



INSTITUTO POLITÉCNICO DE BRAGANÇA Escola Superior de Tecnologia e de Gestão

Utilização de materiais de baixo custo (cascas de camarão) para a remoção de crómio

Pedro Miguel Cepeda Vieira

Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

Orientado por

Professor Doutor Ramiro José Espinheira Martins

Esta dissertação não inclui as críticas e sugestões feitas pelo Júri

Bragança

2009

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço ao Professor Doutor Ramiro José Espinheira Martins a oportunidade que me deu para a realização deste trabalho, permitindo-me descobrir as potencialidades e os desafios da utilização de materiais de baixo custo para a descontaminação de águas residuais, uma área que passei a considerar apaixonante. Também lhe fico a dever vários ensinamentos, científicos e de carácter pessoal, a sua objectividade e optimismo contribuíram de forma decisiva para a evolução do meu trabalho e servem-me de modelo na minha actividade profissional.

Uma colaboração preciosa à realização deste trabalho foi a marisqueira Perdiz, sediada em Mirandela. No período de duração deste trabalho experimental foram várias as semanas que incomodei para a recolha de resíduos de camarão. Muito obrigado.

O ambiente de trabalho que encontrei no Departamento de Engenharia Química e Biológica é um dos marcos mais importantes do tempo que lá passei. Para além dos conhecimentos científicos adquiri, as amizades que fiz ao longo deste tempo nunca poderão ser esquecidas.

À Dra. Paula e à Eng.^a Maria João pela sua dedicação, esforço e paciência, o meu muito obrigado. A todos os meus colegas por todo o apoio, o meu muito obrigado.

Aos amigos de infância e a todos que me deram forças o meu muito obrigado.

Os últimos agradecimentos vão para aqueles que ocupam o primeiríssimo lugar no meu coração: os meus pais, sem eles não teria conseguido chegar tão longe. Aos meus irmãos e cunhadas estou grato pelo apoio e carinho constante. À minha namorada Célia devo-lhe inspiração e motivação. Sem o vosso amor e carinho nenhum esforço e sacrifício teria valido a pena. Estou eternamente e profundamente grato a todos vós.

Resumo

Ao mesmo tempo que se avolumam os problemas ambientais causados pelo impacto das actividades industriais, o enquadramento legal que define as orientações relativas à protecção ambiental tem evoluído no sentido de restringir os vários parâmetros de descarga de águas residuais para limites mais apertados e fomentar uma gestão de resíduos e efluentes industriais assente na minimização da sua produção e na sua reutilização. Esta tendência é a par da necessidade de reduzir os custos inerentes ao tratamento e deposição dos efluentes, um incentivo ao desenvolvimento tecnológico associado à biossorção de metais pesados em solução aquosa, recorrendo a biossorbentes disponíveis e de baixo custo, nomeadamente resíduos agrícolas e sub-productos de processos industriais de transformação.

A realização deste trabalho, visou a avaliação do potencial de utilização do resíduo de casca de camarão como biossorvente para o tratamento de águas contaminadas por Cr(VI), dando um contributo para o desenvolvimento de uma tecnologia emergente que comparada com os processos tradicionais (precipitação, electrolise, permuta iónica, osmose inversa, adsorção) apresente um melhor desempenho ambiental.

Os objectivos específicos do presente estudo incidiram sobre o estudo da cinética, equilíbrio e mecanismo de interacção entre o biossorvente e o Cr(VI).

Numa avaliação preliminar foi estudada a influência de parâmetros operacionais, como o tempo de contacto e o pH inicial da solução. Ajustaram-se os modelos cinéticos de – Lagergren, Pseudo-segunda ordem, Elovich e de Difusão – aos resultados experimentais obtidos em adsorvedor fechado. O modelo de Lagergren foi o que conduziu ao melhor ajuste, apontando a quimiossorção como sendo a etapa limitante da velocidade do processo. A partir do período de quimiossorção acumulação de Cr(VI) passa a ser mais lenta, verificando-se que a difusão intraparticular passa a contribuir significativamente para a velocidade global do processo.

Nos ensaios de equilíbrio em sistema fechado foi avaliada a influência da temperatura. Ajustaram-se três modelos de equilíbrio – Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson – aos resultados experimentais tendo-se obtido parâmetros estatisticamente significativos para o modelo Langmuir, com uma probabilidade de 95%.

As características da superfície do resíduo de camarão foram investigadas utilizando a espectroscopia de adsorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR); sendo que os resultados apontam para a troca iónica como a reacção interveniente na fase inicial da sorção de metal.

Palavras-chave: resíduos de camarão, metais pesados, biossorção, cinética, isotérmicas.

Abstract

At the same time looming environmental problems caused by the impact of industrial activities, the legal framework that defines the guidelines for environmental protection has evolved to restrict the number of parameters for the disposal of wastewater for tighter restrictions and provide for management waste and industrial effluents based on the minimization of its production and reuse. This trend is aware of the need to reduce the cost of treatment and disposal of effluents, an incentive for technological development in the biosorption of heavy metals in aqueous solution, using biosorbents available and affordable, including agricultural waste and by-products of industrial processing.

This work was aimed to evaluate the potential use of waste from shrimp shell as a biosorbent for the treatment of water contaminated by Cr(VI), giving a contribution to the development of an emerging technology that compared to traditional processes (precipitation, electrolysis, ion exchange, reverse osmosis, adsorption) present a better environmental performance

The specific objectives of this study focused on the study of kinetics, equilibrium and mechanism of interaction between the biosorbent and Cr(VI).

In a preliminary assessment was studied the influence of operational parameters, such as contact time and initial pH of the solution. They set the kinetic models - Lagergren, Pseudo-second order, Elovich and Diffusion - the experimental results obtained in adsorption closed. The model of Lagergren is what led to the best fit, indicating the chemisorption as the rate limiting step of the process. From the period of accumulation chemisorption of Cr(VI) becomes slower, verifying that the intraparticle diffusion is contributing significantly to the overall speed of the process.

In tests of balance in a closed system was evaluated the influence of temperature. They set three equilibrium models - Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson - the experimental results was achieved statistically significant parameters for the Langmuir model, with a probability of 95%.

The surface characteristics of shrimp waste were investigated using absorption spectroscopy in the region with Fourier transform infrared (FTIR), and the results point to the ion exchange reaction as a player in the early stages of sorption of metal.

Keywords: residue shrimp, Heavy metals, biosorption, kinetics, isotherm.

Índice de Figuras.....	vii
Índice de Tabelas	viii
1. Introdução.....	1
1.1 Metais pesados.....	2
1.1.1 Metais pesados e o meio ambiente	4
1.1.2 Metais Pesados e a Saúde Humana	6
1.2 Breve abordagem ao Ião Crómio	7
1.2.1 A importância do Crómio.....	9
1.2.2 Crómio como elemento essencial.....	9
1.2.2.1 Usos terapêuticos.....	10
1.2.3 Efeitos da toxicidade do crómio	10
2 Métodos Tradicionais de Remoção de Metais Tóxicos	12
2.1 Precipitação Química.....	12
2.2 Permuta Iónica.....	13
2.3 Electroextração	14
2.4 Evaporação	14
2.5 Biorremediação.....	15
2.6 Processos de Separação por Membranas	16
2.6.1 Electrólise.....	17
2.6.2 Osmose Inversa	18
2.6.3 Ultrafiltração	19
2.7 Adsorção.....	19
2.8 Biossorção	21
2.8.1 Tipos de biomassa utilizados como material biossorvente.....	23
2.8.1.1 Algas.....	24
2.8.1.2 Resíduos Biológicos	25
2.8.1.3 Bactérias	26
2.8.1.4 Leveduras	27
2.8.1.5 Fungos	28

2.9	Material usado na bioissorção de Cr – resíduos de casca de camarão	29
2.9.1	Quitina.....	30
2.9.2	Quitosano	32
2.9.3	Aplicações da quitina e quitosano	32
3	Modelação Matemática e Interpretação dos Mecanismos de Bioissorção	34
3.1	Isotérmicas de adsorção.....	34
3.1.2	Introdução	34
3.1.3	Isotérmica de Langmuir	35
3.1.4	Isotérmica de Freundlich.....	37
3.1.5	Isotérmica de Sips (Langmuir-Freundlich)	38
3.1.6	Isotérmica de Toth.....	39
3.1.7	Isotérmica Redlich-Peterson	39
3.2	Modelos Cinéticos	40
3.2.1	Introdução	40
3.2.2	Modelo Lagergren (Pseudo-primeira ordem).....	41
3.2.3	Modelo de Pseudo-segunda ordem.....	42
3.2.4	Modelo Elovich.....	43
3.2.5	Modelo de difusão.....	43
3.3	Parâmetros termodinâmicos da bioissorção.....	44
3.4	Ajuste dos modelos.....	46
3.5	Comparação estatística dos modelos	46
4	Materiais e Métodos	47
4.1	Material bioissorvente	47
4.1.1	Preparação do material bioissorvente	47
4.2	Solução	48
4.2.1	Solução de crómio (VI).....	48
4.2.2	Solução padrão para análise por espectrofotometria ultra-visível	48
4.3	Ensaio cinéticos	48
4.4	Ensaio de equilíbrio	49
4.5	Técnicas e instrumentos usados.....	50

4.5.1	Espectroscopia de adsorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)	50
4.5.2	Espectroscopia de adsorção na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis)	51
4.5.2.1	Determinação do melhor comprimento de onda.....	52
4.5.2.1.1	Curva analítica.....	52
4.6	Lavagem do material	52
4.7	Tratamento dos resíduos produzidos	52
5	Resultados e Discussão.....	53
5.1	Caracterização por FTIR do resíduo de camarão.....	53
5.2	Cinética de biossorção	54
5.2.1	Cinética de acumulação de Cr(VI) por resíduo de camarão	54
5.2.2	Modelos Cinéticos.....	55
5.2.3	Comparação estatística dos modelos cinéticos.....	57
5.2.4	Modelo de difusão	58
5.3	Isotérmicas de biossorção.....	60
5.3.1	Efeito da temperatura na biossorção	60
5.3.2	Parâmetros termodinâmicos da biossorção	65
6	Conclusões.....	68
7	Bibliografia.....	70
	Apêndice A	76
	Apêndice B.....	77
	Apêndice C.....	78
	C.1: Efeito da temperatura.....	78
	C.2: Efeito da concentração de biossorvente.....	79

Índice de Figuras

Figura 1. 1	Resíduos produzidos nos países desenvolvidos (Pino, 2005).	3
Figura 1. 2	Minério de crómio.	8
Figura 2. 1	Correntes no processo de separação por membranas (Teixeira et al., 2001).	16
Figura 2. 2	Esquema de um processo de separação por electrólise (Trindade e Santos, 2007).	17
Figura 2. 3	Estrutura química da quitina (Carvalho, 2006).	31
Figura 2. 4	Estrutura química do quitosano (Carvalho, 2006).	32
Figura 3. 1	Formas comuns de uma isotérmica de adsorção (Pino, 2005).	35
Figura 4. 1	Cascas de camarão após processo de preparação.	47
Figura 4. 2	Adsorvedor fechado com camisa de aquecimento.	49
Figura 4. 3	Agitador orbital com os ensaios de adsorção batch.	50
Figura 4. 4	Espectrofotómetro FTIR.	51
Figura 4. 5	Espectrofotómetro Ultravioleta-Visível (UV-Vis).	52
Figura 5.1	Espectro FTIR do resíduo de camarão.	53
Figura 5.2	Efeito do pH na capacidade de remoção de Cr(VI) pelo resíduo de camarão ($X_{ads} = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $C_i = 100 \text{ mg.L}^{-1}$).	55
Figura 5. 3	Modelação da cinética de biossorção de Cr(VI) por resíduos de camarão para pH=5.	56
Figura 5. 4	Curva da difusão intraparticular para o crómio em biomassa do resíduo de camarão a $\text{pH} = 5 \pm 0,2$ e $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.	59
Figura 5. 5	Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de crómio a diferentes temperaturas ($X_{ads} = 2 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5$): resultados experimentais ajustados pelo modelo de Langmuir.	61
Figura 5.6	Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de crómio a diferentes temperaturas ($X_{ads} = 2 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5$): resultados experimentais ajustados pelo modelo Freundlich.	61
Figura 5. 7	Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de crómio a diferentes temperaturas ($X_{ads} = 2 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5$): resultados experimentais ajustados pelo modelo Redlich-Peterson.	62
Figura 5.8	Representação van't Hoff para a biossorção de Cr(VI) por resíduo de camarão a diferentes concentrações.	67
Figura A. 1	Curva de calibração para a determinação da concentração crómio por espectrofotometria de adsorção molecular.	76
Figura A. 2	Varrimento da solução de crómio.	76

