpos receptores, e também por ser um resíduo com alto teor de toxicidade a depender do seu estado de oxidação.

Devido à complexidade dos cálculos que envolvem a dinâmica dos elementos em solução foram criados programas computacionais para estimativa das suas espécies químicas (ARENHARDT *et al.*, 2011). A distribuição das espécies de cromo em diferentes valores de pH em solução aquosa é mostrada no diagrama de especiação da Figura 4.1 e foi gerado através do Software Vminteq 3.0, utilizando as concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$  de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $357 \text{ mg.L}^{-1}$  de nitrato. Considerando o sal utilizado nos experimentos,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ .

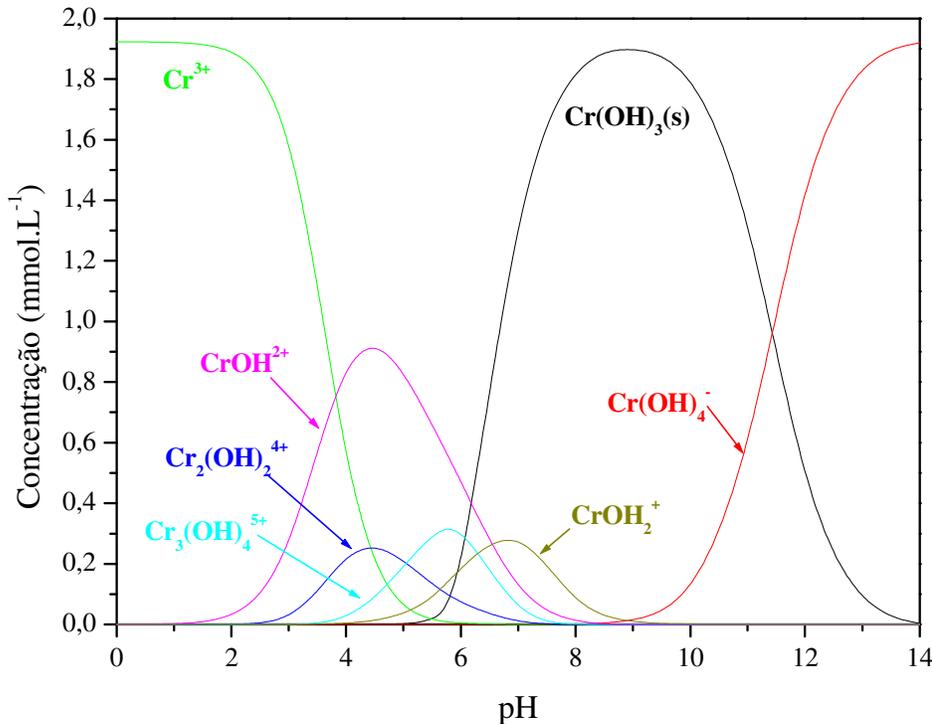


Figura 4.1 - Especiação dos íons de Cr<sup>3+</sup> em solução aquosa calculada com o Software VMINTEQ 3.0.

De acordo com a Figura 4.1 diagrama, as espécies predominantes em pH abaixo de 2 é Cr<sup>3+</sup>. Valores de pH entre 5,5 e 11,5 a espécie predominante é Cr(OH)<sub>3</sub>(s). Em pH 3 as espécies existentes são Cr<sup>3+</sup> (84,60%), Cr(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup> (2,21%), CrOH<sup>2+</sup> (13,16%). Com o aumento do pH para 4 há o aparecimento da espécie Cr<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>5+</sup> (3,37%), juntamente com as espécies já existentes, Cr<sup>3+</sup> (27,52%), Cr(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup> (23,88%), CrOH<sup>2+</sup> (45,04%).

Pode-se observar através da Figura 4.1 que a partir de pH 4,6 o cromo começa a precipitar na forma de cristais de Cr(OH)<sub>3</sub> (0,01%), acompanhados ainda da presença das espécies Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> (0,78%), Cr<sup>3+</sup> (7,36%), Cr<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>5+</sup> (16,27%), Cr(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup> (27,18%), CrOH<sup>2+</sup> (48,40%).

Para pH abaixo de 4 garante-se que a maior parte dos íons estejam na forma trivalente (Cr<sup>3+</sup>) ou no produto de primeira hidrólise (CrOH<sup>2+</sup>) da espécie trivalente que é altamente adsorvido (LEYVA-RAMOS *et al.*, 1995). Este estudo permitiu que este trabalho

fosse realizado em pH 4, para evitar as interferências da precipitação, bem como garantir que o cromo presente em solução esteja, em sua maioria, nas formas  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{CrOH}^{2+}$ .

## **4.2 Identificação dos grupos funcionais**

A Espectroscopia na Região do Infravermelho (região IV) é uma técnica que vem sendo utilizada na caracterização de macrófitas aquáticas (GARDEA-TORRESDEY et al., 1998; SAYGIDEGGER et al., 2005; FOUREST e VOLESKY, 1996).

Esta técnica permite conhecer os grupos funcionais presentes no material e observar as mudanças nestes grupos que são atribuídas a tratamentos e a processos de adsorção de íons metálicos. Através deste tipo de informação é possível propor os tipos de mecanismos de remoção que estão ocorrendo na bioadsorção de íons metálicos.

A biomassa viva ou morta pode conter diversos grupos funcionais em sua parede celular, onde complexos de coordenação e/ou troca iônica podem ser formados com os íons metálicos. Os grupos funcionais presentes na parede celular que tem capacidade de fazer ligações com os íons de metais são os grupos carboxílicos, fosfatos, amido, tiol e hidróxidos (GARDEA-TORRESDEY et al., 1998, ARICA et al., 2004).

A Figura 4.2 mostra os espectros de FTIR da macrófita aquática *Lemna minor in natura*, após adsorção dos íons de cromo e tratada com NaOH, Figura 4.2 (a), (b) e (c), respectivamente. Pode ser observado que a biomassa possui diferentes grupos funcionais, tais como grupos carboxílicos, fosfato, amida e hidróxidos, e alguns destes grupos funcionais são modificados com o tratamento alcalino. Esse pré-tratamento pode causar a degradação de componentes celulares, como as células da parede da biomassa, proteínas e componentes orgânicos complexos (SAYGIDEGGER et al., 2005).

### **4.2.1 Identificação dos grupos funcionais da *L. minor in natura***

Na Figura 4.2 (a) podem ser observadas, para a *L. minor in natura*, as bandas de absorção  $3438\text{ cm}^{-1}$  e  $1260\text{-}1031\text{ cm}^{-1}$ ,  $1740\text{ cm}^{-1}$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$  atribuídas aos grupos funcionais como descritos a seguir. Também foram observadas bandas abaixo de  $800\text{ cm}^{-1}$  que correspondem aos grupos funcionais fosfatos e sulfúricos.

- 3438  $\text{cm}^{-1}$  e 1260-1031  $\text{cm}^{-1}$  atribuída aos grupos alcoóis e carboxílicos;
- 1740  $\text{cm}^{-1}$  atribuída aos grupos esterres (COO);
- 1550  $\text{cm}^{-1}$  bandas de sobreposição de aminas (N-H), amida (N-C=O) e carboxilatos.

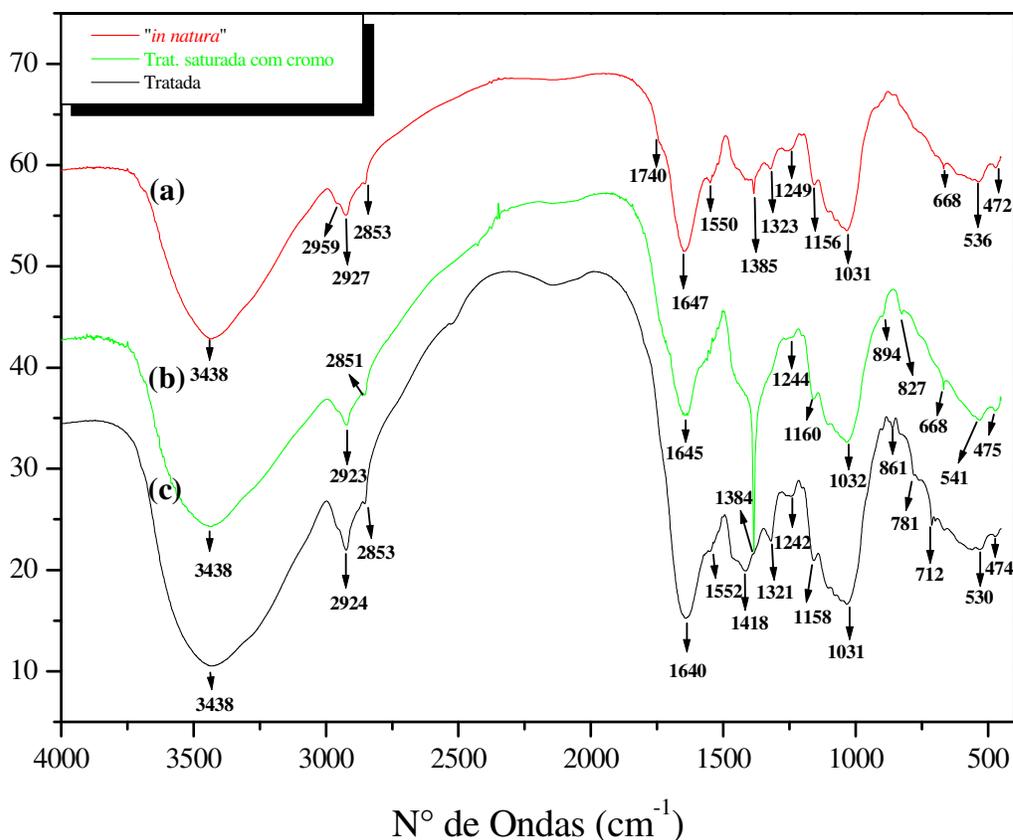


Figura 4.2 - Espectro de FTIR da *L. minor* (a) *in natura*, (b) saturada com cromo e (c) pré-tratada.

#### 4.2.2 Grupos funcionais após tratamento alcalino e saturação com cromo

As mudanças nos grupos funcionais da macrófita *in natura*, pré-tratada com NaOH e após saturação com cromo são dadas na Tabela 4.1. O pico em 3438  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a vibração de estiramento O-H dos compostos poliméricos atribuída aos grupos álcoois (OH) e carboxílicos e foi observada tanto na macrófita tratada como após adsorção com íons de

romo. As bandas 2924-2851  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à vibração assimétrica e simétrica do metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), respectivamente.

As bandas entre 1740-1725  $\text{cm}^{-1}$  que é a vibração de estiramento dos grupos COO, esta presente apenas na macrófita *in natura*. As bandas 1550-1384  $\text{cm}^{-1}$  é a vibração de estiramento de C-N resultado da deformação N-H, atribuída ao grupo amida, resultante da ligação peptídica das proteínas.

Tabela 4.1: Comparação das bandas de FTIR para *L. minor in natura*, pré-tratada e saturada com cromo, na região 4400-450  $\text{cm}^{-1}$  do espectro.

Grupos funcionais	Tratamento		
	<i>In natura</i> ( $\text{cm}^{-1}$ )	Pré-tratamento alcalino ( $\text{cm}^{-1}$ )	Saturada com cromo ( $\text{cm}^{-1}$ )
O-H	3438	3438	3438
Vibração $\text{CH}_2$	2927	2924	2923
	2853	2853	2851
Estiramento COO	1740	-	-
Amida primária	1647	1640	1645
Amida secundária	1550	1552	-
	1385	1418	1384
Estiramento C-O	1323	1321	-
	1249	1242	1244
Vibração C-O-C, C-O-P	1156	1158	1160
Si-H	-	861	-
Halogênios e compostos aromáticos	-	781	-
	668	712	668
	536	530	541
	472	474	475

A banda  $1418\text{ cm}^{-1}$  representa o grupo O-H dos fenóis e a vibração de estiramento C=O dos carboxilatos. A presença dos grupos carboxilatos pode ser atribuída ao tratamento alcalino sofrido pela *L. minor* que converte os grupos carboxílicos (-COOH) da pectina em grupos carboxilatos (-COO<sup>-</sup>). Estes grupos mudam diretamente a capacidade de adsorção da biomassa (RAKSHAE *et al.*, 2009; ARICA *et al.*, 2004; SAYGIDEGER *et al.*, 2005).

As Figuras 4.2. (b) e (c) mostra que a banda  $1418\text{ cm}^{-1}$  referente aos grupos carboxilatos desloca para  $1384\text{ cm}^{-1}$  depois da adsorção dos íons  $\text{Cr}^{3+}$ . Os carboxilatos atraem metais carregados positivamente, tais como  $\text{Mg}^{2+}$ , ocorrendo a ligação. Isto pode indicar que o mecanismo de troca iônica pode estar ocorrendo na remoção de  $\text{Cr}^{3+}$ . Este mecanismo envolve uma interação eletrostática entre íons de cargas positivas presentes na parede celular da biomassa e cátions de íons metálicos (Sâg *et al.*, 1995; Gardea-Torresdey *et al.*, 1998; Rakhshae *et al.*, 2009).