Índice de Tabelas

Tabela 1.1	Sectores industriais com maior presença de metais pesados nos seus efluentes (Volesky, 2001).	3
Tabela 1.2	Limites máximos aceitáveis de alguns metais em água (EPA).	4
Tabela 1.3	Limites legais de descarga de crómio em águas superficiais e esgotos em vários países (Tahir e Naseem, 2007).	5
Tabela 1.4	Metais pesados que têm um considerável efeito ambiental (Wase e Forster, 1997).	6
Tabela 1.5	Propriedades físicas do crómio.	7
Tabela 1.6	Distribuição do crómio na Natureza (Quintelas, 2007).	8
Tabela 1.7	Efeitos tóxicos causados pela exposição excessiva ao crómio (Peixoto et al., 2005).	11
Tabela 2.1	Vantagens e desvantagem da precipitação química (EPA, 2000).	13
Tabela 2.2	Vantagens e desvantagem da electrólise (Tech Brief, 1997).	18
Tabela 2.3	Diferenças entre adsorção química e adsorção física (Smith, 1981).	21
Tabela 2.4	Adsorventes usados na remoção de Cr (VI).	22
Tabela 2.5	Capacidade de bioadsorção de diversas espécies de algas para diferentes iões metálicos.	25
Tabela 2.6	Capacidade de bioadsorção de iões metálicos em diferentes resíduos biológicos.	26
Tabela 2.7	Capacidade de bioadsorção para diferentes espécies de Bactérias.	27
Tabela 2.8	Capacidade bioadsorção de iões metálicos para diferentes espécies de leveduras.	28
Tabela 2.9	Capacidades de bioadsorção de diversas espécies de fungos para diferentes metais pesados.	28
Tabela 2.10	Quantidade média de quitina em alguns organismos (Campana-Filho et al., 2007).	31
Tabela 2.11	Áreas de emprego de quitina e quitosana (Carvalho, 2006).	33
Tabela 3.1	Natureza do processo de adsorção (Costa et al., 2005).	37
Tabela 4.1	Propriedades dos ensaios cinéticos.	48
Tabela 4.2	Propriedades controladas ao longo dos ensaios de equilíbrio.	50
Tabela 5.1	Parâmetros do modelo Lagergren para a bioadsorção em diferentes pH, por resíduo de camarão (valor \pm limite de confiança 95%).	56
Tabela 5.2	Parâmetros do modelo Pseudo 2ª ordem para a bioadsorção em diferentes pH, por resíduo de camarão (valor \pm limite de confiança 95%).	56
Tabela 5.3	Parâmetros do modelo Elovich para a bioadsorção em diferentes pH, por resíduo de camarão (valor \pm limite de confiança 95%).	56

Tabela 5.4	Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado á biossorção de Cr(VI) para pH= 5; graus de liberdade 27: 27; F crítico = 1,92.	57
Tabela 5.5	Referências na literatura à aplicação do modelo cinético de Lagergren.	58
Tabela 5.6	Parâmetros do modelo de difusão intraparticular e o coeficiente de correlação (R2).	59
Tabela 5.7	Parâmetros da isotérmica de Langmuir (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cr(VI) por resíduo de camarão a diferentes temperaturas.	62
Tabela 5.8	Parâmetros da isotérmica de Freundlich (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cr(VI) por resíduo de camarão a diferentes temperaturas.	62
Tabela 5.9	Parâmetros da isotérmica de Redlich - Peterson (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cr(VI) por resíduo de camarão a diferentes temperaturas.	63
Tabela 5.10	Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado á biossorção de Cr(VI) para T= 5 °C; graus de liberdade 5: 5; F crítico = 4,28.	63
Tabela 5.11	Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado á biossorção de Cr(VI) para T= 20 °C; graus de liberdade 5: 5; F crítico = 4,28.	64
Tabela 5.12	Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado á biossorção de Cr(VI) para T= 40 °C; graus de liberdade 5: 5; F crítico = 4,28.	64
Tabela 5.13	Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado á biossorção de Cr(VI) para T= 60 °C; graus de liberdade 5: 5; F crítico = 4,28.	64
Tabela 5.14	Capacidade de biossorção do catião crómio por diferentes biossorventes.	65
Tabela 5.15	Parâmetros termodinâmicos da biossorção de Cr(VI) por biomassa de resíduo de camarão.	66
Tabela B.1	Dados experimentais da cinética de biossorção de Cr(VI) por biomassa de resíduo de camarão para diferentes valores de pH (C0 = 100 mg.l-1, Xads= 2 g l-1, T=20 ± 2 °C)	77
Tabela C.1	Resultados experimentais de equilíbrio para a biossorção de Cr(VI) por biomassa de resíduo de camarão, T = 5 °C.	78
Tabela C.2	Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de crómio por biomassa de resíduo de camarão, T = 20 °C.	78
Tabela C.3	Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de crómio por biomassa de resíduo de camarão, T = 40 °C.	79
Tabela C.4	Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de crómio por biomassa de resíduo de camarão, T = 60 °C.	79
Tabela C.5	Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de crómio por biomassa de resíduo de camarão, para a concentração de biossorvente 2 g l-1, T = 20 °C, pH=5.	79
Tabela C. 6	Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de crómio por biomassa de resíduo de camarão, para a concentração de biossorvente 20 g l-1, T = 20 °C, pH=5.	80

Nomenclatura

Maiúsculas

ΔG^0	Energia de Gibbs a 25 °C, KJ mol ⁻¹ ;
ΔH^0	Varição de entalpia da biossorção (kJ mol ⁻¹)
ΔS^0	Varição de entropia da biossorção (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
A	Constantes de adsorção de Redlich-Peterson (l g ⁻¹)
B	Constantes de adsorção de Redlich-Peterson(l g ⁻¹)
C ₀	Concentração inicial do adsorbato na solução (mg.l ⁻¹)
C _e	Concentração de equilíbrio do soluto na solução (mg.L ⁻¹)
EPA	Environmental Protection Agency
K _L '	Constante relativa à energia de adsorção (l mg ⁻¹)
K _F	Capacidade de adsorção (mg.g ⁻¹)(mg ⁻¹) ⁽ⁿ⁻¹⁾
K _F	Capacidade de adsorção (mg.g ⁻¹)(mg ⁻¹) ⁽ⁿ⁻¹⁾
K _L	Constante de Langmuir, relacionada com a energia livre de adsorção (l mg ⁻¹)
K _L	Constante de langmuir, relacionada com a energia livre de adsorção (L.mg ⁻¹)
K _t	Capacidade de adsorção total
P _i	Parâmetro i que se pretende ajustar, (i= 1,2,3,..., P)
R	Constante dos gases perfeitos, KJ mol ⁻¹ K ⁻¹ ;
R _L	Natureza do processo de adsorção
T	Temperatura, K
VLE	Valor limite de emissão
VLE	Valor limite de emissão

Minúsculas

a _t	Constante de equilíbrio da adsorção mg l ⁻¹
k ₁	Constante cinéticade Pseudo-primeira ordem (ou de Lagergren) (min ⁻¹)
k ₂	Constante cinética de pseudo-segunda ordem (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)

k_a	Constante cinética de adsorção
k_d	Constante cinética de dessorção
k_{dp}	Constante de difusão intraparticular, $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$
n	Constante de equilíbrio de adsorção
n^{eff}	Número total de pontos experimentais usados no ajuste
p	Número total de parâmetros que se pretende ajustar
q_e	Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})
q_e	Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1})
q_{max}	Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente na saturação (mg g^{-1})
q_t	Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg.g^{-1})
r	Constantes de adsorção de Redlich-Peterson (l g^{-1})
r_a	Velocidade de adsorção
r_d	Velocidade de dessorção
t	Parâmetro de dissociação
w_i	Representa o peso de cada ponto experimental;
x_i	Variável independente
y	Variável dependente

Letras Gregas

α	Velocidade de adsorção química para a cobertura de superfície de biossorvente nula ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
β	Parâmetro relacionado com a extensão da cobertura do biossorvente e a energia de activação da sorção química (g.mg^{-1})
θ	Fracção adsorvida

1. Introdução

A conservação do ambiente tem vindo a adquirir uma importância crescente ao nível social e económico, nem sempre a melhoria da qualidade de vida das populações é acompanhada por políticas ambientais reguladoras do crescimento sustentado, sendo frequentemente observada com alguma preocupação a degradação dos recursos naturais existentes no planeta. Tal preocupação é particularmente evidente na contaminação de águas usadas para fins humanos, agrícolas e industriais provenientes de rios, águas subterrâneas e lagoas. A complexidade e a toxicidade dos compostos presentes em muitos efluentes industriais e agro-industriais, torna inviável a utilização de processos de tratamento biológicos convencionais (Gomes, 2007).

As preocupações inerentes a protecção ambiental e ao desenvolvimento sustentável têm culminado num enquadramento legal que preconiza a gestão de efluentes e resíduos assente em medidas que visam a sua minimização, reciclagem, e valorização, tendo por objectivo a prevenção e o controlo integrado da poluição.

A rápida expansão e sofisticação crescente de diferentes sectores industriais, têm-se traduzido num aumento da quantidade e complexidade de resíduos tóxicos e metais pesados produzidos (Carvalho, 2006). Estes poluentes são tidos como os principais contaminantes inorgânicos devido à sua toxicidade, não biodegradáveis e consequente persistência, de terem efeitos indesejáveis mesmo a baixas concentrações (Sag e Aktay, 2002) e ainda podem ser corrosivos e radioactivos causando graves danos ao meio ambiente e ao ser humano (Mendonça, 1991). Por assim ser, a remoção eficaz de metais pesados de águas residuais e ambientes aquáticos está entre os principais assuntos de maior importância nos países industrializados (Loukidou et al., 2004).

Até alguns anos atrás os métodos tradicionais existentes para o tratamento destes efluentes eram considerados eficazes na resolução de problemas ambientais. Actualmente, constata-se que esta medida os transfere de um local para outro (Anushree, 2004). Uma consciência ambiental tem vindo a aumentar, devido ao alto custo de armazenamento deste tipo de resíduos, ao pagamento de elevadas coimas, à competitividade do mercado, a pressões populares, à ênfase na qualidade do produto e ao reconhecimento do esgotamento dos recursos naturais e ao cumprimento das metas legais (Anushree, 2004).

Todos estes factores obrigaram as indústrias a mudanças para métodos de produção mais limpos, impulsionando o desenvolvimento de sistemas de tratamento com melhor desempenho ambiental; mais eficientes e de menor baixo custo. (Malik, 2004). Ainda que neste âmbito se consiga uma redução da quantidade de águas residuais contaminadas com metais, não é possível a sua total eliminação, sendo urgente o desenvolvimento de tecnologias mais eficazes e económicas no seu tratamento. Neste contexto, surge a biossorção (Quintelas, 2007).

A biossorção é um processo pelo qual certos tipos de organismos, vivos ou mortos podem enclausurar ou concentrar metais pesados a partir de soluções aquosas (Naja e Volesky, 2006). Este processo biológico tem um papel muito importante na remoção dos metais pesados de soluções aquosas, particularmente no tratamento de grandes volumes de soluções diluídas (Ferraz et al., 2004) e são usados também na recuperação de metais preciosos como o ouro e a prata (Martins et al., 2004). É um processo onde incluiu baixos custos de operação,

minimiza as quantidades de lamas a depositar e tem uma alta eficiência na desintoxicação de efluentes diluídos (Quintelas, 2007).

1.1 Metais pesados

Os metais pesados são elementos químicos que apresentam número atômico superior a 22, com massa específica superior a 5 g.cm^3 , também são conhecidos pelo facto de serem precipitados por sulfuretos. Entretanto, a definição mais difundida é aquela relacionada com a saúde pública: metais pesados são aqueles que apresentam efeitos adversos para a saúde humana (Carvalho, 2006).

Os metais pesados geralmente são classificados nas seguintes três categorias: metais tóxicos (Hg, Cr, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, As, Co, Sn, etc), metais preciosos (Pd, Pt, Ag, Au, Ru etc) e radionuclídeos (U, Th, Ra, Am, etc), cujo peso específico é normalmente superior a $5,0 \text{ g.cm}^{-3}$ (Volesky, 2001; Bishop, 2002) .

Apresentam as seguintes características (Alkorta et al. 2004; Volesky, 2001; Wang, 2002):

- Toxicidade permanece por longos períodos na natureza e ocorre mesmo para baixas concentrações ($1.0\text{-}10 \text{ mg.L}^{-1}$);
- Metais tóxicos de baixo interesse podem transformar-se em metais ainda mais tóxicos num determinado meio ambiente, sendo o mercúrio um exemplo;
- São acumuláveis;
- Não são degradados por qualquer método.

Alguns íons metálicos tóxicos tais como o mercúrio e o cádmio são muito tóxicos mesmo a baixas concentrações $0.001\text{-}1 \text{ mg.L}^{-1}$ (Alkorta et al., 2004; Volesky, 2001; Wang, 2002).

Um dos factores para o aumento de águas residuais contaminadas por metais pesados é a industrialização, nisto a comunidade científica é unânime. Este aumento coloca sérios problemas ambientais e de saúde pública, associados aos seus efeitos tóxicos e a sua acumulação ao longo da cadeia alimentar (Baley et al., 1999; Figueira et al., 2000; Holan e Volesky, 1994; Malik, 2004; Volesky 2001; Zouboulis et al., 2004; Quintelas, 2007). As águas residuais de actividades metalúrgicas e mineiras, de indústrias de electrónica e de acabamentos superfícies, de indústrias têxteis, curtumes e de produção de plásticos, fertilizantes, tintas e pigmentos contêm quantidades de metais pesados (Alhuwalia e Goyal, 2007; Veglio et al., 2000; Zouboulis et al., 2004; Quintelas, 2007) cuja a descarga, sem um tratamento adequado, para cursos de água superficiais tem como consequência a acumulação de metais nas águas e nos sedimentos dos rios (Quintelas, 2007).

Aproximadamente 10% dos resíduos produzidos pelos países desenvolvidos são formados por metais pesados. As quantidades de rejeito produzidos nos países desenvolvidos podem ser classificadas como na Figura 1.1 (Pino, 2005)

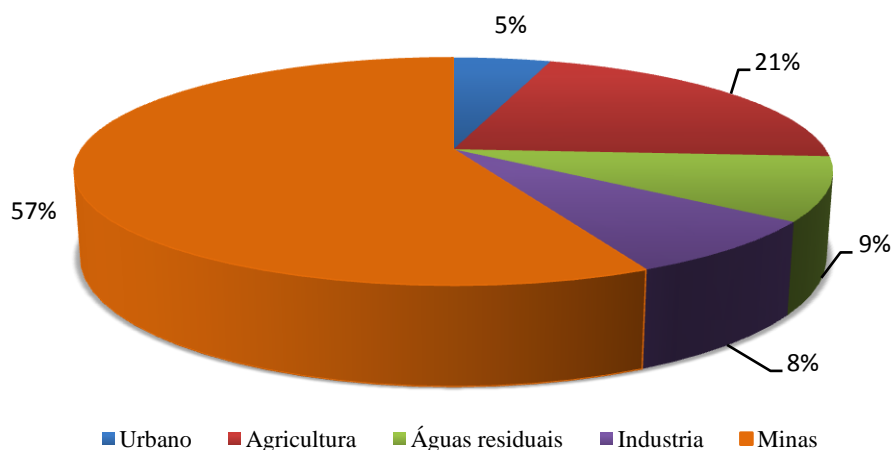


Figura 1.1 Resíduos produzidos nos países desenvolvidos (Pino, 2005).

A toxicidade dos metais pesados é muito alta. A sua acção directa sobre os seres vivos acontece através do bloqueio de actividades biológicas, especificamente pela inactivação enzimática devido á formação de ligações entre o metal e alguns grupos funcionais das proteínas, causando danos irreversíveis em diversos organismos. Podem causar graves lesões, nos rins, no sistema reprodutor, fígado, cérebro e no sistema nervoso central (Manahan, 1994).

A crescente procura por metais pesados tem resultado na exploração de novas jazidas, enquanto, algumas espécies metálicas são extraídas, outras espécies de menor importância económica não são recuperadas e são libertadas no meio ambiente (Pino, 2004).

As actividades antropogênicas exercem um efeito considerável na concentração e mobilidade dos metais pesados no meio ambiente. Um exemplo, o processo de mineração que envolve as operações de: extracção da mina, processamento do minério de interesse, evacuação de resíduos e transporte dos semi-processados, todas estas operações podem produzir uma poluição localizada de metais. Os metais associados a áreas de desenvolvimento industrial incluem: cromo ferro, ouro, chumbo, e mercúrio. A Tabela 1.1 apresenta os sectores industriais que têm uma maior descarga de íons de metais pesados nos seus efluentes (Volesky, 2001).

Tabela 1.1 Sectores industriais com maior presença de metais pesados nos seus efluentes (Volesky, 2001).

Industria	Metal
Operações de mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, Cr, As, Se, V
Operações de electrodeposição	Cr, Ni, Cd, Zn
Processamento do metal	Cu, Zn, Mn
Geração de energia	Cu, Cd, Mn, Zn
Indústria nuclear	U, Th, Ra, Am, Sr
Operações especiais	Hg, Au, Ag e metais preciosos

Directa ou indirectamente a indústria é particularmente responsável pelos problemas ambientais do planeta como o efeito estufa, o buraco na camada de ozono, a esterilização dos solos e a poluição do ar e das reservas de água. Os cientistas, as instituições internacionais e os governos estão preocupados com os efeitos negativos das actividades industriais no planeta. É por todas estas causas que têm aumentado a imposição de estritas regulamentações ambientais por novas tecnologias na remoção de metais pesados (Gaballah e Kilbetus, 1998).

1.1.1 Metais pesados e o meio ambiente

A poluição ambiental com metais pesados de diversas actividades tais como a exploração mineira, a industrialização e a urbanização, contribuem para acelerar o crescente aumento dos metais na ecosfera (Puranik e Paknikar, 1997). Uma das razões que levam a considerar os metais pesados como uns dos principais poluentes inorgânicos são por um lado a sua mobilidade em ecossistemas aquáticos, a sua toxicidade, e por outro lado o facto de estarem presentes em pequenas concentrações diluídas, a sua persistência implica que ao longo do tempo e através de fenómenos de ampliação naturais, torne as concentrações diluídas em elevadas até ao ponto de adquirirem efeitos tóxicos (Atkinson et al., 1998). Na Figura 1.2 são apresentados os limites máximos para alguns metais em águas segundo EPA (Environmental Protection Agency).

Tabela 1.2 Limites máximos aceitáveis de alguns metais em água (EPA).

Elemento	Limite EPA ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Arsénio	0
Cádmio	0,5
Chumbo	0
Níquel	7
Zinco	500
Prata	0,001
Cobre	100

Por estas razões a sua presença em ecossistemas aquáticos constitui um dos problemas ambientais duma importância relevante, uma vez que potencia a sua acumulação ao longo da cadeia alimentar, causando sérios riscos para animais e ao homem (Lopez et al., 2002). Sendo assim torna-se difícil de seguir os metais pesados ao entrarem nos ecossistemas, uma vez que devido a sua acumulação passam de um nível trófico para outro superior, acabando por atingir o homem no seu topo (Volesky 2001).

A longo prazo os riscos ambientais associados aos metais pesados focaram as atenções para a sua rejeição nas águas residuais, pelo que o controlo das descargas de metais pesados e a sua remoção se tornou num desafio (Volesky, 2001). De um ponto de vista ambiental as águas contaminadas por metais pesados devem ser tratadas na fonte de emissão, antes de serem descarregados nos meios hídricos, não só para evitar a contaminação, como para permitir a sua recuperação, reciclagem e haver uma maior poupança energética e de recursos naturais

(Tsezos et al., 1995), contribuindo assim para a minimização dos impactos ambientais, bem como, para proteger a utilização deste recurso devido a sua crescente escassez (Lehman et al., 2001).

O reconhecimento dos efeitos tóxicos e dos impactos negativos dos metais pesados no ambiente e com vista há protecção das reservas de água doce superficiais e subterrâneas, levaram a União Europeia a uma revisão do quadro legislativo, com o objectivo de alcançar metas mais rigorosas no que respeita á protecção das águas naturais provenientes de fontes de contaminação, o que inclui uma diminuição dos valores limites de emissão para os metais pesados. Na Tabela 1.3 estão representados os limites legais para a descarga do crómio em águas superficiais e esgotos em vários países (Tahir e Naseem, 2007).

Tabela 1.3 Limites legais de descarga de crómio em águas superficiais e esgotos em vários países (Tahir e Naseem, 2007).

País	Limites legais de descarga de crómio (mg.L ⁻¹)	
	Águas superficiais	Esgotos
Áustria	4,0	15
Brasil	0,5	0,5
Espanha	2,0	4,0
França	1,0	-
Italia	2,0	4,0
Portugal	2,0	2,0

Actualmente começa-se a verificar uma interdependência entre a extensão da poluição por metais e a resistência bacteriana nos ambientes aquáticos. A selecção de microorganismos resistentes e a sua utilização como bioindicadores de ambientes poluídos tem demonstrado ser uma ferramenta sensível e de confiança para a detecção de metais abaixo do limiar da sua toxicidade. A utilização de peixes, algas, bactérias está a ter uma adesão crescente para a avaliação de ecotoxicidade integrada, para permitir uma maior compreensão dos potenciais perigos associados à descarga de águas contaminadas por metais (Hassen et al., 1998).

Na Tabela 1.4 são apresentados alguns metais pesados que têm um efeito mais significativo sobre o meio ambiente (Wase e Forster, 1997). No entanto são os metais preciosos ou estratégicos, não constituindo necessariamente uma ameaça ambiental, são os principais alvos para a sua recuperação a partir de soluções muito diluídas (Volesky, 2001), pelo facto de se verificar um esgotamento dos recursos naturais disponíveis como pela desorganização geopolítica que pode estar associada ao seu fornecimento (Volesky, 2001). No entanto estes metais só são recuperados quando se tornam suficientemente concentrados ao ponto de voltarem a ser reincorporados no processo ou novamente comercializados.

Tabela 1.4 Metais pesados que têm um considerável efeito ambiental (Wase e Forster, 1997).

Cádmio	Mercúrio	Estanho	Crómio
Cobre	Prata	Níquel	Zinco

1.1.2 Metais Pesados e a Saúde Humana

Ao longo da história a toxicidade dos metais já esteve associada a grandes acidentes com graves consequências na saúde, como o caso da população da Japonesa que vivia na baía de Minimata, que comia peixe e marisco contaminado por metil-mercúrio manifestando doenças neurológicas, também nas margens do rio Jinstsu as populações alimentavam-se de arroz, quando este era irrigado por águas contaminadas com cádmio, chumbo e níquel (Rostami e Joodaki, 2002). A perigosidade destes metais está associada a danos no sistema nervoso, fígado, ossos e também ao bloqueio de grupos funcionais de enzimas vitais (Malik, 2004).