As bandas  $1321$  e  $1242\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento C-O do ácido carboxílico. Estas bandas sofrem alteração com o processo de adsorção. A banda  $1321\text{ cm}^{-1}$  da macrófita tratada não é observada depois da adsorção do cromo, já a referente a  $1242\text{ cm}^{-1}$  é deslocada para  $1244\text{ cm}^{-1}$ . Estes deslocamentos podem ser atribuídos a troca iônica entre os íons de cromo pelos íons de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , presentes na *Lemna minor* e também observado pelas análises de EDX - Espectroscopia de por Dispersão de Raio-X.

Os espectros apresentados na Figura 4.2 apresentam bandas menores que  $800\text{ cm}^{-1}$  que correspondem aos grupos haletos (F, Cl, Br, I) e compostos aromáticos. Os cloretos ácidos (C-Cl) possuem estiramento entre  $785\text{-}540\text{ cm}^{-1}$ . Analisando a Figura 4.2 (c) observa-se o aparecimento da banda  $781\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao grupo C-Cl. Com a adsorção dos íons de cromo (Figura 4.2 (b)), esta banda não é observada, sugerindo que este grupo também participa do processo de adsorção dos íons metálicos.

#### **4.4 Morfologia da superfície das macrófita e mapeamento da distribuição de Cr<sup>3+</sup> - MEV/EDX**

A Figura 4.3 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a energia dispersiva de raio-X (EDX), nas quais permitem identificar a presença dos principais elementos e as modificações ocorridas na superfície da biomassa.

Pode-ser observar que os elementos mais representativos são os metais alcalinos terrosos e os íons de Cr<sup>3+</sup> adsorvidos. As imagens obtidas por MEV do bioadsorvente *in natura* mostrou uma superfície rugosa e a presença de microestruturas como ilustrado na Figura 4.3 (a). Esta rugosidade pode ser atribuída a deposição de cálcio e outros cristais, conforme Figura 4.3 (b) e torna-se menos obvia depois da modificação alcalina como mostra a Figura 4.3 (c). Onde a superfície da biomassa tratada contém menos microestruturas e se tornou mais suave. Além disso, alguns íons metálicos tais como magnésio e alumínio presentes na biomassa tratada foram removidos durante o processo de bioadsorção como mostra a análise de EDX (Figura 4.3 (f)).

Uma superfície menos rugosa foi observada depois da adsorção do Cr<sup>3+</sup> conforme observado na Figura 4.3 (c). Isto pode ter ocorrido devido a diferença na esfera de coordenação dos íons metálicos, no caso, o íon Cr<sup>3+</sup> possui um raio iônico menor e isso oferece uma menor esfera de coordenação do que Ca<sup>2+</sup> ou Mg<sup>2+</sup>. Isto significa que estes íons presente na biomassa envolve uma maior quantidade de grupos -OH e -COO- do que de Cr<sup>3+</sup>. Como resultado a cadeia polimérica se torna mais suavizada na matriz de ligação com o íons de Cr<sup>3+</sup>, contribuindo para modificação da morfologia da superfície.

A Figura 4.4 mostra o mapeamento dos íons de Cr<sup>3+</sup> na superfície da *Lemna minor*. Foi observado depósitos de íons de cromo em toda a superfície da biomassa, o que implica que a bioadsorção do metal foi claramente homogênea como observado na Figura 4.4 (b).

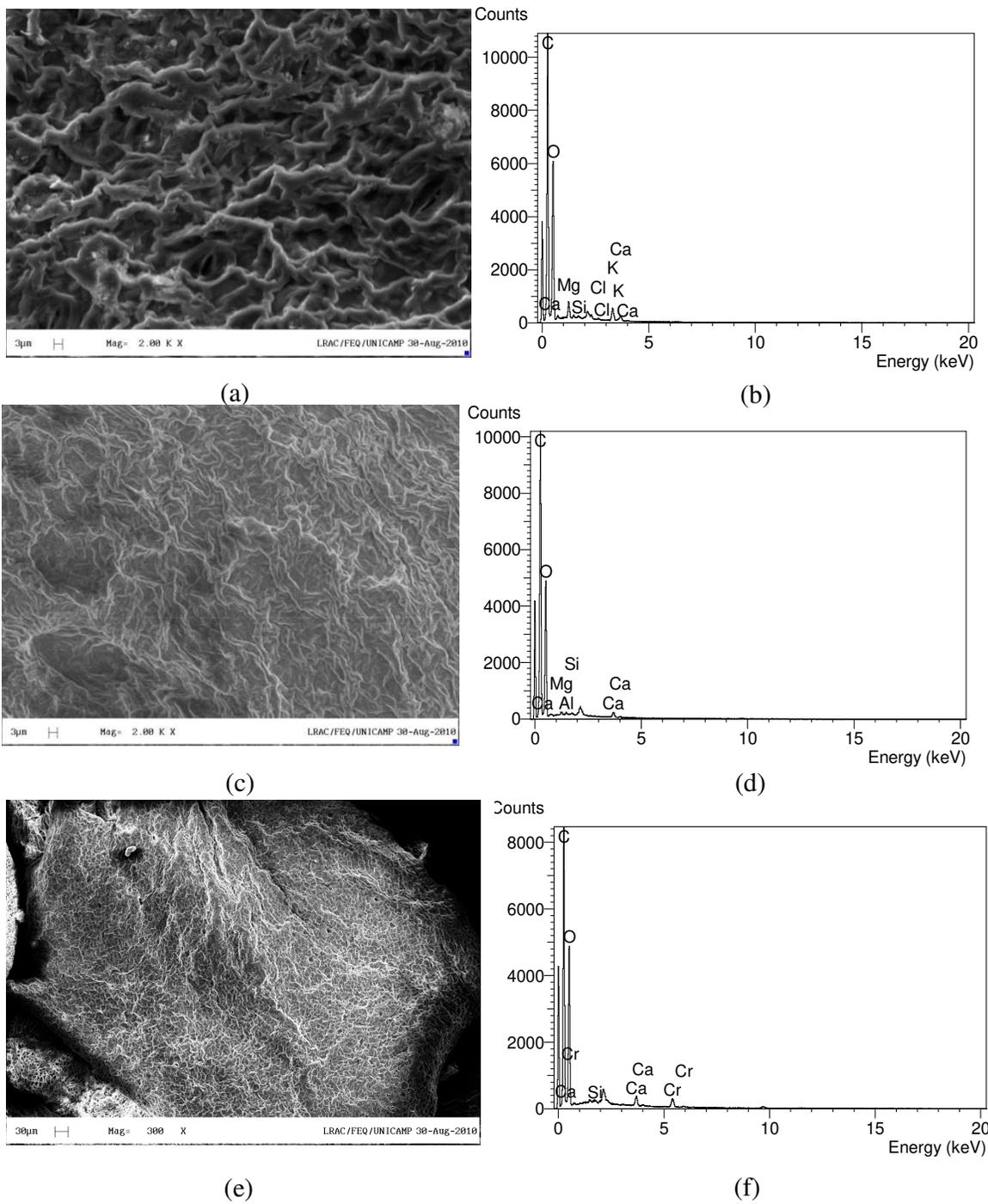


Figura 4.3 – Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura e EDX (a) e (b) *L. minor in natura*, (c) e (d) pré-tratada e (e) e (f) saturada com cromo.

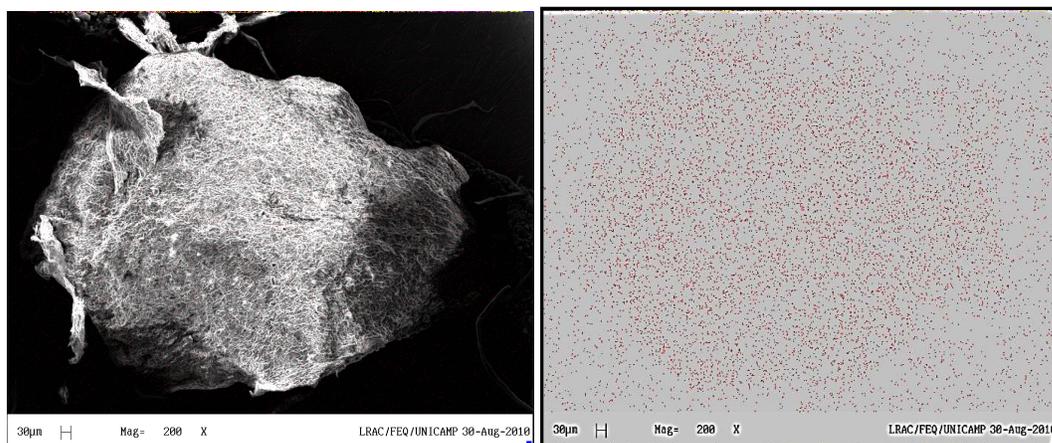


Figura 4.4 – Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (a) e Mapeamento EDX (b) da *L. minor* saturada com cromo.

#### 4.5 Análise estatística do sistema de adsorção em batelada.

Todos os ensaios de adsorção foram feitos em duplicata, com isto foi possível avaliar sua reprodutibilidade. A Tabela 4.2 mostra os resultados dos desvios médio e padrão obtidos por análise estatística e as Figuras 4.4 (a-d) mostram as curvas cinéticas dos ensaios. Pode-se verificar o desvio médio referente aos pontos médios encontrados entre as duas curvas. Os resultados mostraram desvios aceitáveis garantindo a reprodutibilidade dos ensaios e conseqüentemente uma confiabilidade nos resultados obtidos.

Tabela 4.2: Desvios Médio e Padrão do processo de adsorção utilizando *L. minor* para cada temperatura

Temperatura (°C)	Desvio Médio ( $\pm$ )	Desvio Padrão
25	0,3144	0,4446
30	0,3050	0,4313
35	0,0976	0,1381
40	0,1438	0,2033

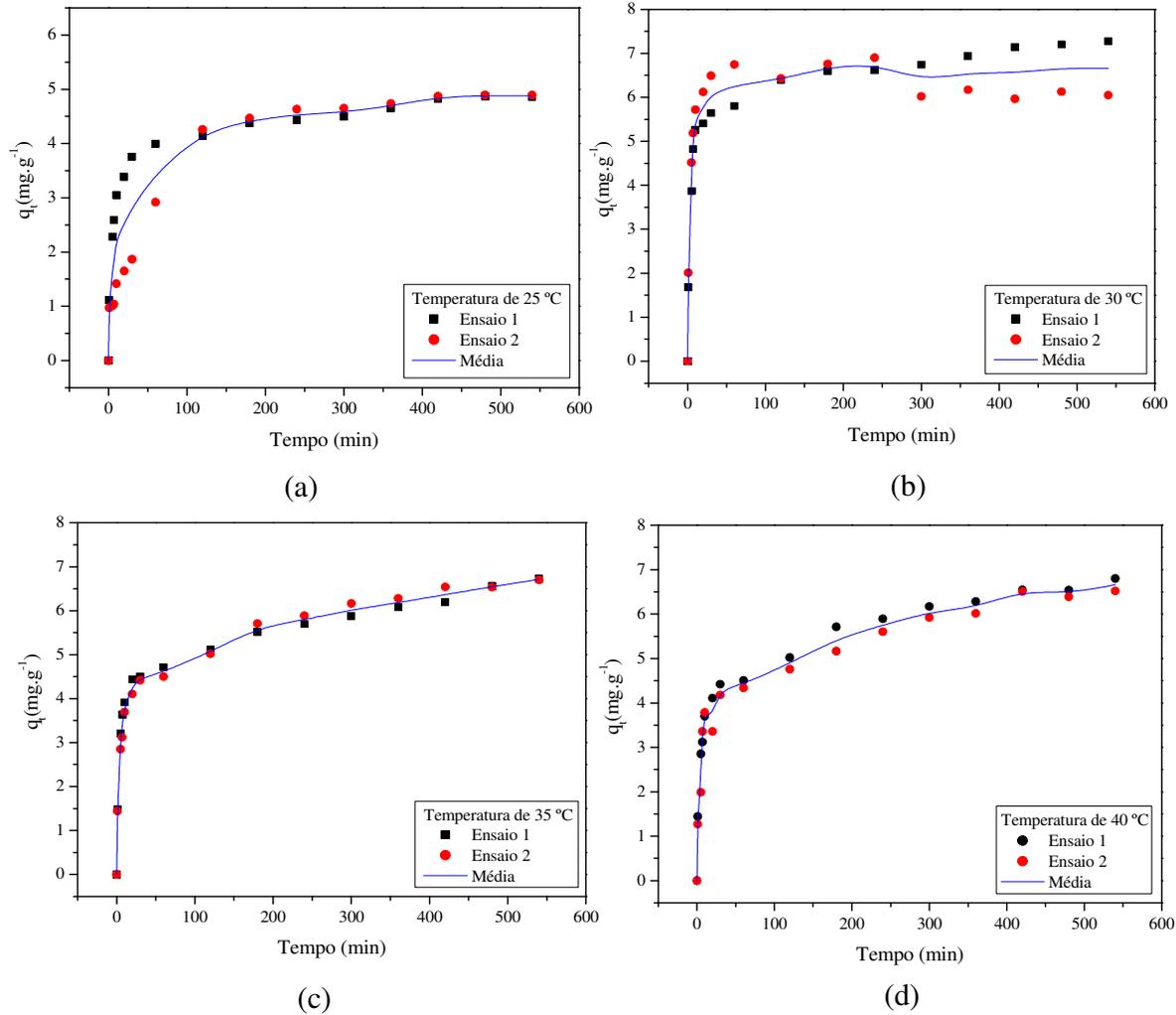


Figura 4.4: Pontos médios utilizados para o estudo de adsorção em todas as temperaturas.