De um ponto de vista fisiológico; Valls e Lorenzo (2002) classificaram os metais em três categorias: i) essenciais não tóxicos (Ca e Mg); ii) essenciais mas nocivos acima de determinadas concentrações (Fe, Cu, Mn, Zn) e iii) tóxicos, quando prejudicam o metabolismo ou o crescimento de um organismo, Hg, Pb, e Cd (Fasim et al., 2002).

A disponibilidade destes metais no ambiente é geralmente baixa, mas as células têm mecanismos de transporte activo para a sua acumulação. A concentração destes metais torna-se problemática para o organismo não só quando excede os níveis fisiológicos, mas também quando é deficitária (Blackwell et al., 1997). Os problemas de saúde relacionados com os metais pesados podem revelar-se de uma forma crónica ou aguda, reflectindo-se no bem-estar individual e na sociedade (Volesky, 2001).

Os efeitos tóxicos dos metais pesados manifestam-se geralmente como resultado da sua capacidade de coordenação, o que pode resultar no bloqueamento de grupos funcionais e a substituição de metais essenciais em biomoléculas com funções importantes, modificações conformacionais, desnaturação e inactivação de enzimas e a alteração da integridade celular, o que se reflecte no crescimento, aumento da fase de latência e perturbações na morfologia e fisiologia (Blackwell et al 1995).

Os metais mais perigosos de um ponto de vista toxicológico para o ser humano são o mercúrio, o chumbo, o cádmio e o crómio. São metais não essenciais, sem qualquer função biológica. Destes o cádmio é o mais utilizado em baterias de níquel-cadmio, em pigmentos, revestimentos, ligas e componentes electrónicas (Zouboulis et al., 2004), fertilizantes e fungicidas (Adamis et al., 2003). Uma exposição a elevados níveis de cádmio provoca disfunções renais, degeneração dos ossos, danos no fígado e no sangue, sendo considerado um composto cancerígeno para o homem (Yun e Volesky, 2003).

O chumbo é um metal perigoso muito tóxico para o Homem e para as plantas, com características cumulativas e não degradativas, podendo causar danos ao nível do sistema nervoso, renal e reprodutor (Sheng et al., 2004). Já o cobre é um metal essencial, mas torna-se tóxico a partir de determinadas concentrações. A toxicidade deste metal reflecte-se essencialmente ao nível enzimático, com uma incidência especial nas enzimas cuja actividade

depende dos grupos sulfidril e amino. Nos seres humanos estão descritos registos de envenenamento agudo por ingestão, com sintomas que incluem danos nos rins, fígado e febre com sintomas de gripe (Sze et al., 1996).

1.2 Breve abordagem ao Ião Crómio

O elemento crómio pertence ao grupo dos metais de transição, descoberto em 1797 pelo químico francês Louis Vauquelin. O seu nome deriva da palavra grega chroma que significa cor, porque vários dos seus compostos conhecidos serem coloridos (Martins, 2004). Uma descrição mais somaria das suas propriedades físicas são apresentadas na Tabela 1.5 Possui uma configuração electrónica $[Ar].3d^4.4s^2$, sendo que o número de oxidação mais alto correspondente ao total de electrões dos subníveis 3d e 4s. Os seus estados de oxidação variam entre -2 e +6, sendo os estados de oxidação +3 e +6 os mais estáveis no ambiente (Martins, 2004). Este elemento é sétimo mais abundante na terra e o vigésimo primeiro na crosta terrestre onde varia entre 100 e 300 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Ferraz, 2007). O principal minério de cromo é a cromite ou o dicromato de ferro (FeCr_2O_4), encontrado maioritariamente na África do Sul com 96% das reservas mundiais, Rússia e Filipinas. Outras fontes menos comuns de encontrar o crómio incluem cromato de chumbo, PbCrO_4 e o ocre de crómio Cr_2O_3 (Quintelas, 2007).

Tabela 1.5 Propriedades físicas do crómio.

Símbolo Químico	Cr
Cor	Metálico prateado
Características	Duro, resiste à corrosão
Ponto de fusão	1907°C
Ponto de ebulição	2671°C
Número atómico	24
Massa molar	51,996 g
Densidade	7,14 g cm^{-3}
Volume atómico	7,23 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Raio atómico	1,30 Å
Raio covalente	1,18 Å
Electronegatividade	1,66

O crómio é um metal branco-prateado, brilhante, com um elevado grau de dureza, resistente aos agentes corrosivos normais e raramente encontrado no estado livre na natureza Figura 1.2.

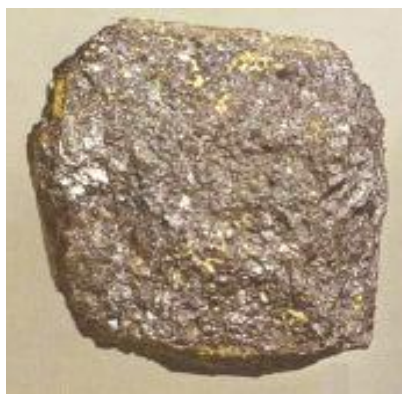


Figura 1. 2 Minério de crómio.

A produção mundial do crómio estima-se em 10^7 t.ano⁻¹, deste 60 a 70 % destina-se á produção de metalóides como o aço inoxidável, 15% é utilizado em processos químicos industriais, em particular em indústrias têxteis e de curtumes, produção de pigmentos e tintas, e no revestimento de superfícies por deposição electrolítica. Utilizado como protecção contra a corrosão, produção de catalisadores, bactérias, fungicidas e conservantes de madeira e no alumínio anodizado na indústria de aviação (Ferraz, 2007). Além disso, é muito utilizado na indústria de curtumes onde se prevê que haja uma perda de sais de crómio para o meio aquático de 25 a 30% (Tahir e Naseem, 2007). Estas aplicações tornaram o crómio num serio contaminante do ar, solo e da água. O crómio encontra-se distribuído na Natureza de acordo com a Tabela 1.6 (Quintelas, 2007).

Tabela 1.6 Distribuição do crómio na Natureza (Quintelas, 2007).

Material	Concentração de crómio (mg.L ⁻¹)
Solos	5-3000
Àgua doce	0,001-0,08
Água do mar	$4 \cdot 10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-5}$
Plantas terrestres	0,23
Plantas marinhas	1
Animais terrestres	0,075
Animais marinhos	0,2-1
Tecidos (mamíferos)	0,025-0,85
Eritrócitos	0,0015

Os elevados estados de oxidação do crómio conferem-lhe maior solubilidade, reactividade e toxicidade, enquanto que para estados de oxidação mais baixos o metal tem uma solubilidade menor. Das espécies mais

comuns, Cr(III) e Cr(VI), o cromo trivalente é mais estável, precipitando em solução de pH neutro a ligeiramente ácido, tendo pouca mobilidade sistemas aquáticos devido à sua baixa solubilidade em água (Quintelas, 2007).

A EPA (Environmental Protection Agency) definiu o limite máximo de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ de crómio para a água destinada ao consumo Humano, estabelecendo para as descargas de águas residuais o limite de emissão de crómio de 2mg.L^{-1} , fixando um valor limite para o Cr(IV) de $0,05 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Park et al., 2005). Em Portugal o valor limite de emissão (VLE) de crómio total em águas residuais é de 2mg.L^{-1} , existindo uma tolerância para a descarga do Cr (IV), cujo (VLE) é de $0,1 \text{mg.L}^{-1}$ (Decreto Lei nº 236/98 de 1 de Agosto).

1.2.1 A importância do Crómio

A procura de crómio tem vindo a aumentar globalmente devido a sua ampla utilização em vários sectores industriais; indústria metalúrgica, química e de curtumes de couro, devido às suas diversas propriedades físico-químicas. Esta grande procura faz dele um metal com um papel significativo no quotidiano do ser humano. Algumas das suas aplicações mais importantes são enumeradas a seguir (Baral, 2007):

- A sua resistência a corrosão aumentou a sua aplicação no endurecimento do aço e de ligas.
- Utilizado na galvanização para produzir uma superfície dura, brilhante e resistente a corrosão.
- Utilizado no vidro para transmitir um tom esverdeado.
- Utilização variada na preparação dos catalisadores.
- Utilização de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ com agente oxidante.
- Utilização na indústria têxtil como corante.
- Devido a sua estrutura cristalina, à moderada expansão térmica e ao seu alto ponto de fusão, é utilizado como cromato em alumínio para produzir formas.
- Utilizado em recuperadores, fornos siderúrgicos como um componente importante devido ao seu alto ponto de fusão ($1700\text{-}1900 \text{ }^\circ\text{C}$).
- Utilizado no curtimento de couro.
- Utilizado na síntese da indústria química.

Ao longo dos anos têm-se vindo a constatar que existe uma forte vontade de substituir o crómio por outros metais, como, cobalto, níquel, mas estes não são globalmente aceites devido ao seu alto custo. Por isso fazem com que o crómio seja ainda mais procurado.

1.2.2 Crómio como elemento essencial

Durante muitos anos só os efeitos tóxicos eram conhecidos mas nas últimas décadas a forma trivalente do crómio começou a ser vista de forma diferente. Para além de não ser vista como responsável por vários efeitos tóxicos, é considerado um elemento essencial, quando relacionado com o metabolismo dos lípidos e glícidos, já que em concentrações aproximadamente $100 \mu\text{g.kg}^{-1}$ é fisiologicamente activo.

Um facto muito importante para o crómio, é que este aumenta a ligação da insulina às células, aumentando assim o número de receptores e activa a proteína cinase do receptor da insulina às células o que traduz num aumento da sensibilidade da mesma (Peixoto et al., 2005). Este processo contribuiu para a redução da resistência à insulina, o que se traduz numa redução de factores de risco de doenças cardiovasculares e dos diabetes do tipo 2.

Estudos comprovam que indivíduos que sofrem de diabetes tipo 2 tem níveis de crómio mais baixo que os saudáveis, os níveis de crómio no plasma em pacientes com doença coronária arterial, são muito mais baixos que em pessoas normais, pessoas com deficiência de crómio pode aumentar a tolerância à glucose e ainda que altas concentrações de crómio trivalente aumentem a síntese de ácidos gordos e colesterol no fígado, as doses fisiológicas parecem diminuir o colesterol existente no soro (Peixoto et al., 2005).

Anderson (2002) afirmou que o consumo de comidas refinadas, incluindo açúcares simples aumenta o problema de insuficiência de crómio na dieta já que estas comidas, para além de terem baixo teor em crómio também causam perdas adicionais deste mesmo elemento. Perdas de crómio também aumentam durante a gravidez, exercício físico intenso, infecções, lesão física e algumas formas de stress. Suplementação com crómio leva a melhorias na tolerância à glucose, e insulina. O crómio também tende a normalizar os níveis de açúcar no sangue.

1.2.2.1 Usos terapêuticos

O crómio tem várias aplicações para usos terapêuticos. A deficiência de crómio pode estar relacionada com uma nutrição inadequada, de uma má adsorção intestinal ou ainda de uma deficiência em proteínas. Para a prevenção desta deficiência é preferível melhorar a dieta que recorrer à suplementação enquanto que no tratamento deve-se recorrer preferencialmente a suplementação (Peixoto et al., 2005). Quando existem algumas deficiências de manganês estas podem ser tratadas recorrendo ao crómio.

Um dos importantes usos do crómio está na redução de concentrações de colesterol no plasma com um aumento dos níveis de crómio, o suplemento de crómio aumenta a tolerância à glucose na presença de uma reduzida resposta de insulina. Casos de subnutrição como kwashiorkor, marasmo ou falta de calorías e proteínas são melhorados quando se administra uma dose de 250µg de crómio. Uma das doenças dos animais a aterosclerose pode ser reduzida com a aplicação de crómio.

O crómio em quantidades vestiginais é uma boa alternativa para os esteróides anabolizantes. O mecanismo anabolizante proposto envolve um aumento da actividade da insulina que por sua vez estimula a entrada de aminoácidos para as células. O sal de crómio mais utilizado para este efeito é o picolinato de crómio mas há indícios de que estes suplementos, em adição à quantidade de crómio normalmente ingerida na dieta podem eventualmente conduzir a anemias (Young et al., 1995).

1.2.3 Efeitos da toxicidade do crómio

Tal como os outros metais pesados o crómio, segundo contaminante inorgânico mais comum encontrado em lençóis de água e em zonas de deposição de matérias perigosas, pode apresentar níveis de toxicidade elevados. A solubilidade, disponibilidade e toxicidade dos iões metálicos é determinada pelo seu estado de oxidação. No caso

do crómio elevados estados de oxidação conferem-lhe maior solubilidade, reactividade e toxicidade, enquanto que para estados mais baixos o metal tem uma solubilidade menor (Ferraz, 2007). A forma hexavalente do crómio normalmente presente na forma de cromato (CrO_4^{2-}) ou dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), ambos muito solúveis e com elevada toxicidade apresentam níveis de toxicidade elevados em relação a outros estados de valência (Quintelas, 2007).

Há mais de um século que a exposição ao crómio está associada á indução de cancro nos seres humanos. O cancro mais comum é o do pulmão seguido o da cavidade sinonasal. Na Tabela 1.7 apresentam-se alguns dos sintomas /efeitos tóxicos causados pela exposição excessiva ao crómio (Peixoto et al., 2005).

Considerado tóxico para as plantas e animais, a forma hexavalente do crómio é um agente oxidante forte, e um potencial carcinogénico (Ferraz, 2007), causando irritação do aparelho respiratório (Quintelas, 2007). A ulceração e perfuração do septo nasal e tumor pulmonar, danos no fígado e rins e hemorragias internas causadas pela excessiva inalação crónica e ingestão de Cr(VI), (Ferraz, 2007, Tahir e Naseen, 2007). A exposição a crómio trivalente não causa esses efeitos embora se tenha verificado em algumas pessoas efeitos alérgicos a este ião.

Nos adultos, a dose letal oral dos cromatos solúveis está entre os $50\text{-}70 \text{ mg.kg}^{-1}$ de peso corporal. Os sintomas clínicos são o vómito, diarreia e perdas de sangue no tracto gastrointestinal causando um choque cardiovascular.

Tabela 1.7: Efeitos tóxicos causados pela exposição excessiva ao crómio (Peixoto et al., 2005).

Exposição	Sintomas/Efeitos Tóxicos	Prevenção
Inalação	Irritação das membranas mucosas dos brônquios; sintomas que vão desde a tosse até ataques asmáticos e cancro do pulmão.	Máscara de protecção.
Pele	Irritação primária; dermatite alérgica e de contacto.	Luvax e vestuário de protecção
Olhos	Dor; ardor.	Óculos de protecção
Ingestão	Gastrites; erosão da mucosa	Não beber, comer ou fumar no trabalho.

A genotoxicidade do crómio é caracterizada pela danificação das bases do DNA e a estrutura de açúcar- fosfato, sendo que esta última está ligada a lesões relacionadas com o metal, embora o mecanismo ainda não esteja completamente esclarecidos. As lesões no DNA podem ocorrer por acção directa (interacções Cr-DNA) ou indirecta (através de radicais de oxigénio). As ligações do Cr às bases de DNA são do tipo covalente ou interacções iónicas e ocorrem preferencialmente com a guanina, e ligações fosfodiéster (Peixoto et al., 2005).

2 Métodos Tradicionais de Remoção de Metais Tóxicos

Actualmente, o tratamento de efluentes é um dos mais importantes objectivos para as indústrias principalmente, aquelas que cujos efluentes contêm metais pesados, podendo constituir um grande problema para o meio ambiente (Volesky e Holan, 1995).

Actividades como a exploração mineira ou o processamento de metais, nomeadamente a electrodeposição e o acabamento de superfícies, a produção de circuitos electrónicos, produtos químicos ou farmacêuticos geram inevitavelmente, águas residuais contaminadas por metais pesados que por consequência a sua descarga vai aumentar a presença de metais pesados no meio ambiente (Davis et al., 2000).

Devido aos efeitos tóxicos destes metais sob o ecossistema, é de vital importância e sendo a sua descarga controlada pela legislação, existe a necessidade de eliminar de forma eficaz estes elementos das águas residuais resultante destas actividades (Lazaridis et al., 2003). O método ou técnica escolhida tem de apresentar baixo custo, e que consiga tratar grandes volumes de efluentes.

Várias técnicas têm vindo a ser desenvolvidas, com o objectivo de remover metais pesados de águas residuais. Técnicas envolvendo mudanças de pH para provocar precipitação, entre as quais a precipitação química (Esalah, 2000), permuta iónica, osmose inversa e adsorção (Ahmed et al., 2002 e Weirich e tal., 2002, Ravindran et al., 1999 e Toles et al., 2002). Os métodos biológicos desde que ambientalmente combatíveis também se revestem de grande interesse. A remoção via biológica inclui o uso de musgos (Ho e tal., 2000, Martins e Boaventura 2002), algas (Sag e tal., 2002), ou microrganismos como bactérias e fungos (Volesky, 1990, Padmavathy e tal., 2003).

Entre os diferentes métodos alternativos para o tratamento de efluentes, os mais utilizados são a precipitação química, a coagulação, adsorção com carvão activado, a permuta iónica e os processos de separação por membranas. Porém a aplicação destes métodos é frequentemente restrita por razões técnicas ou económicas, sobretudo para as unidades industriais de pequena e média dimensão. De seguida são apresentados alguns métodos de remoção de metais em solução aquosa.

2.1 Precipitação Química

Este é o método mais comum na remoção de metais pesados antes de serem descarregados nos meios hídricos ou no solo. Os metais são convertidos para uma forma insolúvel (partículas) pela reacção química de precipitação entre o metal e o reagente. As partículas formadas por essa reacção são removidas da solução por filtração e/ou sedimentação. Normalmente as operações exigidas por este processo incluem a neutralização, precipitação, coagulação/floculação e a separação das fases sólida e líquida.

A precipitação é auxiliada pela utilização de coagulantes, que provocam a formação de pequenas partículas suspensas em solução, para reunir em grandes agregados. Frequentemente são utilizados polímeros como coagulantes.

A eficácia deste processo depende de vários factores, incluindo o tipo e a concentração dos metais presentes em na solução, o coagulante utilizado, as condições da reacção (especialmente o pH), bem como a presença de outros compostos que podem inibir a reacção.

Quando se pretende remover metais por precipitação na forma de hidróxidos, deve ajustar-se o pH da água para que os metais formem precipitados insolúveis, pois os hidróxidos são especialmente sensíveis ao pH. Para a maioria dos hidróxidos metálicos a solubilidade mínima ocorre no intervalo de pH 9-11.

O pH óptimo da precipitação depende do metal a ser removido como do ião utilizado (hidróxido, carbonato, ou sulfureto) o melhor processo deve ser determinado caso a caso. A eficiência para um dado composto pode ser calculada a partir das constantes de solubilidade disponíveis em Benefield e Morgan, (1990), bem como em outras fontes, Perry Handboock of Chemistry. Quanto menor a constante de solubilidade mais efectiva será a precipitação do metal desejado (EPA, 2000).

A precipitação surge como uma aparente solução ideal na limpeza de águas contendo metais tóxicos, mas há alguns factores que afectam a eficiência de remoção. Na Tabela 2.1 apresentam-se as principais vantagens e desvantagens da precipitação química.

Tabela 2.1 Vantagens e desvantagem da precipitação química (EPA, 2000).

Vantagens	Desvantagens
Simplicidade de execução, não necessita de operadores qualificados.	A eficiência pode ser afectada pela acidez, presença de outros sais e solventes em solução.
Viável e eficaz.	Formação de grande volume de lamas, que têm de ser depositadas em aterros, com custos consideráveis inerentes
Barato, baixa manutenção.	A utilização de polímeros pode tornar o processo caro

2.2 Permuta Iónica

A permuta iónica é usada para o tratamento de águas subterrâneas, superficiais e na remoção de metais pesados de efluentes contaminados. É comum no amaciamento e desmineralização da água para consumo humano ou utilização em processos industriais (Metcalf e Eddy, 2003).

É um método que consiste na permuta de iões em solução com outros iões num dado meio utiliza um permutador iónico para remover metais em solução e os concentrar na sua superfície. A permuta pode ser feita a partir de resinas naturais ou sintéticas, polímeros orgânicos ou inorgânicos, ou materiais que contêm grupos funcionais iónicos; estas contem catiões ou aniões fixos capazes de fazer uma troca reversível com iões móveis em soluções.

Uma coluna de permuta iónica é geralmente regenerada com ácido forte quando se trata de um trocador catiónico, este é o tipo de coluna utilizada para a remoção de metais pesados. Embora este método seja

apropriado para remover contaminantes em concentrações diluídas e tenha boa selectividade no processo, é custoso devido às resinas e a regeneração destas (Zoboulis et al., 2004).

Grande parte das resinas de permuta iónica usadas no tratamento de efluentes é sintética e produzidas por polimerização de compostos orgânicos, originando uma estrutura tridimensional porosa. Os primeiros permutadores usados num processo de permuta iónica eram inorgânicos, uns obtidos por via sintética outros obtidos por via mineral, actualmente os que representam uma maior capacidade, estabilidade e selectividade são, em geral obtidos a partir de polímeros orgânicos ou resinas (Ferreira e Mota, 2003).

A permuta iónica é geralmente a melhor escolha para pequenos sistemas, remove mais de 90% de compostos como: bário, cádmio, prata, nitritos e nitratos (Tech Brief, 1997). Tem muitas vantagens; é um processo que usa materiais de elevada pureza e é um método relativamente barato. Uma das vantagens mais atractivas é que permite alcançar baixíssimas concentrações de metal, no tratamento de grandes volumes. Mas como em todos os métodos este também tem o seu lado menos positivo. É um método não selectivo cujo desempenho é sensível ao pH, não é adequado para tratar soluções altamente concentradas de metal (Smith, 1981).

2.3 Electroextracção

A electroextracção é um processo que permite remover uma grande quantidade de metais pesados. No entanto para promover uma remoção eficiente necessita de soluções muito concentradas em metal. Isto leva a que a electroextracção seja frequentemente usada em combinação com a permuta iónica.

Uma vantagem deste método que usa uma célula electroquímica para recuperar os iões metálicos dissolvidos em solução, é a sua capacidade de remover apenas o metal em solução, sem remover as impurezas presentes. Assim os iões metálicos podem ser reutilizados (in www.p2pays.org, 2008).

Este processo promove a remoção de metais de efluentes por acumulação de metal no cátodo de uma célula electroquímica. Existem dois tipos de cátodos: placas paralelas e rede de fibras de carbono. A quantidade de metal removido no cátodo utilizando fibra de carbono é mais baixa e envolve mais custos do que o sistema utilizando placas paralelas. Após o tratamento o efluente pode ser descarregado ou enviado para outro sistema de tratamento (Quintelas, 2000).

2.4 Evaporação

Este método consiste, na evaporação da água residual de modo a concentrar o ião metálico, possibilitando a sua recuperação e posterior reutilização. A evaporação pode ser feita recorrendo a um evaporador ou por destilação em vácuo. Este processo é usado a escala industrial e é adequado para a maioria dos sistemas geradores de águas residuais contaminadas, excepto para aqueles em que todos os constituintes da água residual são retidos no produto, pois existe a possibilidade de danificação dos evaporadores (Quintelas, 2007).

Na recuperação por evaporação todos os constituintes não voláteis da água residual são retidos no produto concentrado. Na prática esta é a grande desvantagem deste método, uma vez que a progressiva acumulação de

impurezas pode resultar em práticas de revestimento metálico defeituoso tais como a descoloração ou a perda da resistência do metal (Martins, 2004).