#### 4.6 Estudo de Equilíbrio em *Lemna minor*

Os dados experimentais de equilíbrio, obtidos a partir da adsorção de íons de  $\text{Cr}^{3+}$  em *Lemna minor* tratada com NaOH, bem como o ajuste e os parâmetros do modelo da isoterma de Langmuir são mostrados na Tabela 4.3 e nas Figuras 4.5 (a-f), respectivamente. Para obtenção dos dados experimentais foram definidas as temperaturas para avaliação do comportamento do equilíbrio na adsorção do  $\text{Cr}^{3+}$ .

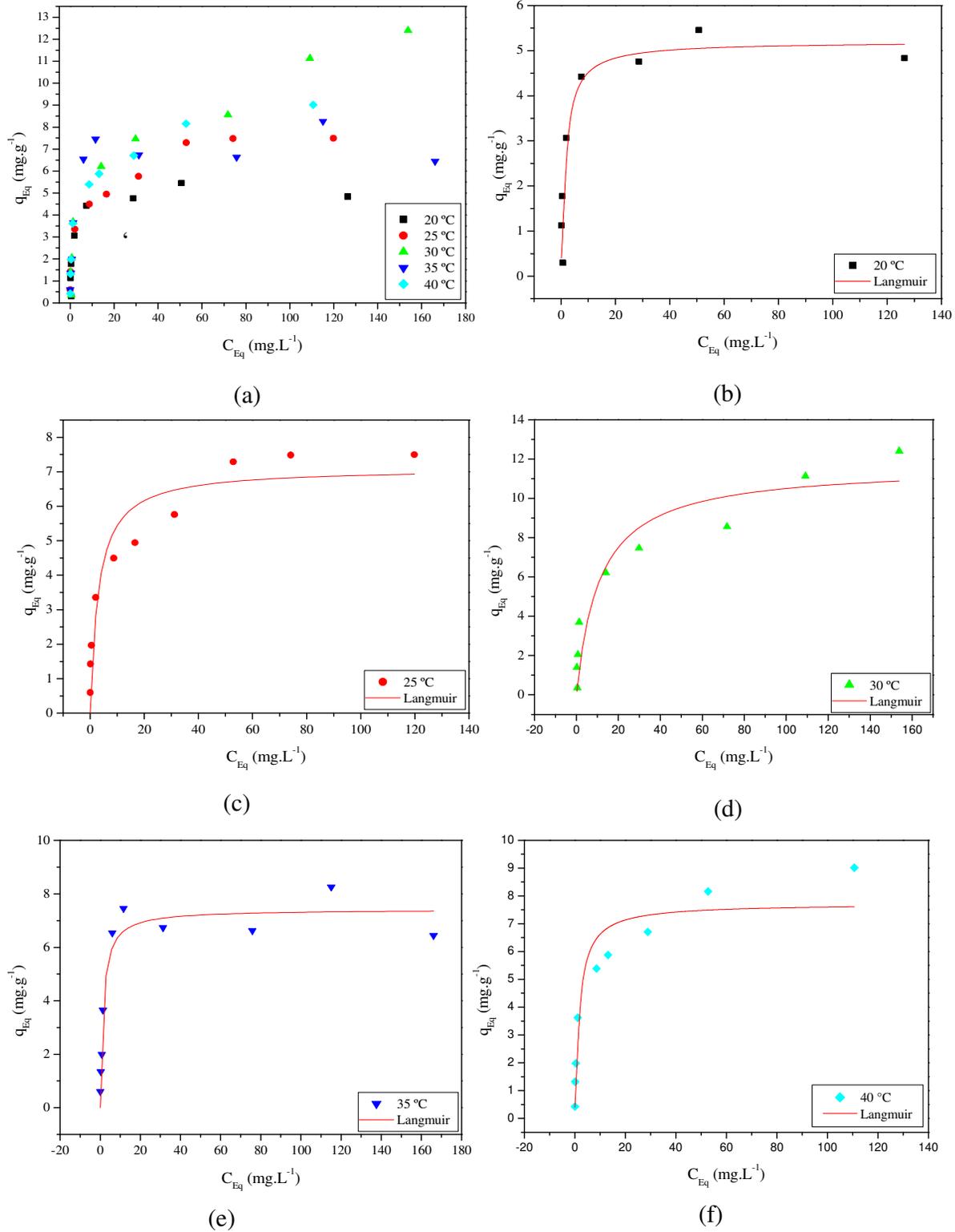


Figura 4.5 – Curvas das isotermas de adsorção para todas as temperaturas (a) e Modelo de Langmuir ajustado as isotermas para as temperaturas de : 20 °C (b), 25 °C (c), 30 °C (d), 35 °C (e) e 40 °C (f) em banho finito.

Tabela 4.3 - Parâmetros dos modelos de equilíbrio utilizados na adsorção de Cr<sup>3+</sup>.

Metal	Temperatura (°C)	Isoterma de Langmuir			
		q <sub>L</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	b (L.mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>
Cr <sup>3+</sup>	20	5,20	0,6687	0,9051	0,0109
	25	7,11	0,3276	0,8922	0,0221
	30	11,66	0,0903	0,8955	0,0581
	35	7,42	0,6999	0,9408	0,0079
	40	7,73	0,6049	0,9225	0,0127

Embora o modelo de Langmuir não tenha mostrado um bom ajuste aos dados experimentais, ainda é possível acompanhar adequadamente o comportamento do equilíbrio na maioria das condições do processo deste estudo. A capacidade máxima de adsorção de Cr<sup>3+</sup> nas condições estudadas foi de 11,66 mg.g<sup>-1</sup> para temperatura de 30 °C (Figura 4.5 (d)). O tipo de isoterma de Langmuir sugere uma homogeneidade na superfície do adsorvente, o que pode se confirmado no mapeamento por EDX apresentado na Figura 4.3 (e).

Para prever o modelo de isoterma de Langmuir pode-se utilizar o fator adimensional de separação R<sub>L</sub> calculado a partir da Equação 2.2 (HALL *et al.*, 1966). O fator R<sub>L</sub> indica a forma da isoterma como descrito na Tabela 4.4. Os valores de R<sub>L</sub> calculado para todas as temperaturas, mostrado na Tabela 4.3 indicam adsorção do tipo favorável.

Tabela 4.4 - Fator R<sub>L</sub> e os tipos de isotermas

Valores de R <sub>L</sub>	Tipos de isoterma
R <sub>L</sub> > 1	Não Favorável
R <sub>L</sub> = 1	Linear
0 < R <sub>L</sub> < 1	Favorável
R <sub>L</sub> = 0	Irreversível

Fonte: Malkoc *et al.*, 2006

No modelo de Langmuir um alto valor da constante de afinidade, *b*, é desejável. Este parâmetro representa a interação entre adsorvato/adsorvente, ou seja, uma elevada

afinidade entre os íons metálicos e a biomassa. É interessante observar que apesar do modelo de Langmuir ter dado a maior capacidade de adsorção à temperatura de 30 °C, a constante de afinidade ( $b = 0,0903$ ) possui o menor valor obtido.

Isto significa que a interação adsorvato/adsorvente varia de acordo com a temperatura, ou seja, o aumento ou diminuição desta pode inibir alguns grupos participantes do processo ou até mesmo fazer com que estes grupos participem mais do processo de adsorção. (LYUBCHIK *et al.*, 2004)

Na Figura 4.5 (a) é possível observar que ao aumentar a temperatura do sistema há um aumento na capacidade de adsorção. Nota-se que este aumento na capacidade máxima de adsorção que para temperatura de 20 °C é de 5,20 mg.g<sup>-1</sup>, cresce cerca de 49% quando a temperatura do sistema passa para 40 °C, com capacidade máxima de 7,73 mg.g<sup>-1</sup>. Isto indica que a adsorção de cromo pela biomassa demonstra um comportamento típico de adsorção endotérmica.

O desempenho de outros materiais bioadsorventes na remoção de cromo presente em solução aquosa tem sido estudado. Elangovan *et al.* (2008), estudaram a bioadsorção de Cr<sup>6+</sup> e Cr<sup>3+</sup> em flor da palmeira (*Borassus aethiopum*). A capacidade máxima de adsorção foi de 5,995 mg.g<sup>-1</sup> e  $b$  foi 0,229 L.mg<sup>-1</sup> para o adsorvente bruto e para o adsorvente lavado com ácido q<sub>máx</sub> foi igual a 1.408 mg.g<sup>-1</sup> e  $b$  igual a 0.148 L.mg<sup>-1</sup>.

Ahalya *et al.*, (2005), estudaram a capacidade da casca de grão de bico (*Cicer arietinum*) remover Cr<sup>6+</sup> de solução aquosa. O valor da constante de afinidade,  $b$ , correspondente foi de 0,09 L.mg<sup>-1</sup> e a capacidade máxima de adsorção foi de 91,64 mg.g<sup>-1</sup>. Apesar de uma alta capacidade de adsorção, a constante de afinidade,  $b$ , é baixa, o que significa uma baixa interação entre metal e o bioadsorvente. Comparando com este trabalho, os valores do coeficiente  $b$  forneceu um bom resultado de capacidade máxima de adsorção.

Bernardo *et al.*, (2009), estudaram a adsorção de Cr<sup>3+</sup> em resíduos agro-industriais, tais como, palha de sorgo (PS), palha de aveia (PA) e bagaço de agave (BA). Os experimentos foram realizados em pH 4, e a temperaturas de 25 e 35 °C. A capacidade

máxima de adsorção foi de 6,96, 12,97 e 11,44 mg.g<sup>-1</sup> para PS, PA e BA, respectivamente a temperatura 25 °C.

Os autores observaram também que ao aumentar a temperatura do sistema para os três materiais adsorventes, PS, PA e BA, de 25 °C para 35 °C a capacidade de adsorção aumentava para 11,73, 18,95 e 18,81 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente, em pH 4, indicando a natureza endotérmica do processo de adsorção, como observado também neste trabalho.

O aumento da temperatura no processo provoca um aumento na energia das moléculas e elas adquirem maior mobilidade facilitando a difusão na biomassa. Além disso, essa condição pode ativar sítios de adsorção com participação de grupos contendo oxigênio que estão presentes na superfície da biomassa, fazendo com que haja diferentes reações químicas simultâneas aumentando, desta forma, o tempo para o processo alcançar o equilíbrio (LYUBCHIK *et al.*, 2004).

Embora seja complicado fazer uma comparação direta entre os diferentes bioadsorventes, devido a natureza físico-química de cada material, verifica-se que a macrófita aquática *Lemna minor* apresenta bom potencial para ser utilizada em processos de adsorção de íons de cromo.

#### **4.7 Estudo Cinético de adsorção de Cr<sup>3+</sup> em *Lemna minor***

O comportamento cinético foi obtido a partir de ensaios de adsorção de Cr<sup>3+</sup> em *L. minor*, em uma concentração inicial de 20 mg.L<sup>-1</sup> pH 4 e temperaturas de 25, 30, 35 e 40 °C (Figura 4.6 (a)). Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, como descritos pelas Equações 2.1, 2.3 e 2.4, respectivamente, foram utilizados para ajuste aos dados experimentais da cinética de bioadsorção. As Figuras 4.6 (b- f) e Tabela 4.5 mostram as curvas ajustadas por estes modelos aos dados experimentais e os parâmetros do modelo.