Este processo tem sido utilizado na recuperação de muitos metais dependendo da sua atractividade e do valor do metal em análise. Apresenta geralmente custos de operação baixos mas é extremamente dispendiosa em termos de energia. As necessidades energéticas podem ser reduzidas usando evaporadores de efeito múltiplo o que implica, maiores custos de investimentos (Quintelas 2007).

2.5 Biorremediação

A biorremediação consiste no controlo e na manipulação de processos biológicos, na qual organismos vivos, normalmente plantas ou microorganismos, fungos e bactérias que são utilizados para remover, degradar ou reduzir a toxicidade das substâncias no meio ambiente poluentes (Carvalho, 2006, Quintelas, 2007). A sua inserção neste capítulo deve-se ao facto de ser um método alternativo, que tem vindo a ganhar relevo pela actual comunidade científica no tratamento de ambientes contaminados, tais como águas superficiais, subterrâneas, solos, resíduos e efluentes industriais.

Ao contrário de outros processos a biorremediação elimina os contaminantes sem dispersá-los através do solo. Os produtos finais desta degradação são o dióxido de carbono, água e a biomassa microbiana. Os seus benefícios, quando utilizados de forma correcta, recuperam ecossistemas contaminados, auxiliam no tratamento de resíduos e efluentes, bem como na desobstrução e limpeza de equipamentos, mas quando utilizado de forma inadequado, ou não sendo observado as suas peculiaridades, a biorremediação pode desequilibrar o ecossistema (Carvalho, 2006).

Dentro da biorremediação destacam-se a bioestimulação e a bioadição que utilizam microorganismos. A sua aplicação isolada ou combinada poderá conduzir a uma rápida e completa degradação de poluentes (Quintelas, 2007).

A bioestimulação tem por objectivo aumentar o número ou estimular a actividade dos microorganismos da comunidade indígena, degradadores de uma determinada região contaminada através de adição de nutrientes, receptores de electrões ou dadores de electrões. A bioadição consiste na adição de microorganismos, pertencentes ou não á comunidade indígena, com capacidade para degradar o contaminante a remover (Widada et al., 2002). Esta técnica, poderá ainda ser aplicada com o objectivo de transferir para a comunidade indígena a informação genética, presente na estirpe degradadora, necessária à degradação (Top et al., 2002). Outras técnicas de bioremediação têm sido estudadas, como sejam a biotransformação do Cr (VI) em Cr (III) por bactérias redutoras de crómio (Figueira et al., 2000; Bai e Abraham, 2001; Gupta et al., 2003), a fitorremediação que utiliza vários tipos de plantas para remover, transferir, estabilizar ou destruir contaminantes em ambientes poluídos (Vidali, 2001), a fitoextração e a biossorção.

A escolha da estratégia de biorremediação mais apropriada para tratar um determinado local, é determinada por vários factores, tais como as características dos poluentes presentes natureza, concentração e biodisponibilidade e a composição do sistema em termos de nutrientes e população microbiana presente no local (Dua et al., 2002).

A solução mais eficaz poderá passar por uma combinação de diferentes técnicas de biorremediação (Quintelas, 2007).

Microrganismos encontrados no solo, águas subterrâneas e superficiais são capazes de degradar compostos orgânicos utilizando-os como fonte de energia. Em ambiente marinho foram listados 25 géneros de bactérias, uma de algas e 27 de fungos; os mais comuns são: Pseudomonas, Achromobacter, Arthrobacter, Micrococcus, Nocardia, Vibrio, Acinetobacter, Brevibacterium, Corynebacterium, Flavobacterium, Candida, Rhodotorula, Saccharomyces, Rhodosporidium e Sporobolomyces. No solo, foram registados 22 géneros de bactérias e 31 de fungos: os fungos como Penicillium e Cunninghamella sp apresentam maior capacidade de degradação do que Flavobacterium, Brevibacterium e Arthrobacter sp (Rosato, 1997).

2.6 Processos de Separação por Membranas

O que distingue o processo de separação de membranas de outras técnicas de separação é a utilização de uma outra fase, a membrana. Esta fase sólida ou líquida ou gasosa, introduz uma interface entre o volume das duas fases envolvidas na separação e pode originar vantagens de eficiência e selectividade. Este processo é caracterizado pelo facto de a corrente de alimentação ser dividida em duas correntes, a de concentrado e a de permeado, o que implica que a corrente concentrado ou a de permeado será o resultado da separação (produto). As partículas e os solutos retidos na superfície da membrana são continuamente removidos no concentrado que flui tangencialmente ao longo da superfície da membrana. A solução clarificada fluiu através da membrana como permeado com se pode verificar através da Figura 2.1 (Teixeira et al., 2001).

As membranas podem ainda ser naturais ou sintéticas neutras ou carregadas, desta forma as membranas podem ser clarificadas pela sua natureza, estrutura ou morfologia, aplicação e mecanismo de separação. O transporte de espécies seleccionadas pela membrana é conseguido através da aplicação de uma força motriz através da membrana. Esta pode resultar de gradientes de pressão, concentração, potencial eléctrico ou temperatura (Teixeira, 2001).

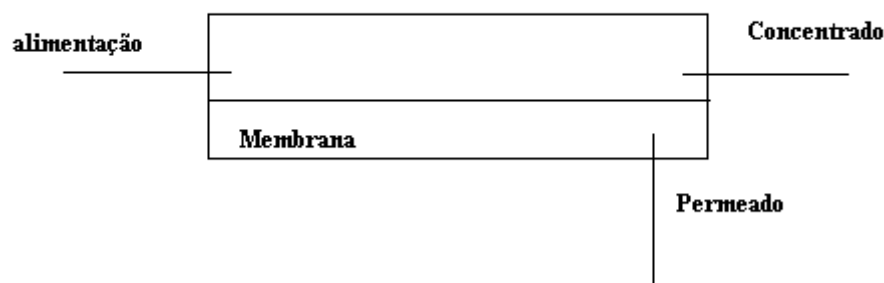


Figura 2. 1 Correntes no processo de separação por membranas (Teixeira et al., 2001).

Existem vários tipos de operação que usam a separação por membranas: electrodiálise, diálise, permeação gasosa, ultrafiltração, osmose inversa, microfiltração, nanofiltração e pervaporação.

2.6.1 Electrólise

A electrólise é uma reacção química mediante a qual há decomposição de um composto diluído ou fundido (electrólito) por meio de um campo eléctrico. O método mais comum do tratamento electroquímico consiste no uso de uma célula electroquímica que permite reduzir os metais ao seu estado de oxidação nulo.

A célula é constituída por dois eléctrodos, um positivo (ânodo) e um negativo (cátodo). Neste processo há uma conversão de energia eléctrica em energia química, os cations carregados positivamente, por exemplo iões metálicos, depositam-se no cátodo e os aniões, carregados negativamente, por exemplo iões halogéneos, migram para o ânodo.

A electrólise é um processo de tratamento de águas residuais e industriais, com o objectivo de remover, através de electrodeposição, os iões metálicos dissolvidos nas águas, por fenómenos eléctricos que ocorrem na superfície dos eléctrodos, ou seja, consiste na deposição catódica selectiva de metais a partir dos seus cations (ex. Ag^+ , Cu^{2+} e Zn^{2+}) presentes no electrólito. A decomposição dos iões metálicos dissolvidos dá-se por reacções de oxidação, que ocorrem no cátodo e de redução, que ocorrem no ânodo, entre o electrólito. Este método é importante para a obtenção de alguns metais, como por exemplo: o sódio, o potássio, o magnésio e o alumínio (Trindade e Santos, 2007).

É importante referir que o processo de electrólise só é adequado para remover a separação de compostos iónicos, não sendo indicado para efluentes que contenham como contaminantes, compostos moleculares e substâncias em suspensão, isto porque utiliza uma diferença de potencial eléctrico aplicado entre um conjunto de membranas selectivas (membranas de permuta cationica e membranas de permuta anionica). Na Figura 2.2 encontra-se uma representação esquemática do processo de electrólise (Trindade e Santos, 2007).

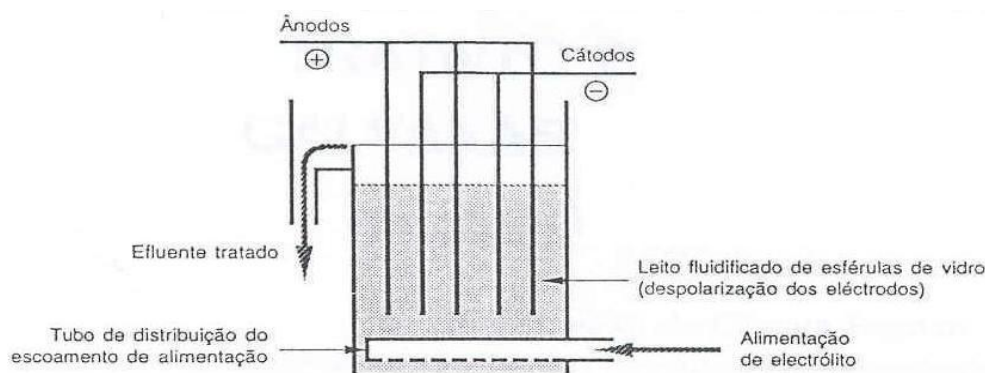


Figura 2. 2 Esquema de um processo de separação por electrólise (Trindade e Santos, 2007).

A electrólise tem sido aplicada com sucesso a um grande número de soluções com ácidos e bases, mas os resultados mais satisfatórios foram obtidos na recuperação de alguns metais tais como estanho, níquel, ouro e

prata. É um processo mais eficiente que a permuta iónica e a osmose inversa no tratamento de soluções com elevadas concentrações de sólidos dissolvidos (in www.p2pays.org).

As células electroquímicas oferecem boas vantagens como opção na remoção de metais, uma vez que o metal aí recolhido pode ser reciclado, para elevadas concentrações de metal a sua remoção pode ser feita numa única etapa. Algumas vantagens e desvantagens relativamente a este método encontram-se na Tabela 2.2

Tabela 2.2 Vantagens e desvantagem da electrólise (Tech Brief, 1997).

Vantagens	Desvantagens
Todos os iões e não iões dissolvidos são removidos	Elevados custos de manutenção
Relativamente insensível ao fluxo	Requer uma constante monitorização
Eficaz no tratamento de efluentes pouco contaminados	Elevada potência eléctrica

2.6.2 Osmose Inversa

A osmose inversa é um fenómeno natural físico-químico. Este método talvez seja o mais simples para o tratamento de efluentes residuais contaminadas por metais pesados. É um processo baseado na pressão osmótica na qual a água perde os seus contaminantes á medida que atravessa uma membrana semi-permeável (LaGrega et al., 1994).

Para melhor compreendermos a osmose inversa teremos que explicar primeiro o processo natural da osmose. Este é um processo que ocorre sempre que uma solução diluída é separada de uma solução concentrada por uma membrana semi-permeável via difusão. A água levada por uma força motriz causada pela diferença na concentração (pressão osmótica) passa através da membrana para a solução concentrada. Quando é aplicada uma pressão superior a pressão osmótica no lado da membrana onde se encontra a maior concentração, o sentido normal do fluxo osmótico é invertido, a água pura passa da solução concentrada através da membrana e assim é separada dos seus contaminantes. A água contaminada fica progressivamente mais concentrada em metais com o decorrer do processo. A água que tenha sido sujeita a este processo pode ser reciclada e os metais recuperados (LaGrega et al., 1994).

Este processo permite a remoção de uma grande variedade de metais e iões (alumínio, cálcio, cloreto, cobre, ferro, chumbo, magnésio, mercúrio, nitratos, prata, ouro), bem como de substâncias orgânica, inorgânicas e bactérias contaminantes (Kocher et al., 2003).