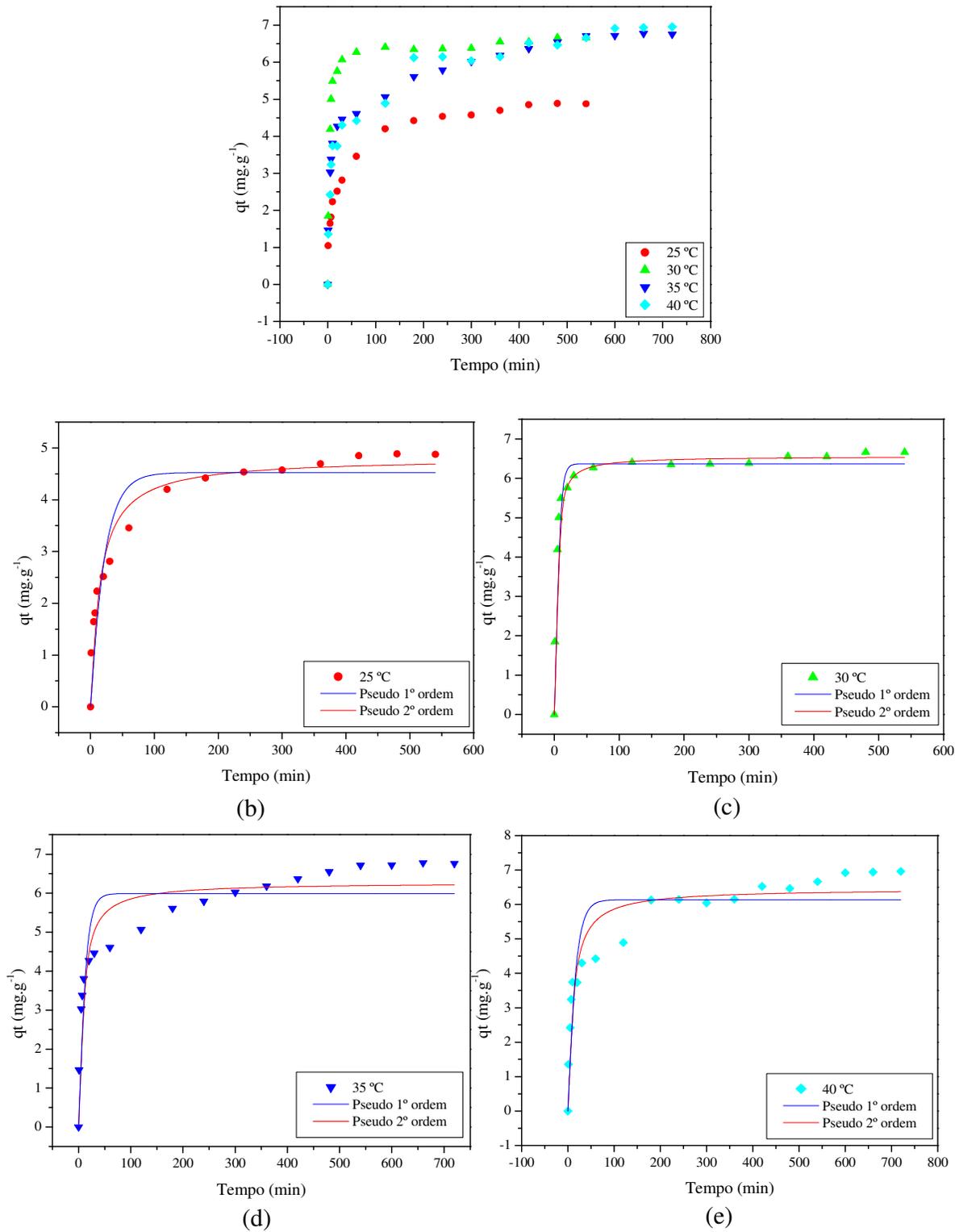


Figura 4.6 - Curvas das cinéticas de adsorção para todas as temperaturas estudadas (a) e Modelos de pseudo-primeira e segunda ordem ajustado as cinéticas para as temperaturas de: (b) 25 °C, (c) 30 °C, (d) 35 °C e (e) 40 °C em banho finito.

Pode-se observar nas Figuras 4.6 (b-e) que dos modelos avaliados, o ajuste de pseudo-segunda ordem foi levemente superior para as todas as temperaturas estudadas, alcançando  $R^2$  igual a 0,996 e  $q^*$  6,560  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para temperatura de 30 °C (Figuras 4.6 (d)), o que está mais próximo ao alcançado no equilíbrio (6,667  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) a esta mesma temperatura, comparando ao modelo de pseudo-primeira ordem cujo valores de  $R^2$  e  $q^*$  para temperatura de 30 °C foram de 0,982 e 6,366  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente.

Tabela 4.5 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem e de difusão intrapartícula para a adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$

Temperatura (°C)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
	$q^*$	$k_1$	$R^2$	$q^*$	$k_2$	$R^2$
25	4,525	0,048	0,911	4,811	0,070	0,962
30	6,366	0,221	0,982	6,560	0,406	0,996
35	5,990	0,098	0,858	6,274	0,139	0,930
40	6,136	0,070	0,853	6,460	0,099	0,927

Temperatura (°C)	Difusão intrapartícula		
	$k_{in}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ )	$c$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$
25	0,1492	2,1512	0,9034
30	0,0379	5,8242	0,6399
35	0,1326	3,6869	0,9923
40	0,1504	3,4071	0,9118

Segundo a Tabela 4.5, esta melhor concordância com o modelo de pseudo-segunda ordem pode significar que existe uma etapa limitante que pode ser decorrente de uma quimissorção envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato. Isto é, a quimissorção pode ser a etapa controladora do mecanismo.

O modelo de difusão intrapartícula vem sendo utilizado para identificar quais etapas ocorrem durante o processo de adsorção conforme Fungaro e Izidoro (2008), Bhatnagar *et*

al. (2010), Cortes (2010). Ao elaborar o gráfico  $q_t$  versus  $t^{0.5}$  observa-se o surgimento de múltiplas regiões lineares, Figuras 4.7 (a- e), que representa as várias etapas do processo.

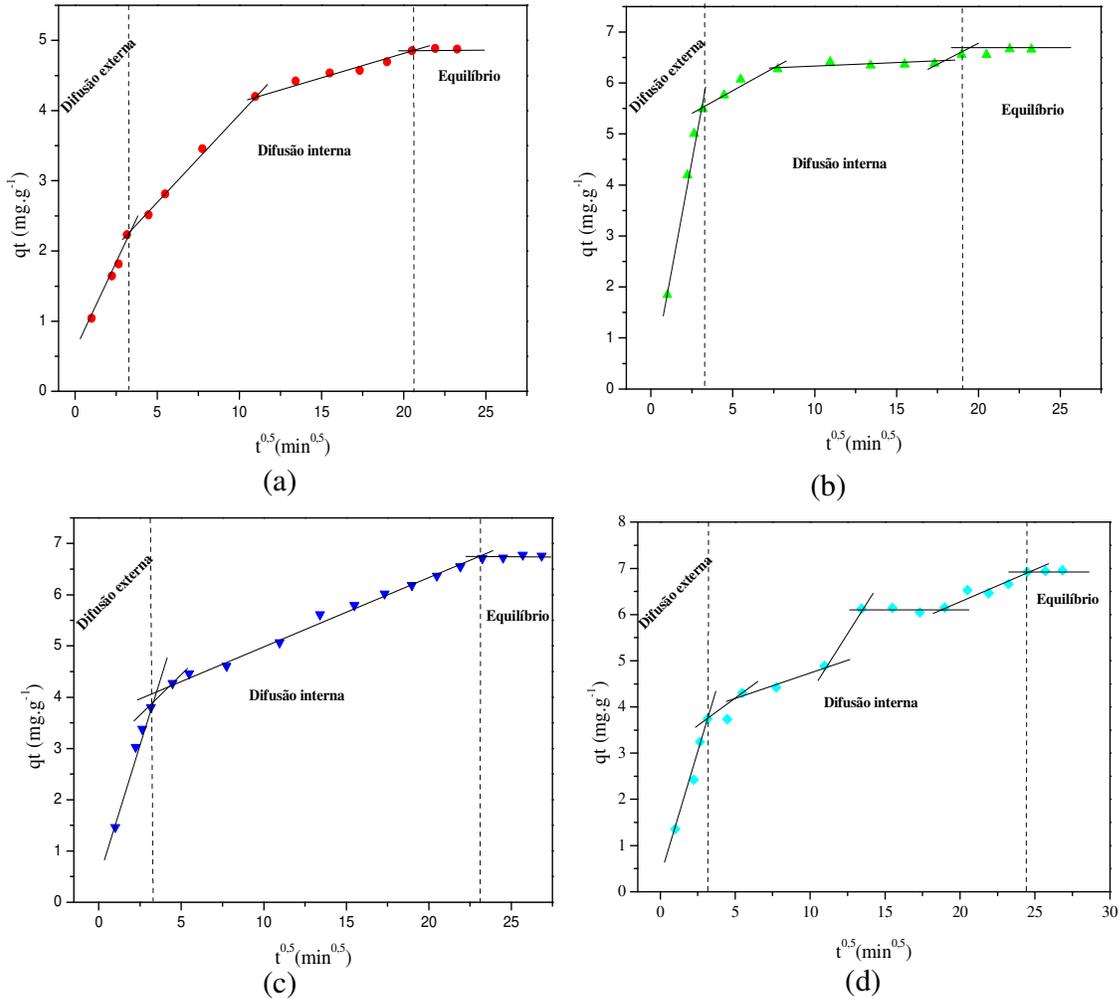


Figura 4.7 - Difusão intrapartícula para o processo de adsorção de cromo em *Lemna minor* em temperaturas de: (a), 25 °C (b), 30 °C (c), 35 °C (d) e 40 °C em banho finito.

Caso a difusão intrapartícula esteja envolvida os gráficos resultam em uma relação linear e a reta referente à porção externa passa pela origem. Porém como observado na Figura 4.7, no primeiro estágio as retas não passam pela origem em nenhum dos casos, o processo de difusão intrapartícula não controla todo o processo de adsorção, o que pode indicar outros mecanismos complexos podem estar ocorrendo simultaneamente.

No segundo estágio (Figura 4.7 (a-d)) a adsorção ocorre gradualmente, verificando-se uma multi-linearidade. Neste caso a energia vai depender do processo de ligação que pode ser física ou química. Para o cálculo de  $k_{in}$ , coeficiente de difusão intrapartícula, foi considerado apenas o segundo estágio, no intervalo de 20 a 300 min para a temperatura de 30 °C (Figuras 4.7 (a,c)), 20 a 360 min para a temperatura de 25 °C (Figura 4.7 (b)), 20 a 480 min para a temperatura de 35 °C (Figura 4.7 (d)), e 20 a 540 min para a temperatura de 40 °C (Figura 4.7 (e)).

Os altos valores de  $R^2$  para as temperaturas de 25, 35 e 40 °C (0,903, 0,992 e 0,912, respectivamente), indicam que a difusão intrapartícula pode ser uma etapa determinante no segundo estágio do processo de adsorção. Para a temperatura de 30 °C o valor de  $R^2$  foi inferior como mostrado na Tabela 4.5.

O terceiro, ou estágio final de equilíbrio, onde a difusão intrapartícula começa a diminuir, é alcançado no tempo mínimo de 360 min para a temperatura de 30 °C e 540 min para 40 °C. Quanto mais alta a temperatura maior o tempo necessário para atingir o equilíbrio. A taxa de remoção pode ser limitada pelo tamanho da molécula do adsorvato, pela concentração do adsorvato e sua afinidade com a difusão, pelo coeficiente de adsorção dos íons metálicos na fase principal e através da distribuição de tamanho dos poros do adsorvente (CHEUNG *et al.*, 2007). Como a difusão intrapartícula não controla todo o processo de adsorção pode-se afirmar que outros mecanismos estão participando do processo de bioadsorção com *Lemna minor* tratada.

#### **4.8 Percentual de remoção de $Cr^{3+}$ em *Lemna minor***

Com os dados obtidos nos ensaios de adsorção foram determinados, pela Equação 3.1, as eficiências de remoção dos íons de  $Cr^{3+}$  na condição de saturação, cujos resultados estão apresentados na Figura 4.8. Verificou-se que o aumento da temperatura aumentou a eficiência de remoção dos íons metálicos até um valor limite à temperatura de 30 °C quando a taxa percentual de remoção tornou-se praticamente constante. Deste resultado pode-se observar que para um processo de tratamento de efluentes contaminados por  $Cr^{3+}$ , utilizando *Lemna minor*

pode-se alcançar eficiência de cerca de 70%, sem que haja necessidade de energia para a elevação da temperatura do processo. Isto torna a aplicação desta biomassa vantajosa.

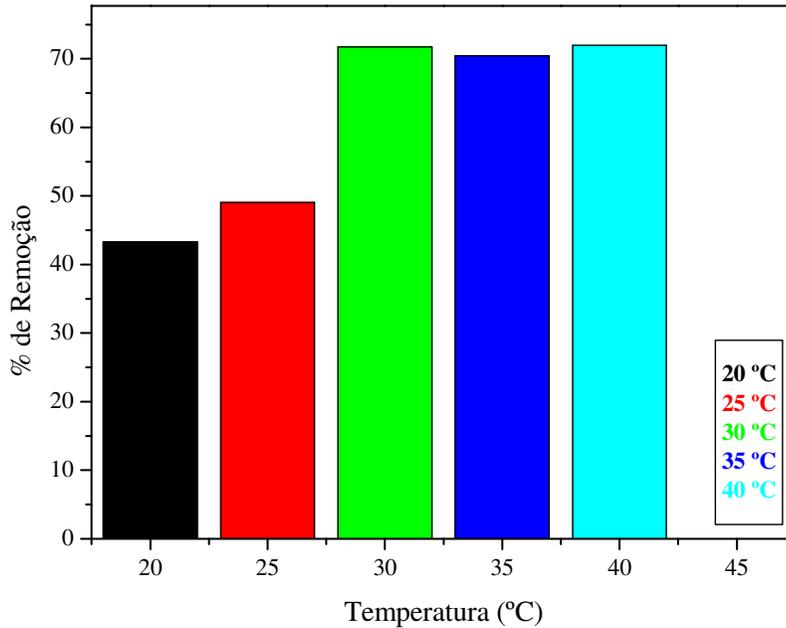


Figura 4.8 – Percentual de remoção dos íons de cromo em *Lemna minor*

#### **4.9 Estudo de dessorção dos íons de $\text{Cr}^{3+}$ retidos em *Lemna minor***

Para a avaliação da viabilidade de regeneração da biomassa previamente saturada com  $\text{Cr}^{3+}$ , as amostras foram postas em contato com 100 mL de solução eluente. Os experimentos foram realizados em banho finito como descrito no Capítulo 3, utilizando três diferentes tipos de eluentes (CaCl pH 3, NaCl e CaCl). Os resultados dos ensaios são mostrados na Figura 4.9 e nas Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8.