A vantagem mais óbvia da osmose inversa é a simplicidade do processo. Não é necessária a adição de reagentes químicos, pelo que a reutilização dos metais não acarreta qualquer emissão poluente. A sua eficiência não esta fortemente relacionada com a concentração de contaminantes. Adequado para pequenos fluxos. (Tech Brief, 1997). Uma aplicação interessante é na dessalinização da água do mar.

Tal como os outros processos também apresenta aspectos menos favoráveis, o equipamento necessário, embora facilmente encontrado, apresenta custos elevados e é muito especializado, em alguns casos é necessário um tratamento prévio e as membranas estão expostas a encastramentos (Tech Brief, 1997).

O processo apresenta algumas limitações físicas no tratamento de efluentes industriais. Os valores de pH e de temperatura, bem como interações químicas com constituintes do efluente poderão alterar as características da superfície da membrana, o que se traduz numa baixa qualidade do permeado ou mesmo na ocorrência de uma ruptura prematura da membrana (Kocher et al., 2003).

2.6.3 Ultrafiltração

Dos processos de separação por membranas, a ultrafiltração, têm vindo a tornar-se nos últimos anos uma tecnologia cada vez mais atractiva como possível alternativa ao tratamento convencional de águas para consumo.

A ultrafiltração é um processo de separação de membranas muito similar à osmose inversa. É um processo baseado em quedas de pressão onde o solvente, e quando presentes, pequenas moléculas de soluto passam através da membrana sendo recolhidos como permeado (LaGrega et al., 1994). Pode ser efectiva na remoção de partículas (bactérias, vírus e coloides), bem como de macromoléculas responsáveis pela cor e turvação da água, precursores de compostos organoclorados (Kim et al., 1995).

As membranas usadas em ultrafiltração têm um cut-off molecular maior, relativamente a outros processos de separação por membranas (por exemplo a osmose inversa) o que as torna menos eficientes na remoção de moléculas de pequenas partículas.

A ultrafiltração tem uma vasta gama de aplicações no tratamento de águas residuais. Oferece uma série de vantagens: uma superior qualidade da água tratada, sistema mais compacto, fácil controlo de operação e de manutenção, menor utilização de químicos e uma menor produção de lamas (Teixeira et al., 2001).

No entanto para além destas vantagens a aplicação económica deste processo ainda está limitado pelo decréscimo do fluxo verificado ao longo tempo, originando uma menor produção de água tratada, maiores consumos de energia e necessidades frequentes de limpeza das membranas (Teixeira et al., 2001).

2.7 Adsorção

A adsorção é um fenómeno físico-químico onde um componente numa fase líquida ou gasosa é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem á superfície são os chamados adsorbatos (soluto), enquanto a fase sólida que retém o adsorbato é chamada adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Usualmente o adsorvente é composto por partículas que são empacotadas num leito fixo por onde passa a fase fluida. Como o adsorbato se concentra na superfície do adsorvente, quanto maior for superfície do adsorvente, maior será a eficiência da adsorção. Por esse motivo os adsorventes são geralmente sólidos porosos com elevada área superficial (Borba, 2006).

As moléculas adsorvidas são mantidas por forças que provêm da superfície do sólido. Conforme a natureza das forças, segundo Costa (2005), pode distinguir-se dois tipos de adsorção:

➤ Adsorção física - processo semelhante à condensação que envolve forças não específicas designadamente forças de Van der Waals, relativamente fracas. Não há alteração química das moléculas adsorvidas, e a energia de adsorção é pequena (da mesma ordem de grandeza da energia de condensação). Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível.

➤ Adsorção química (quimissorção) – envolve a formação de ligações químicas, pelo que a energia de adsorção é da mesma ordem de grandeza da energia de reacção, e a velocidade aumenta rapidamente com a temperatura. A adsorção química é irreversível e exhibe elevada energia de adsorção, pois o adsorvato forma ligações fortes localizadas nos centros activos do adsorvente.

No primeiro caso podem formar-se várias camadas moleculares sobrepostas, sendo que a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta. No segundo caso, forma-se uma única camada molecular e a força de adsorção diminui à medida que a extensão de superfície ocupada aumenta. Na Tabela 2.3 encontram-se as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção (Smith, 1981).

Na adsorção, a energia superficial livre do sistema (ΔG) sofre um abaixamento, o que corresponde a um processo espontâneo, isto é, ΔG é menor que zero. Por outro lado o fenómeno é acompanhado de uma diminuição dos graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvido só podem deslocar-se sobre a superfície do adsorvente, o que implica que variação de entropia (ΔS) seja menor que zero. Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, a variação da entalpia (ΔH) será menor que zero, mostrando que a adsorção é um processo exotérmico. Em sistemas fechados a pressão constante, o aumento da temperatura prejudica o seu desenvolvimento (Ribeiro e Figueiredo, 1987).

Ao longo das últimas décadas a adsorção tem demonstrado que é um método alternativo viável e eficaz para a remoção de baixos níveis de metais de águas residuais e de abastecimento. Alguns dos adsorventes utilizados como o carvão activado, alumina, sílica, bentonite, turfa, géis, zeolites e materiais resinosos (Tahir e Naseem, 2007). Destes o mais utilizado é o carvão activado. Este pode ter origem em diversos materiais, sendo os mais comuns a lenhite e o carvão betuminoso (Quintelas, 2007).

O carvão granular obtido a partir destes materiais tem tido a mais vasta aplicação em tratamento de efluentes. Dependendo da origem do carvão este pode adquirir propriedades específicas, simplificando assim a sua escolha para uma dada aplicação. Uma das vantagens economicamente favorável, da sua aplicação é que normalmente é possível a sua regeneração. Neste processo de regeneração, o objectivo é remover os materiais adsorvidos pela superfície do carvão; podendo ser feita por via térmica, aplicação de vapor, extracção por solvente, oxidação química ou tratamentos ácidos/alcalinos. Este processo não é muito utilizado na remoção de metais pesados em larga escala por motivo de a relação eficiência/preço ser baixa (Quintelas, 2001).

Tabela 2.3 Diferenças entre adsorção química e adsorção física (Smith, 1981).

Crítério	Adsorção Química	Adsorção Física
Adsorvente	Alguns sólidos	Todos os sólidos
Adsorvido	Alguns gases	Todos os vapores
Zona de temperatura	Geralmente alta	Baixa
Quantidade adsorvida por unidade de massa	Baixa	Alta
Adsorção a baixa Pressão	Alta	Baixa
Adsorção a alta Pressão	Ligeiro aumento	Alta
Especificidade	Alta (adsorção só em centros activos)	Baixa (Toda a superfície disponível)
Cobertura superficial	Monocamada	Camadas múltiplas
Reversibilidade	Frequentemente irreversível	Reversível
Calor de Adsorção	Alto (5-100 kcal mol ⁻¹)	Baixo (0,5-5 kcal mol ⁻¹)
Energia de activação	Alta	Baixa (< 1 kcal mol ⁻¹)

2.8 Biossorção

A capacidade de certos microorganismos concentrar metais pesados é bem conhecida, no entanto somente nas últimas décadas é que os microorganismos têm sido usados como uma alternativa na recuperação de metais pesados. O termo “biossorção” é definido como um processo no qual sólidos de origem natural ou seus derivados são usados na remoção/recuperação de metais pesados em meio aquoso. Estes podem vir a ser uma excelente alternativa, ou uma tecnologia adicional para a remoção de metais, representando um processo de interesse tanto económico como ambiental.

Esta capacidade para fixar e para retirar os metais dos meios aquáticos é uma consequência da presença de numerosos grupos químicos na superfície da biomassa, tais como grupos acetamidas da quitina, grupos aminas e fosfatos dos ácidos nucleicos, grupos amino, sufrídnas e carboxílicos das proteínas e grupos hidroxílicos dos polissacarídeos (Mark et al., 2007).

A capacidade de remoção, como os mecanismos de acumulação, dependem amplamente do tipo de biomassa utilizada, nas diferenças da composição da parede celular, bem como do metal em análise. Contudo existem factores externos, como o pH, a temperatura, a luminosidade e a natureza do adsorvato (Martins, 2004), que influenciam o mecanismo de actuação e consequentemente, a eficiência e selectividade da acumulação.

A biossorção tem recorrido a diversos materiais de baixo custo, que reduzam a concentração de metais pesados para níveis ambientalmente consideráveis (Volesky, 2001), tais como: bactérias (Strandberg et al., 1981; Scott e Karanjkar, 1992; Sag e Kutsal, 1995), fungos (Tobin et al., 1984; Huang et al., 1991; Fourest et al., 1994;

Matheickal and Yu, 1997), leveduras (Huang et al., 1990; Volesky et al., 1993; Matheickal e Yu, 1996), turfa (Ferguson et al., 1989; Breuer and Melzer, 1990; Jeffers et al., 1989), algas de água doce (Crist et al., 1981; Ozer et al., 1994), algas marinhas (Holan et al., 1993; Chong e Volesky, 1995; Fourest e Volesky, 1996; Matheickal e Yu, 1996; Matheickal et al., 1997; Feng e Aldrich, 2003), e outras (Freer et al., 1989; Deshkar et al., 1990; Schneider et al., 1995, Davis et al., 2003; Gavrilesca, 2004, Malik, 2004; Tsezos, 2001; Feng e Aldrich, 2004 Davis et al., 2003; Kapoor e Viraraghavan, 1995; White et al., 1995, Wang, et al., 2006; Lata, et al., 2006; Shukla e Pai, 2005).

O processo de biossorção envolve uma fase contínua (adsorvente ou biossorvente; material biológico) e uma fase líquida (solvente, normalmente água) contendo uma espécie dissolvida, o adsorbato (ião metálico). Se a afinidade entre o solvente e a espécie que se pretender adsorver for elevada, este será atraído por diversos mecanismos. O processo continua até que o equilíbrio seja estabelecido. O grau de afinidade do adsorvente para o adsorbato determina a sua distribuição entre as fases.

A biossorção de metais não é baseada num único mecanismo. Ela consiste em vários mecanismos que quantitativamente e qualitativamente diferem de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e o seu processamento. A biossorção segue mecanismos complexos, principalmente a troca iónica, adsorção por forças físicas e o aprisionamento de iões em capilares inter e intrafibrilares e espaços da rede de polissacarídeos estruturais, como resultado do gradiente de concentração e difusão através da parede celular de membranas (Mark et al., 2007).

Como já verificamos existe uma grande variedade de biossorventes capazes de remover iões metálicos em solução aquosa. A Tabela 2.4 indica vários tipos de biossorventes utilizados para a remoção do ião crómio; onde se destaca a quitosana, segundo biopolímero mais abundante na terra depois da celulose.

Tabela 2.4 Adsorventes usados na remoção de Cr (VI).

Adsorvente	Metal	Máximo adsorvido (mg/g)	Referência
<i>Padina sp.</i> (alga)	Cr(VI)	54,60	Sheng et al., 2004
<i>Sargassum siliquosum</i> (alga)	Cr(VI)	66,4	Cabatingan et al., 2001
<i>Turbinaria ornate</i> (alga)	Cr(VI)	31,0	Aravindhan et al., 2004
Carvão activado	Cr(VI)	58,50	Hamadi et al., 2001
Casca de coco	Cr(VI)	20,00	Babel et al., 2000
Serradura de coqueiro	Cr(VI)	3,60	Selvi et al., 2001
Quitosana (glutaldeído)	Cr(VI)	215	Rojas et al., 2005
Quitosana	Cr(VI)	78	Schmuhl et al., 2001

Embora células vivas e mortas sejam capazes de acumular metais, pode haver diferenças nos mecanismos envolvidos em cada caso, dependendo da extensão metabólica. O entendimento dos mecanismos pelos quais microrganismos acumulam metais é importante para o desenvolvimento de processos de concentração, remoção e recuperação de metais de soluções aquosas. Por exemplo, o conhecimento das reações químicas ou fisiológicas durante a bio sorção metálica poderia possibilitar a especificação e controle dos parâmetros do processo para aumentar a velocidade, a quantidade e a especificidade da acumulação metálica. Uma grande variedade de microrganismos pode-se ligar a metais. Entretanto, há grandes diferenças nas respostas das espécies microbianas quando expostas a soluções metálicas.