O desempenho de dessorção foi expresso em percentual de recuperação dos íons metálicos presentes em solução depois do contato com o eluente. A utilização dos eluentes CaCl pH 3, NaCl e CaCl resultou em uma recuperação de íons de  $\text{Cr}^{3+}$  limitada. A quantidade máxima dessorvida após 5 horas de contato adsorvente/eluente foi de apenas 4,8, 6,49 e 8,96 % para CaCl pH 3, CaCl e NaCl, respectivamente, como mostra a Figura 4.9.

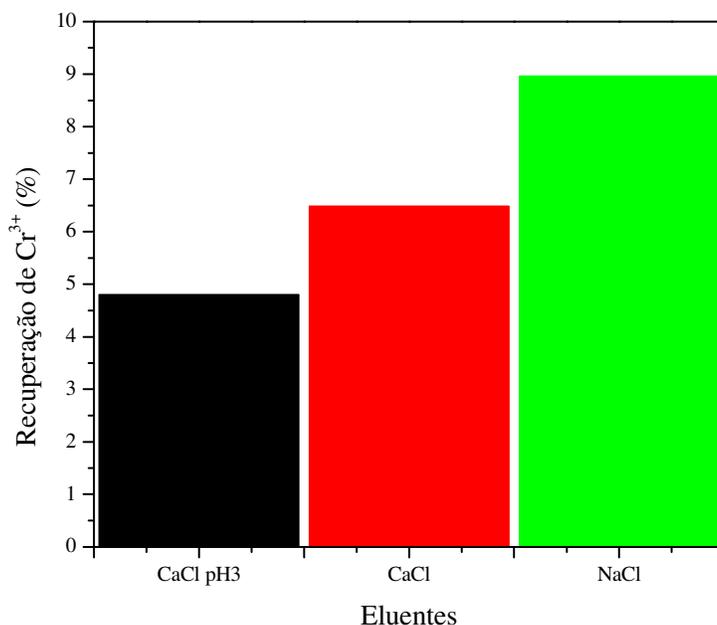


Figura 4.9 - Recuperação dos íons de Cr<sup>3+</sup> para os eluentes estudados

Tabela 4.6 - Resultados experimentais das concentrações de Cr<sup>3+</sup> obtidos no processo de adsorção/dessorção utilizando CaCl como eluente

Tempo (min)	q <sub>ads</sub> (mg/g)	% de remoção	q <sub>des</sub> (mg/g)	% de recuperação
1	2,695	11,30	0,31	11,50
5	4,485	18,81	0,4415	9,84
7	5,065	21,24	0,4435	8,76
10	5,55	23,27	0,4455	8,03
20	6,505	27,27	0,448	6,89
30	6,85	28,72	0,4505	6,58
60	7,005	29,37	0,4495	6,42
120	6,975	29,24	0,453	6,49
180	7,015	29,41	0,455	6,49
240	7,01	29,39	0,451	6,44
300	6,98	29,26	0,453	6,49

Tabela 4.7 - Resultados experimentais das concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$  obtidos no processo de adsorção/dessorção utilizando  $\text{CaCl}$  pH3 como eluente

Tempo (min)	$q_{\text{ads}}$ (mg/g)	% de remoção	$q_{\text{des}}$ (mg/g)	% de recuperação
1	2,90	11,76	0,25	8,67
5	5,05	20,47	0,36	7,07
7	5,71	23,16	0,39	6,74
10	6,71	27,20	0,41	6,11
20	7,65	31,01	0,41	5,31
30	8,09	32,82	0,41	5,11
60	9,15	37,10	0,42	4,60
120	9,22	37,38	0,41	4,44
180	8,56	34,73	0,41	4,83
240	8,59	34,83	0,42	4,85
300	8,65	35,07	0,42	4,80

Tabela 4.8 - Resultados experimentais das concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$  obtidos no processo de adsorção/dessorção utilizando  $\text{NaCl}$  como eluente

Tempo (min)	$q_{\text{ads}}$ (mg/g)	% de remoção	$q_{\text{des}}$ (mg/g)	% de recuperação
1	2,89	12,36	0,38	13,03
5	3,25	13,89	0,53	16,18
7	4,64	19,84	0,59	12,81
10	4,79	20,46	0,63	13,08
20	6,05	25,87	0,64	10,61
30	5,06	21,63	0,66	12,95
60	6,66	28,49	0,65	9,82
120	6,77	28,94	0,66	9,71
180	6,86	29,31	0,66	9,64
240	6,87	29,35	0,66	9,60
300	7,40	31,62	0,66	8,96

Pode-se atribuir a baixa porcentagem de remoção dos íons de  $\text{Cr}^{3+}$  pelos eluentes estudados, ao fato dos cátions estarem formando ligações covalentes com os grupos funcionais presentes na superfície do material. Isto pode indicar que o principal mecanismo de remoção de íons de  $\text{Cr}^{3+}$  é a quimissorção para as condições estudadas. Contudo, cabe ainda uma avaliação mais rigorosa de outros eluentes, considerando a seletividade frente a outros íons mais competitivos.

Após o desenvolvimento experimental verificou-se na literatura, sobre a possibilidade de utilização da macrófita saturada, tendo se destacado o trabalho realizado por Faria e Espíndola (2005), que conseguiram desenvolver tijolos com resistência à compressão superior a 2MPa, utilizando uma mistura de solo argiloso e 30% da biomassa de *Echornia crassipes*. Com isso sugere-se a aplicação do material deste estudo na produção de adobe, que é um tijolo artesanal de terra seco através da exposição ao sol.

## CAPÍTULO 5

### 5. Conclusões

Este trabalho contribui com informações relativas a um novo material, a macrófita *Lemna minor*, que apresenta potencial de utilização para descontaminação de efluentes, não apenas da indústria de curtumes, mas resíduos líquidos em geral, contendo íons  $\text{Cr}^{3+}$ . Pelos resultados obtidos é possível concluir que:

Os grupos funcionais oxigenados, principalmente os carboxílicos e carboxilatos, atuaram diretamente no processo de adsorção, além da participação dos grupos Cl-C.

A presença de microestruturas na superfície da macrófita *in natura*, pode ser atribuída, principalmente, a deposição de cristais de cálcio. Estas microestruturas tornaram-se suavizadas depois da modificação alcalina e da sorção do  $\text{Cr}^{3+}$ .

A análise estatística mostrou desvio médio de no máximo 0,3144 e mínimo de 0,0976 indicando a reprodutibilidade dos ensaios para toda faixa de temperatura estudada.

A capacidade máxima de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  pela macrófita aquática *Lemna minor* foi de 11,66  $\text{mg.g}^{-1}$  para a temperatura de 30 °C . O modelo de isoterma de Langmuir não apresentou ajuste satisfatório com  $R^2$  máximo de 0,94079 na temperatura de 35 °C e mínimo de 0,89215 à temperatura de 25 °C . Isto pode indicar que adsorção não está ocorrendo em monocamada.

O estudo cinético mostrou um ajuste aos dados experimentais levemente superior do modelo de pseudo-segunda ordem, alcançando  $q^*$  de 6,560  $\text{mg.g}^{-1}$  e  $R^2$  de 0,996 para a temperatura de 30°C. Os resultados mostraram também que a difusão intra-partícula não controla todo o processo de bioadsorção, sendo determinante apenas no segundo estágio do processo.

O percentual máximo de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  obtido pela macrófita foi de cerca de 70% para temperaturas maiores que 25°C. Na faixa de temperatura de 30 °C a 40 °C o percentual de remoção manteve-se praticamente constante.

Com os estudos de dessorção foi possível observar que os eluentes utilizados não foram efetivos na remoção do  $\text{Cr}^{3+}$ . Isto pode ter ocorrido devido ao caráter covalente das ligações formadas entre o íon metálico e os grupos funcionais presentes na *L. minor*. Desta forma, pode-se concluir que no processo de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  pela macrófita aquática *Lemna minor* pode estar havendo uma quimissorção da espécie metálica.

É importante ressaltar que o processo em si, mostrou-se viável na remoção do íon  $\text{Cr}^{3+}$ . Porém, para a construção de um sistema em escala industrial é necessário observar aspectos como a destinação da biomassa após saturação com o metal pesado, devido a impossibilidade de eluição do íon metálico, justamente pelo processo ser governado por forças químicas.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

A partir da avaliação do desenvolvimento deste trabalho é possível apresentar as seguintes sugestões para a continuidade desta linha de pesquisa:

- Avaliar o tratamento deste tipo de efluente utilizando outras macrófitas aquáticas;
- Estudar a adsorção de metais avaliando outras variáveis envolvidas no processo como pH da solução, concentração dos íons metálicos, etc;
- Avaliar o tratamento de efluentes contaminados por vários metais, ou seja em sistemas multicomponentes, pelo processo de adsorção, com o objetivo de identificar a seletividade do processo;
- Estudar a adsorção utilizando sistemas de colunas de leito poroso;
- Fazer um estudo de possíveis tratamentos com substâncias que melhorem a capacidade de adsorção da macrófitas e permitam a recuperação dos íons metálicos;
- Realizar estudo com um efluente real de curtume, verificando os possíveis interferentes no processo de adsorção, em batelada.
- Estudar a viabilidade da macrófitas saturada com cromo na produção de adobe.

## CAPÍTULO 6

### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHALYA, N.; KANAMADI, R.D.; RAMACHANDRA, T.V. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*). *Electronic Journal of Biotechnology*. v. 8, n. 3, p. 258-264, 2005.
2. ALANIS, J. C. *Estudo do reaproveitamento do Cromo (III) em indústrias de curtimento de couro*. 1999. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1999.
3. ALCÂNTARA, M. A. K. 1999. *Eluviação de Crômio (III) de resíduo de curtume em colunas de dois latossolos com diferentes texturas*. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1999.
4. ALDOR, I.; FOUREST E.; VOLESKY, B. Desorption of Cadmium from Algal Biosorbent. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. v. 73, n. 7, 516-522, 1995
5. ALLPOSTERS, Disponível em: [http://www.allposters.com/-sp/Duckweed-Lemna-Minor-Posters\\_i4015911\\_.htm](http://www.allposters.com/-sp/Duckweed-Lemna-Minor-Posters_i4015911_.htm). Acessado em 10 de janeiro de 2011.
6. ANWAR, J.; SHAFIQUE, M. U.; SALMAN, M.; ZAMAN, W.-UZ; ASIF, I. Removal of chromium (III) and zinc(II) by using pods of *Pisum sativum* (Garden peas). *Journal of Scientific Research*. v. 38, n. 2, p. 15-21, 2008.

7. AQUIM, P. M.; GUTERRES, M.; TESSARO, I. Análise dos efluentes gerados nos processos de ribeira e curtimento da indústria de couro. *XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. Anais. Curitiba, 2004.
8. ARAÚJO, M. M.; TEIXEIRA, J. A. Trivalent Chromium Sorption on Alginate Beads. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 40, n. 1, p. 63-74, 1997.
9. ARENHARDT M. H.; SANTOS. M. A. S.; SANTOS, D. R.; TIECHER, T.; CELLA, C.; GONZATOO, R. Especificação química do enxofre na solução do solo utilizando os softwares PREEQCI e Visual Minteq. Disponível em: [http://portal.ufsm.br/jai/anais/trabalhos/trabalho\\_1041238154.htm](http://portal.ufsm.br/jai/anais/trabalhos/trabalho_1041238154.htm). Acessado em 21 de janeiro de 2011.
10. ARFAOUI, S.; SRASRA, E.; FRINI- SRASRA, N. Application of clays to treatment of tannery sewages. *Desalination*, v. 185, n. 1-3, p. 419-426, 2005.
11. ARICA, M. Y.; BAYRAMOĞLU, G.; YILMAZ, M.; BEKTAŞ, S., GENÇ, Ö. Biosorption of  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , and  $Zn^{2+}$  by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funaliatrogii*. *Journal of Hazardous Materials B109*. v. 109, n.1-3, p. 191–199, 2004.
12. AXTELL, N. R.; STERNBERG, S. P. K.; CLAUSSEN, K. Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*. *Bioresource Technology*. v. 89, n. 1, p. 41-48, 2003.
13. BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO SOCIAL - BNDES. Informe setorial (OUTUBRO, 2007 - n.º 3). Área Industrial. Disponível em: [http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/setorial/informe-03AI.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/setorial/informe-03AI.pdf). Acesso em: 15 de fevereiro de 2011.
14. BANSAL R.C ; GOYAL, M. *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis Group, Boca Raton. 2005.
15. BARBOSA, M. N. *Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizado com di-isopropilamina no processo de adsorção do dióxido de carbono*. 2009. 104 f.

- Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra. Natal, Rio Grande do Norte 2009.
16. BAYER, V. *Estudo da extração de cromo hexavalente, pela técnica de membranas líquidas surfatantes, visando o tratamento de efluentes líquidos de curtumes*. 2005. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia da UFMG, Universidade Estadual de Minas Gerais, São Paulo, 2005.
17. BASSI, R.; SHARMA, S. S. Changes in proline content accompanying the uptake of zinc and copper by *Lemna minor*. *Annals of Botany*. v. 72, n. 2, p. 151-154, 1993.
18. BENDEZÚ, S.; OYAGUE, J.; ROMERO, A.; GARCÍA, R.; MUÑOZ, Y.; ESCALÓN, N. Chromium adsorption from tannery effluents by activated carbons prepared from coconut shells by chemical activation with KOH and ZnCl<sub>2</sub>. *Journal of the Chilean Chemical Society*. v. 50, n. 4, p. 677-684, 2005.
19. BERNARDO, G. R. R.; RENE, R. M. J.; CATALINA, A. T. M. Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: chemical characterization, sorption–desorption studies, and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*. v. 170, n 2-3, p. 845-854, 2009.
20. BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A. K.; SILLANPÄÄ, M. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. *Journal Biochemical Engineering*, v. 48, n. 2, p. 181–186, 2010.
21. BONIARDI, N.; ROTA, R.; NANO, G. Effect of dissolved metals on the organic load removal efficiency of *Lemna gibba*. *Water Research*. v.33, n.2, p.530-538, 1999.
22. BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo: CETESB. 1993. cap. 11: Curtumes. p. 233-278.
23. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. *Resolução CONAMA n° 357*, de 17 de março de 2005.
24. CANO-RODRÍGUEZ, I.; PÉREZ-GARCÍA, J. A.; GUTIÉRREZ-VALTIERRA, M.; GARDEA-TORRESDY, J. L. Remoción y recuperacion de cromo (III) de soluciones

- acuosas por biomassa de sorgo. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. México. v. 1, n. 3, p. 97-103, 2002.
25. CHEUNG, W. H.; SZETO, Y. S.; MCKAY, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource Technology*. v.98, n.15, p.2897-2904, 2007.
26. CLASS, I.C.; MAIA, R.M. *Manual básico de resíduos industriais de curtume*. Centro Tecnológico do Couro - SENAI. Ed. SENAI/FIERGS/CNPq : Estância Velha, 1994. 664 p. Porto Alegre: Senai-RS, 1994. 664p.
27. CORTES, G. K. R. Síntese e caracterização de híbridos à base de alginato de sódio e escamas de peixe para uso na remoção de espécies poluentes. 2010. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2010.
28. COSSICH, E. S; TAVARES, C. R. G.; RAVAGNANI, T. M. K.. Biosorption of chromium(III) by *Sargassum sp.* biomass. *Electronic Journal of Biotechnology*. v. 5, n. 2, p. 133-140, 2002.
29. CRUZ, C. C. V.; DA COSTA, ANTONIO C.; HENRIQUES, C. A.; LUNA, A. S. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum sp.* biomass. *Bioresource Technology*. v. 91, n. 3, p. 249-257, 2004.
30. DHIR, B.; R. KUMAR. Adsorption of heavy metals by *Salvinia* biomass and agricultural residues. *International Journal of Environmental Research*. v.4, n.3, p.427-432, 2010.
31. DHUNGAN, T. P.; YADAV, P. N. Determination of chromium in tannery effluent and study of adsorption of Cr(VI) on sawdust and charcoal from sugarcane bagasses. *Journal of Nepal Chemical Society*. v.23, p.93-101, 2009.

32. DÖNMEZ, G. Ç.; AKSU, Z.; ÖZTÜRK, A.; KUTSAL, T. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process Biochemistry*, v.34, n.9, p.885-892. 1999.
33. ELANGO VAN, R.; PHILIP, L.; CHANDRARAJ, K. Biosorption of hexavalent and trivalent chromium by palm flower (*Borassus aethiopum*). *Chemical Engineering Journal*. v.141, n.1-3, p.99-111, 2008.
34. ESTEVES, F. A. 1988. Fundamentos da Limnologia. Rio de Janeiro, Interciência/FINEP. 575 p.
35. FAGUNDES-KLEN, M. R.; FERRI, P.; MARTINS, T. D.; TAVARES, C. R. G.; SILVA, E. A. Equilibrium study of the binary mixture of cadmium-zinc ions biosorption by the *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms models and neural network. *Biochemical Engineering Journal*, v.34, n.2, p.136-146. 2007.
36. FARIA, O. B.; ESPÍNDOLA, E. L. G. Produção de adobe com biomassa de macrófitas aquáticas: uma alternativa para retirada e encapsulamento de poluentes de lagos e reservatórios. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*. v. 1, n. 1, p. 7-17, 2005.
37. FIGUEIRA, M. M.; VOLESKY, B.; CIMINELLI, V. S. T.; RODDICK, FELICITY A. Biosorption of metals in brown seaweed biomass. *Water Research*. v.34, n.1, p.196-204, 2000.
38. FIGUEIRA, M.M.; VOLESKY, D.; MATHIEU, H.J. Instrumental analysis study of iron species biosorption by *Sargassum* biomass. *Environmental Science & Technology*. v. 33, n. 11, p. 1840–1846, 1999.
39. FOUREST, E.; VOLESKY, B. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Environmental Science & Technology*. v. 30, n.1, p. 277-282, 1996.
40. FOUREST, E.; VOLESKY, B. Alginate properties and heavy metal biosorption by marine algae. *Applied biochemistry and biotechnology*. v. 67, n. 3, p. 215-226, 1997.

41. FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. D. C. Modelagem cinética da remoção de  $Cd^{2+}$  por zeólitas de cinzas de carvão. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*. Brasil, Ed. 10, n. 16, p. 9-13 p. 2008.
42. GARDEA-TORRESDEY, J. L.; GONZALEZ, J. H.; TIEMANN, K. J.; RODRIGUEZ, O.; GAMEZ, G. Phytofiltration of hazardous cadmium, chromium, lead and zinc ions by biomass of *Medicago sativa* (Alfalfa). *Journal of Hazardous Materials*. v. 57, n. 1-3, p. 29-39, 1998.
43. GÖKSUNGUR, Y.; ÜREN, S.; GÜVENÇ, U. Biosorption of copper ions by caustic treated waste baker's yeast biomass. *Turkish Journal of Biology*. v. 27, n. 1, p. 23-29. 2003.
44. GUPTA, V. K.; SHRIVASTAVA, A. K.; JAIN, N. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solutions by green algae *spirogyra* species. *Water Research*. v. 35, n. 17, p. 4079-4085, 2001.
45. HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore and Solid-Diffusion kinetics in fixed-Bed adsorption under constant-pattern conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamental*, v. 5, n. 2, 212-223, 1996.
46. HAMDY, A. A. Biosorption of heavy metals by marine algae. *Current Microbiology*. v. 41, n. 4, p. 232-238, 2000.
47. HAWLEY, E. L.; DEEB, R. A.; KAVANAUGH, M. C.; JAMES, J. R.G. Treatment Technologies for Chromium(VI). Em *Chromium(VI) Handbook*: CRC Press, 2004. Treatment Technologies for Chromium(VI), p.275-309 273-309, 2004
48. HAYASHI, A. M. *Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas*. 2001. 231 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, São Paulo, 2010.
49. HENRY-SILVA, G. G. *Alagados artificiais com macrófitas aquáticas*. Boletim da Revista Brasileira de Plantas Daninhas, v. 12, n. 2, p. 5-10, 2006.

50. HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.
51. HOU, W.; CHEN, X.; SONG, G.; WANG, Q.; CHI CHANG, C. Effects of copper and cadmium on heavy metal polluted waterbody restoration by duckweed (*Lemna minor*). *Plant Physiology and Biochemistry*. v. 45, n. 1, p. 62-69, 2007.
52. HUNT, C. D.; FITZGERALD, W. F. The capacity of marine plankton, macrophytes and particulate matter to adsorb  $\text{Cu}^{2+}$  in the presence of  $\text{Mg}^{2+}$ . *Marine Chemistry*. v. 12, n. 4, p. 255-280, 1983.
53. HURD, N. A.; STERNBERG, S. P. K. Bioremoval of aqueous lead using *Lemna Minor*. *International Journal of Phytoremediation*. v. 10, n. 4, p. 278-288, 2008.
54. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E PESQUISA – IBGE. Disponível em: [http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia\\_visualiza.php?id\\_noticia=1578&id\\_pagina=1](http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1578&id_pagina=1). Acessado em 05 de janeiro de 2011.
55. JÚNIOR, I. L. C. Cinética de bioacumulação do íon  $\text{Pb}^{2+}$  na macrófita aquática *Pistia Stratiotes*. 2008. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, 2007.
56. KELLER, W.; CHERNICHARO, C.A. O Cromo nos resíduos sólidos de curtumes. Imobilização em materiais cerâmicos. *19º Congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental*. p. 1759-1768, 1997.
57. KHELLAF, N.; ZERDAOUI, M. Growth, photosynthesis and respiratory response to copper in *Lemna minor*: a potential use of duckweed in biomonitoring. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*. v. 7, n. 2, p. 299-306, 2010.
58. KIMBROUGH, D.E.; COHEN, Y.; WINER, A. M.; CREELMAN, L.; MABUNI, C. A critical assessment of chromium in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. v.29, n.1, p.1-46, 1999.

59. KLEINUBING, S. J. *Bioadsorção competitiva dos íons níquel e cobre em alginato e alga marinha Sargassum Filipendula*. 2009. 152 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, São Paulo, 2009.
60. KLEINUBING, S. J.; GUIBAL, E.; DA SILVA, M. G. C.. Multiple sorption-desorption cycles of Cu(II)/Ni(II) ions in a fixed-bed column by *Sargassum sp.* Biomass. *Chemical Engineering Transactions*, v.17, p.1119-1124, 2009.
61. KLEINÜBING, S. J.; VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M.; GUIBAL, E.; DA SILVA, M. G. C. Characterization and evaluation of copper and nickel biosorption on acidic algae *Sargassum Filipendula*. *Materials Research*. v. 13, n. 4, p. 541-550, 2010.
62. KOCAOBA, S.; AKCIN, G. Removal and recovery of chromium and chromium speciation with MINTEQA2. *Talanta*, v. 57, n. 1, p. 23-30, 2002.
63. KOROLCZUK, M. Voltammetric determination of traces of Cr(VI) in the presence of Cr(III) and humic acid. *Analytica Chimica Acta*. v. 414, n. 1-2, p. 165-171, 2000.
64. KRATOCHVIL, D.; PIMENTEL, P.; VOLESKY, B. Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent. *Environmental Science & Technology*. v. 32, n. 18, p. 2693-2698, 1998.
65. KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*. v. 16, n. 7, p. 291-300, 1998.
66. KUHN, D. J. The Duckweed. *The American Biology Teacher*. v. 31, n. 5, p. 328-329, 1969.
67. KWAN, K. H. M.; SMITH, S. Some aspects of the kinetics of cadmium and thallium uptake by fronds of *Lemna minor L.* *New Phytologist*. v. 117, n. 1, p. 91-102, 1991.
68. LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. *Handlingar*, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898

69. LANDOLT, E. Biosystematic investigations in the family of duckweeds (*Lemnaceae*) – The family of *Lemnaceae* – a monographic study. v. 1. *Geobot. Inst., Zürich: Veröff.* v. 71, n. 1, 1986.
70. LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society.* v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.
71. LESAGE, E.; MUNDIA, C.; ROUSSEAU, D. P. L.; VAN DE MOORTELE, A. M. K.; DU LAING, G.; MEERS, E.; TACK, F. M. G.; DE PAUW, N.; VERLOO, M. G. LESAGE, E., C. MUNDIA. Sorption of Co, Cu, Ni and Zn from industrial effluents by the submerged aquatic macrophyte *Myriophyllum spicatum* L. *Ecological Engineering.* v.30, n.4, p.320-325. 2007.
72. LYUBCHIK, S. I.; LYUBCHIK, A. I.; GALUSHKO, O. L.; TIKHONOVA, L. P.; VITAL, J.; FONSECA, I. M.; LYUBCHIK, S. B. Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* v. 242, n. 1-3, p. 151-158, 2004.
73. MACASKIE, L. E.; A. C. R. DEAN. Microbial Metabolism, Desolubilization and Deposition of Heavy Metals: Metal Uptake by Immobilized Cells and Application to the Detoxification of Liquid Wastes. Em: *Advances in Biotechnological Processes.* A. Mizrahi, Ed., A. R. Liss, Inc., New York. p. 159, 1989.
74. MAINE, M. A.; SUÑÉ, N. L.; LAGGER, S. C. Chromium bioaccumulation: Comparison of the capacity of two floating aquatic macrophytes. *Water Research.* v. 38, n. 6, p. 1494-1501, 2004.
75. MALKOC, E.; NUHOGLU, Y.; DUNDAR, M. Adsorption of chromium(VI) on pomace - An olive oil industry waste: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials,* v.138, n.1, p.142-151, 2006.
76. MANGABEIRA, P. A. MIELKE, M. S. ARANTES, I. DUTRUCH, L. SILVA, D. D. BARBIER, F. DE ALMEIDA, A. A. OLIVEIRA, A. H. SEVERO, M. I. LABEJOF, L.

- Bioaccumulation of chromium in aquatic macrophyte *Borreria scabiosoides* Cham. & Schlttdl. *Applied Surface Science*. v. 252; n. 19, p. 6816-6819, 2006.
77. MARÍN, C. M. D. C.; ORON, G. Boron removal by the duckweed *Lemna gibba*: A potential method for the remediation of boron-polluted waters. *Water Research*. v. 41, n. 20, p. 4579-4584, 2007.
78. MARTIN, N. Estudo da adsorção de Cr (VI) usando espécies de macrófita aquáticas vivas pela técnica de fluorescência de Raios-X de alta resolução. 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, 2008.
79. MARUCA, R.; SUDER, B. J. WIGHTMAN, J. P. J. Interaction of heavy metals with chitin and chitosan. III. Chromium. *Appl. Polym. Sci.* v. 27, n. 12, p. 4827, 1982.
80. MCAFEE, B. J.; GOULD, W. D.; NADEAU, J. C.; COSTA, A. C. A. Biosorption of metal ions using chitosan, chitin, and biomass of *Rhizopus oryzae*. *Separation Science and Technology*. v. 36, n. 14, p. 3207-3222, 2001.
81. MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. Capítulo: 25, 6<sup>a</sup> edição, Editora, McGraw-Hill, 2005.
82. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR – MDIC. Couro, calçados e artefatos. Disponível em: <http://www.mdic.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=2&menu=213>. Acessado em 29 de janeiro de 2011.
83. MEGATELI S.; SEMSARI, S. ; COUDERCHET, M. Toxicity and removal of heavy metals (cadmium, copper, and zinc) by *Lemna gibba*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v.72, n.6, p.1774-1780. 2009.

84. MIRANDA, M.G.; ILANGOVAN, K. Uptake of lead by *Lemna gibba* L.: Influence on specific growth rate and basic biochemical changes, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* v. 56, p. 1000–1007, 1996.
85. MIRETZKY, P.; SARALEGUI, A.; CIRELLI, A. F. Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires, Argentina). *Chemosphere.* v. 57, n. 8, p. 997-1005, 2004.
86. MIRETZKY, P.; SARALEGUI, A.; CIRELLI, A. F. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. *Chemosphere.* v. 62, n. 2, p. 247-254, 2006.
87. MISHRA, V. K. E B. D. TRIPATHI. Concurrent removal and accumulation of heavy metals by the three aquatic macrophytes. *Bioresource Technology.* v. 99, n.15, p.7091-7097, 2008.
88. MÓDENES, A. N.; PIETROBELLI, J. M. T. DE A.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.. Cadmium biosorption by non-living aquatic macrophytes *Egeria densa*. *Water Science and Technology.* v. 60, n. 2, p. 293-300, 2009a.
89. MÓDENES, A. N.; PIETROBELLI, J. M. T. DE A.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; SUZAKI, P. Y. R.; ALFLEN, V. L.; FAGUNDES-KLEN, M. R. da S. Potencial de biossorção do zinco pela macrófita *Egeria densa*. *Engenharia Sanitaria e Ambiental.* v. 14, n. 4, p. 465-470, 2009.
90. NAVARRETE, A. F. *Cromo: Curso básico de toxicologia ambiental*. Organização Mundial da Saúde. p. 231-243, 1985.
91. NEIFF, J.J. Fluctuaciones de la vegetacion acuatica en ambientes del valle de inundacion del Paraná medio. *Physis.* v. 38, n. 95, p. 41-53, 1978.
92. NEIFF, J. J. Aquatic plants of the the Paraná system. Em: Davies, B. R.; Walker, K. F. (Edição). *The ecology of river systems*. Dordrecht, Dr. W. Junk Publishers. P. 557-571, 1986.

93. NOURBAKHS, M.; SAĞ, Y.; ÖZER, D.; AKSU, Z.; KUTSAL, T.; ÇAĞLAR, A. A comparative study of various biosorbents for removal of chromium(VI) ions from industrial waste waters. *Process Biochem.* v. 29 n. 1, p. 1–5, 1994.
94. O'DWYER, T. F.; HODNETT, B. K. Recovery of chromium from tannery effluents using a redox-adsorption approach. *Journal of Chemical Technology Biotechnology.* v. 62, n. 1, p. 30-37, 1995.
95. OPORTO, C.; ARCE, O.; VAN DEN BROECK, E.; VAN DER BRUGGEN, B.; VANDECASTEELE, C. Experimental study and modelling of Cr (VI) removal from wastewater using *Lemna minor*. *Water Research.* v. 40, n. 7, p. 1458-1464, 2006.
96. PACHECO, J. W. F. 2005. Curtumes. Série P+L. CETESB, São Paulo, Brasil, 76 p., Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br> Acesso em: 8 de janeiro de 2011.
97. PIETROBELLI, J.M.T.A. Avaliação do Potencial de Biossorção dos Íons Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pela Macrófita *Egeria densa*. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2007.
98. QUADJENIA-MAROUF, F.; Marouf, R.; Schott, J.; Yahiaoui, A R. Removal of Cu(II), Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solution by dam silt. *Arabian Journal of Chemistry.* v. In Press, Corrected Proof. 2010.
99. RABELO, A.P.B.; SOLER, J.G.M.; PEREIRA, D. P.; SILVEIRA, J.E.; CARVALHO, F. Estudo da cinética de adsorção de íons cádmio e chumbo em raízes de aguapés. *VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química.* P. 4782-4789, 2010.
100. RAHMAN, M. A.; HASEGAWA, H.; UEDA, K; MAKI, T.; RAHMAN, M. M. Arsenic uptake by aquatic macrophyte *Spirodela polyrhiza L.*: Interactions with phosphate and iron. *Journal of Hazardous Materials.* v. 160, n. 2-3, p. 356-361. 2008.
101. RAHMANI, G. N. H.; STERNBERG, S. P. K. Bioremoval of lead from water using *Lemna minor*. *Bioresource Technology.* v. 70, n. 3, p. 225-230, 1999.

102. RAKHSHAEI, R.; GIAHI, M.; POURAHMAD, A. Studying effect of cell wall's carboxyl-carboxylate ratio change of *Lemna minor* to remove heavy metals from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. v. 163, n. 1, p. 165-173, 2009.
103. RICHARD, F. C.; BOURG, A. C. M. Aqueous geochemistry of chromium: a review, *Water Resources*. v. 25, n. 7, p. 807–816, 1991.
104. RIVERA, J. F. L. *Estudo da redução de Cr(VI) por ácido nítrico*. 1997. 264 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1997.
105. ROJAS, G.; SILVA, J.; FLORES, J. A.; RODRIGUEZ, A.; LY, M.; MALDONADO, H. Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan. *Separation and Purification Technology*. v. 44, n. 1, p. 31–36, 2005.
106. ROMERO-GONZÁLEZ, J.; Peralta-Videa, J. R.; Rodriguez, E.; Delgado, M.; Gardea-Torresdey, J. L. Potential of *Agave lechuguilla* biomass for Cr(III) removal from aqueous solutions: thermodynamic studies. *Bioresour. Technol.* v. 97, n. 1, p. 178–182, 2006.
107. RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, *John Wiley & Sons*, 1984.
108. SAYGIDEGER, S.; GULNAZ, O.; ISTIFLI, E. S.; YUCEL, N. Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by *Lemna minor L.*: Effect of physicochemical environment. *Journal of Hazardous Materials*. v. 126, n. 1-3, p. 96-104, 2005.
109. SHARMA, S. S.; GAUR, J. P. Potential of *Lemna polyrrhiza* for removal of heavy metals. *Ecological Engineering*, v.4, n.1, p.37-43. 1995.
110. SHARMA, I.; GOYAL, D. Chromium (III) removal from tannery effluent by *Streptomyces sp.* (MB2) waste biomass of fermentation process. *International Journal of Integrative Biology*. v. 6, n. 3, p. 148-153, 2009.

111. SHARMA, I.; GOYAL, D. Adsorption kinetics: bioremoval of trivalent chromium from tannery effluent by *Aspergillus* sp. Biomass. *Research Journal of Environmental Sciences*. v. 4, n. 1, p. 1-12. 2010.
112. SHUN-XING, L.; FENG-YING, Z.; YANG, H.; JIAN-CONG, N. Thorough removal of inorganic and organic mercury from aqueous solutions by adsorption on *Lemna minor* powder. *Journal of Hazardous Materials*. v. 186, n. 1, p. 423-429, 2011.
113. SOUTHICHAK, B.; NAKANO, K.; NOMURA, M.; CHIBA, N. *Phragmites australis*: A novel biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research*, v.40, n.12, p.2295-2302. 2006.
114. SPARKS, D. L. *Environmental soil chemistry*. San Diego: Academic Press, 1995.
115. SPOSITO, G. *The surface chemistry of soils*. New York: Oxford University press. p. 234, 1984.
116. SRIVASTAVA, S.K.; GUPTA, V. K.; MOHAN, D. Removal of lead and chromium by activated slag-a blast furnace waste. *J. Environ. Eng. (ASCE)*., 123: 461-468, 1997
117. SUN, G.; SHI, W. X. Sunflower stalks as adsorbents for the removal of metal ions from wastewater. *Industrial e Engineering Chemistry Research*. v. 37, n. 4, p. 1324-1328, 1998.
118. TANGJUANK, S.; INSUK, N.; UDEYE, V.; TONTRAKOON, J. Chromium (III) sorption from aqueous solutions using activated carbon prepared from cashew nut shells. *International Journal of Physical Sciences*. v. 4, n. 8, p. 412-417, 2009.
119. TRABUCO, L. G. Reações de transporte de elétrons em bioquímica. Disponível em: <http://www.cognoscere.hpg.com.br/quimica/etr.pdf>. Acessado em 19 de janeiro de 2011.
120. TSEZOS, M. Recovery of uranium from biological adsorbents-desorption equilibrium. *Biotechnology and Bioengineering*. v. 26, n. 8, p. 973-981, 1984.

121. VIEIRA, M. S. *Recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes da incineração de resíduo sólido das indústrias coureira e calçadista visando a obtenção de cromato de Sódio(VI)*. 2004. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
122. VOLESKY, B. Biosorption and me. *Water Research*. v. 41, n. 18, p. 4017-4029, 2007.
123. WAAHAB, R. A.; LUBBERDING, H. J.; ALAERTS, G. J. Copper and chromium (III) uptake by duckweed. *Water Science and Technology*. v. 32, n. 11, p. 105-110, 1995.
124. WEANER, J. E.; CLEMENTS, F. E. *Plant Ecology*. Mc. Graw Hill, New York. 1983.
125. WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Advances in water pollution research: removal of biologically resistant pollutants from waste waters by adsorption. *In Proceedings of International Conference on Water Pollution Symposiu*. v. 2, p. 231-266. Pergamon Press, Oxford, 1962.
126. WILLEMS, G. J.; BLATON, N. M.; PEETERS, O. M.; DE RANTER, C. J. The interaction of chromium(VI), chromium(III) and chromium(II) with diphenylcarbazide, diphenylcarbazone and diphenylcarbadiazone. *Analytica Chimica Acta*. v. 88, n. 2, p. 345-352, 1977.
127. WU, F. C; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Research*. v. 35, n. 3, p. 613-618, 2001.
128. YANG, J.; VOLESKY, B. Biosorption of uranium on *Sargassum* biomass. *Water Research*. v. 33, n. 15, p. 3357-3363, 1999.

129. YUN, Y.-S.; PARK, D.; PARK, J.; VOLESKY, B. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed Biomass. *Environmental Science & Technology*. v. 35, n. 21, p. 4353-4358, 2001.

## ANEXO A

### Descrição do processo industrial do couro

As Figuras A.1 e A.2 mostram o fluxograma do processamento completo para fabricação de couros, destacando os insumos químicos adicionados e as características dos resíduos gerados. O processo do couro pode ser dividido em três etapas principais: (CLAAS E MAIA, 1994):

- Operações de *ribeira*;
- Operação de *curtimento*;
- Operações de *acabamento*, que compreendem as operações de acabamento molhado, secagem e pré-acabamento e acabamento final.

#### 1. *Preparação da pele*

Esta fase se inicia logo após a esfolia (remoção da pele boi). As peles necessitam de um pré-tratamento (chamado de “cura”) para evitar a putrefação caso precisem ser estocadas e/ou transportadas por períodos maiores que 6 a 12 horas, dependendo da temperatura. Após, as peles são lavadas e imersas em salmoura forte (23-24 °Bé) por um período de até 24 horas, em seguida são empilhadas, intercalando-se camadas de sal entre elas, provocando a desidratação parcial da pele. Nestas condições, podem ser armazenadas por meses antes de seu processamento.

#### 2. *Ribeira*

A ribeira é uma etapa que consiste em limpar a pele e preparar sua matriz de fibras para reagir adequadamente com os produtos químicos das etapas seguintes, o curtimento e o acabamento. As etapas são realizadas em equipamentos conhecidos como *fulões*, que são grandes cilindros rotativos onde as peles ficam imersas em soluções específicas. As etapas deste processo consistem em:

**Bater sal:** É uma operação recente. Surgiu com o intuito de diminuir a concentração de cloretos (devido a conservação da pele com o sal) que são descartados em conjunto com os efluentes de curtumes. Esta etapa consiste em bater a pele em um *fulão* de bater, onde o sal que fica na superfície da pele é retirado por ação mecânica.

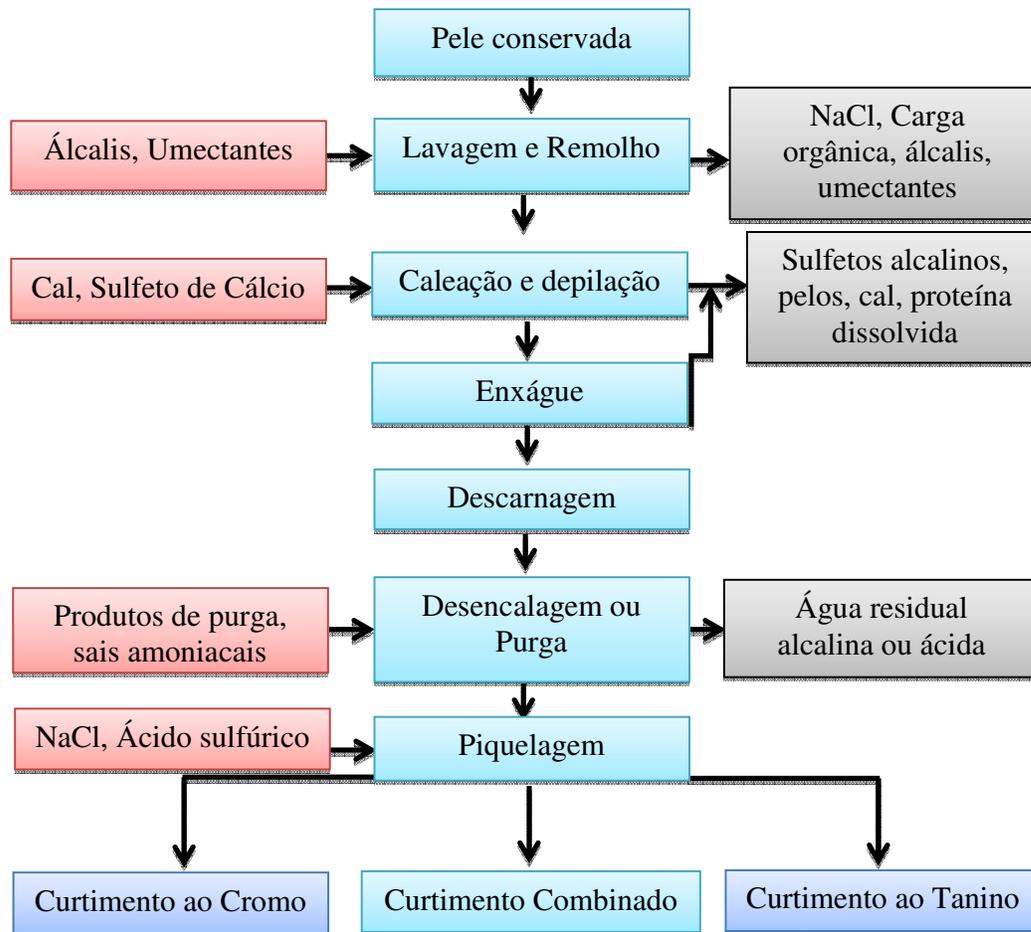


Figura A.1: Fluxograma da produção de couro com indicação das substâncias químicas adicionadas ao processo e caracterização dos contaminantes gerados (Adaptado de CLAAS e MAIA, 1994).

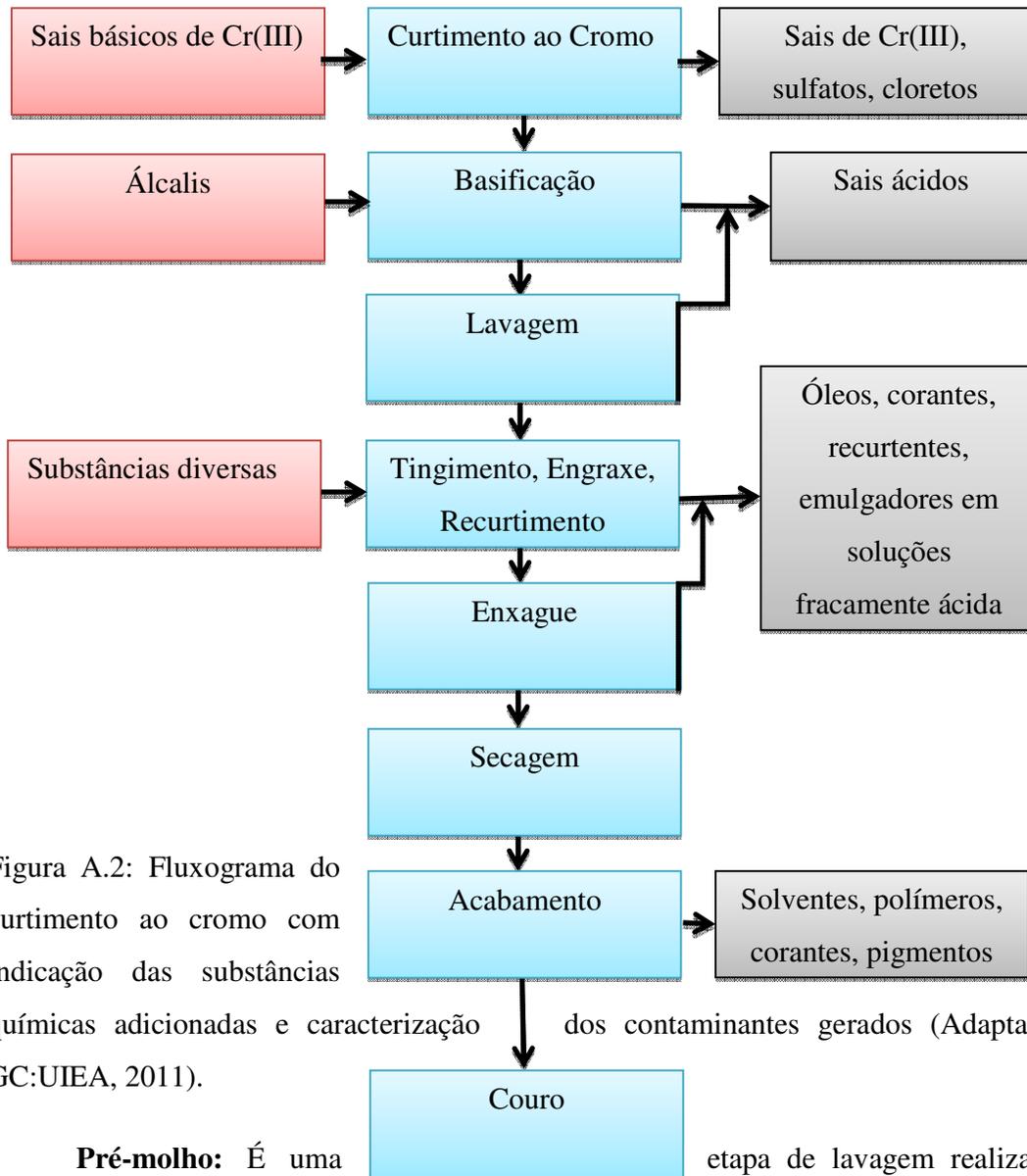


Figura A.2: Fluxograma do curtimento ao cromo com indicação das substâncias químicas adicionadas e caracterização dos contaminantes gerados (Adaptado de GC:UIEA, 2011).

**Pré-molho:** É uma etapa de lavagem realizada em um *fulão* com água para retirar parte das sujeiras, sangue, sal, terra e sofrer uma leve hidratação. Esta etapa é importante, pois garante que a pele esteja ainda úmida na etapa do pré-descarne, garantido que esta não sofra grandes danos. Os despejos gerados são extremamente putrescíveis.

**Pré-descarne:** É realizado em máquina descarnadeira, onde há uma prévia eliminação dos materiais aderidos a derme, como o tecido adiposo. Nesta etapa a pele fica mais suscetível a uma penetração mais rápida e uniforme dos produtos químicos.

**Remolho:** O objetivo do remolho é repor o teor de água das peles, retornando-a o mais rápido possível ao estado de pele fresca. Também tem a função de limpar a pele eliminando impurezas que ficaram aderidas, facilitar o descarne, além de extrair proteínas e eliminar os produtos químicos que foram adicionados nas etapas anteriores. O remolho geralmente é realizado em pH 7-8. Nesta operação a pele absorve cerca de 65% da água que continha originalmente. Banhos sucessivos são utilizados com adição de produtos umectantes, bactericidas, detergentes e desinfetantes.

**Caleação e Depilação:** Esta operação é feita para a retirada dos pelos e epiderme, provoca o intumescimento, ou inchamento, da pele, separando as fibras e fibrilas do colágeno para o curtimento. A pele fica em um banho de solução de sulfeto de sódio e cal hidratada com agitação periódica por um período de 17 horas.

**Descarne:** Consiste na remoção do tecido adiposo. Sua finalidade é facilitar a penetração dos produtos químicos aplicados em etapas posteriores. Nesta etapa há a retirada do sebo, que é utilizado na fabricação de velas e sabão e o recorte das aparas, as chamadas “pelancas”, que é utilizada na fabricação de cola e gelatina.

**Divisão do couro:** A pele é submetida à divisão em duas camadas: a camada superior que continha os pelos (chamada vaqueta ou flor) e a inferior (conhecida como raspa ou crosta).

**Desencalagem:** O procedimento envolve a remoção das substâncias alcalinas que estão depositadas ou quimicamente combinadas à pele. Para isto, são utilizados agentes que reagem com a cal (óxido de cálcio), dando origem a produtos de grande solubilidade facilmente removíveis por lavagem. Consegue-se assim reverter o intumescimento da pele já desprovida de pelo (BAYER, 2005).

**Purga:** É a preparação da pele para o curtimento propriamente dito. Nesta operação as enzimas proteolíticas e sais de amônio limpam a pele dos restos de epiderme, pêlo e gordura, originando uma flor mais fina e sedosa. É uma operação composta por duas lavagens, a primeira em água limpa por aproximadamente 30 min para a remoção da alcalinidade e a segunda com os sais de amônio e enzimas por um período de 5 horas.

**Píquel:** Denominada piquelagem esta etapa consiste em preparar as fibras colágenas, com solução ácida, para uma fácil penetração do curtente cromo. Isto evita a precipitação dos sais de cromo utilizados no processo.

### **3. Curtimento**

Consiste na estabilidade da pele, diminui a capacidade de intumescimento da mesma, aumenta a temperatura de retração e o couro é estabilizado face às enzimas e aos microrganismos. Existem diversos reagentes que podem ser utilizados nesta etapa, como os sais de alumínio, zircônio, taninos (sintético e vegetal) e o cromo. O curtimento com cromo é o mais utilizado, pois diminui o tempo de curtimento e produz um couro mais resistente ao desgaste e calor. Atualmente a maioria dos couros curtidos com cromo é produzido a partir de um único banho de sulfato básico de cromo absorvendo sais de cromo na proporção de 3 a 7% do seu peso. Nesta operação são adicionados sais de cromo (sulfatos) com 1,5 a 5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (BRAILE e CALVACANTI, 1979; ALANIS, 1999)

### **4. Acabamento**

O tipo de acabamento realizado no couro vai depender da finalidade de sua utilização, podendo ser dividido em etapas como as seguintes (CLAAS e MAIA 1994; ALCÂNTARA, 1999; VIEIRA, 2004; GC:UIEA, 2011) :

*O acabamento molhado ou recurtimento:* consiste na realização de algumas etapas, na lavagem ácida (em couros curtidos com sais de cromo), para eliminação de depósitos de sais curtentes presentes na superfície. Neutralização para o ajuste do pH. Recurtimento para definir algumas características físico-mecânicas, tais como maciez, elasticidade, etc. Tingimento para melhorar o aspecto do couro e o Engraxe.

*Secagem e pré-acabamento:* são operações realizadas após o recurtimento para eliminar a água através de ação mecânica e secagem térmica.

*Acabamento:* É a última etapa do processamento. Alguns produtos são aplicados diretamente na flor do couro por meio de pistolas ou equipamento especial. Este último

procedimento confere ao couro a aparência desejada de acordo com a finalidade de sua utilização.