Actualmente é considerada uma das mais promissoras tecnologias que pode ser utilizadas para a recuperação de metais e para a remoção de substâncias tóxicas (Volesky, 2001). As principais vantagens da bio sorção em relação a outros métodos de tratamento convencionais, segundo Mack et al., (2007), encontram-se descritas de seguida:

- Utilização de materiais biológicos abundantes e de baixo custo.
- Permite o tratamento de grandes volumes.
- Eficiência elevada.
- Volume reduzido de resíduos perigosos gerados.
- Necessidades reduzidas de nutrientes adicionais.
- Opera numa larga gama de condições físico-químicas.
- Baixos custos de investimento e de operação.
- Geralmente rápida e reversível.
- Requer uma energia de activação mínima, em torno de 21 kJ/mol.

A extensão máxima de adsorção que se pode obter é determinada pelo equilíbrio atingido entre a solução e o adsorvente. Em casos onde todas as variáveis, excepto a concentração de metal são essencialmente constantes, podem estabelecer-se correlações com os dados de concentração de metal adsorvido usando expressões empíricas. No entanto este procedimento apresenta limitações, as expressões empíricas não prevêm as variações de pH, força iónica e tipos de electrólitos, nem o efeito de forças electrostáticas no decorrer da adsorção (Yiacoumi e Tien, 1995).

A bio sorção também apresenta algumas desvantagens; a saturação da biomassa e o facto de não haver muito potencial biológico para alterar o estado de valência do metal, assim sendo a bio sorção encontra-se limitada em formas menos solúveis de metal, bem como em complexos organometálicos (Ahluwalia e Goyal, 2007).

2.8.1 Tipos de biomassa utilizados como material bio sorvente

A investigação associada a bio sorção teve início na década 80 (Volesky, 2001), até esta época os estudos centravam-se apenas na degradação de compostos orgânicos, na sua capacidade de oxidar a matéria orgânica a dióxido de carbono (CO₂) (Ferraz, 2007). Verifica-se desde então um enorme esforço de investigação para a

caracterização das propriedades de ligação de diferentes tipos de biomassa a diferentes tipos de metais pesados, propriedades estas que servem de base à remoção de metais pesados em soluções diluídas (Vieira e Volesky, 2000).

O primeiro desafio que se colocou foi a selecção do tipo de biomassa, de entre uma vasta oferta de produtos com elevada disponibilidade e de baixo custo, seguiu-se uma linha de orientação que era utilizar biomassa já existente em grande quantidade e não utilizar biomassa com características particulares (Ahluwalia, Goyal, 2007). Este desafio tem centrado a atenção em microorganismos, bactérias leveduras, algas, etc. e em materiais de natureza celulósica (Volesky e Holan, 1995).

O custo total do material biossorvente tem um papel determinante para a escolha do tipo de biomassa. Existem vários requisitos para conferir competitividade técnica e económica para os diferentes tipos de biomassa, tais como (Quintelas, 2007):

- Apresentar uma capacidade de acumulação elevada;
- Naturalmente abundante, e de baixo custo;
- Deve ser reutilizável;
- Com elevada capacidade de biossorção;
- Facilmente adaptável;
- O metal retido pela biomassa deve ser de fácil recuperação e a custo reduzido.

Uma vez que o custo de produção de biomassa pode tornar um processo economicamente inviável à escala industrial, a matéria-prima que constitui os biossorbentes deve ser preferencialmente um material residual ou um subproduto, como acontece com a biomassa obtida a partir dos resíduos de camarão (Niu e Volesky, 2003), cujo destino seria a utilização para a indústria de rações, fertilizantes orgânicos, deitados ao mar ou rios, ou a sua incineração (Carvalho, 2006).

De entre os materiais de origem biológica que possuem a capacidade de adsorver e/ou absorver íons metálicos dissolvidos podemos citar:

- Partes ou tecidos específicos de vegetais: cascas, bagaço ou sementes.
- Microorganismos: bactérias, microalgas e fungos.
- Vegetais macroscópicos: algas, plantas aquáticas.

De seguida será feita uma revisão dos principais tipos de biomassa possíveis de serem utilizados em processos de biossorção: leveduras, fungos, algas, resíduos biológicos e bactérias.

2.8.1.1 Algas

As algas têm sido apontadas como biossorbentes adequados, existem em grandes abundância (recurso renovável) e a baixo custo (Martins, 2004), compreendem vários grupos de seres vivos aquáticos e autotróficos, ou seja produzem energia necessária ao seu metabolismo através da fotossíntese. A maior parte das espécies de algas são unicelulares, não possuem verdadeiras raízes, caules ou folhas (Quintelas, 2007).

As algas são um tipo de biomassa com inúmeras vantagens para a bioissorção, não produzem substâncias tóxicas, necessitam de poucos requisitos nutricionais e o facto das suas estruturas macroscópicas poderem ser facilmente divididas em partículas de bioissorventes (Vieira e Volesky, 2000).

A acumulação de iões metálicos nas superfícies das algas depende de diferentes parâmetros como a carga iónica do ião metálico, a espécie da alga e a composição química da solução aquosa. Algumas algas colhidas em oceanos apresentam uma grande capacidade de bioissorção de iões metálicos (Volesky e Holan, 1995).

A acumulação de iões metálicos por algas ocorre em duas etapas: uma etapa inicial, normalmente designada por acumulação passiva, em que se estabelecem ligações na superfície das células, rápidas e reversíveis, que ocorrem após um curto período de contacto entre os microorganismos e o metal, durante esta fase podem ocorrer variados processos tais como a adsorção e a permuta iónica, numa segunda etapa, corresponde a uma acumulação activa, lenta e irreversível, dependente do metabolismo e envolve o transporte de iões metálicos através da membrana, para o citoplasma da célula. Os mecanismos responsáveis por esta acumulação incluem ligações covalentes, reacções redox, precipitação superficial, difusão no interior da célula e ligações a proteínas ou outros sítios intracelulares (Martins, 2004).

Na Tabela 2.5 encontram-se alguns estudos sobre a capacidade de bioissorção para diferentes espécies de algas e para diferentes metais pesados encontrados na literatura.

Tabela 2.5 Capacidade de bioissorção de diversas espécies de algas para diferentes iões metálicos.

Espécie de algas	Metal	$Q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	Referência
<i>Chlorella vulgaris</i>	Cd(II)	86,6	Aksu e Donmez, 2006
<i>Lyngbya putealis</i>	Cr (VI)	48,0	Kiran et al., 2006
<i>Sargassum siliquosum</i>	Cd (II)	82,1	Hashim e Chu, 2004
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	Cr (VI)	18,2	Arica et al., 2005
<i>Spirogyra</i> (alga verde)	Cr	14,7	Grupta et al., 2001

2.8.1.2 Resíduos Biológicos

Dada a abundância, o baixo custo, o reduzido valor comercial e o facto de criarem problemas de deposição, determinados resíduos agrícolas/florestais, podem revelar um alto potencial como adsorventes. Estruturalmente, são constituídos por lenhina, celulose, hemicelulose, e algumas proteínas, que fazem deles adsorventes efectivos de cationes metálicos divalentes (Martins, 2004). Os grupos funcionais associados aos resíduos agrícolas/florestais incluem álcoois, aldeídos, cetonas, grupos carboxílicos, fenólicos e outros grupos. Estes por sua vez apresentam capacidade de enclausurar/acumular metais pesados por substituição de iões de hidrogénio por iões metálicos em soluções aquosas (Quintelas, 2007).

Os resíduos agrícolas de natureza celulósica constituem outra fonte abundante de potenciais materiais adsorventes, são um tipo de biomassa disponível, inesgotável, económica e que tem uma especificidade significativa para iões metálicos (Ferraz, 2007).

Na Tabela 2.6 apresentam-se valores de capacidade máxima de sorção de metais em resíduos biológicos (agrícolas/florestais)

Tabela 2.6 Capacidade de bio-sorção de iões metálicos em diferentes resíduos biológicos.

Resíduos biológicos	Metal	Q_{máx.} (mg/g)	Referência
Carvão de bagaço	Cd(II)	6,2	Salehizadeh e Shojaosadati, 2003
Amêndoa de coqueiro (copra)	Cd(II)	1,8	Ofomaja e Ho, 2006
Folhas de chá preto	Cr(VI)	455,0	Hossain et al., 2005
Resíduos de azeitona	Cu	10,2	Pagnanelli et al., 2005
Resíduos da cortiça	Ni(II)	10,0	Chubar et al., 2004
Lamas activadas	Zn(II)	138,0	Salehizadeh e Shojaosadati, 2003

Na literatura encontram-se vários estudos utilizando vários tipos de resíduos biológicos, tais como carolo de milho modificado para a remoção Cd, Pb e Zn (Vaughan et al., 2001), carvão preparado a partir de caroço de cana de açúcar para a remoção de Cd e Zn (Mohan e Singh, 2002), carvão de casca de amêndoa, resíduos de fruta para remoção de Cd(II), Cu (II), Zn(II) (Senthilkumaar et al., 2000), caroço de azeitona, casca de pinheiro (Alves et al., 1993), resíduos e folhas de chá (Tee e KHan, 1998), serradura (Diskshit, 1989; Zarraa, 1995), casca de carvalho, bolo de soja (Daeshvar et al., 2002).

2.8.1.3 Bactérias

Uma bactéria é um organismo unicelular, procarionte, que pode ser encontrado na forma isolada ou em colónias, pertencentes ao reino Monera. As bactérias são normalmente microscópicas ou submicroscópicas (detectáveis apenas ao microscópio electrónico, com dimensões máximas tipicamente da ordem dos 0,5 a 5 micrómetros (Quintelas et al., 2007).

O uso deste tipo de biossorventes apresenta inúmeras vantagens; o seu tamanho pequeno, resistência a uma gama alargada de condições ambientais, a sua ubiquidade, capacidade de crescimento em condições controlada, apresentam a maior área superficial por unidade de volume, que outra qualquer forma independente de vida.

As paredes das células das bactérias fornecem grupos funcionais ácidos como os ácidos carboxílicos, fosforílicos e grupos amino, que são directamente responsáveis pela reactividade das células. As superfícies das bactérias são intrinsecamente reactivas em relação aos metais dissolvidos. Em alguns casos as bactérias em crescimento são capazes de remover metais continuamente através de mecanismos internos de desintoxicação (Quintelas, 2007).

Existem numerosos trabalhos na literatura sobre a bio sorção com bactérias entre as quais; Zoogloea ramigera utilizados por Sag e Kutsal (1995), na remoção de Pb(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Bacillus subtilis utilizados Fein et al. (1997) para o estudo da interação das bactérias com Cd, Cu, Pb e Al, Hu et al. (1996) que trabalharam com Pseudomonas aeruginosa, mais recentemente Carlos Green-Ruiz (2006) utilizou biomassa de Bacillus para a remoção de mercúrio. Li et al., 2006, utilizaram as células de Synechococcus sp. para estudar os mecanismos de bio sorção de Cr (VI), Horton et al., 2006, que testaram a utilização de Arthrobacter aureus na redução de crómio hexavalente. Na Tabela 2.7 apresentam-se alguns dos trabalhos existentes na bibliografia para diversa espécies de bactérias assim como a quantidade adsorvida por cada espécie.

Tabela 2.7 Capacidade de bio sorção para diferentes espécies de Bactérias.

Espécie de bactéria	Metal	Q_{máx.} (mg/g)	Referências
Consórcio bacteriano	Cr(IV)	90,9	Sannasi et al., 2006
Bacillus sp.	Cu(II)	16,3	Tunali et al., 2006
Bacillus firmus	Zn(II)	418	Salehizadeh e Shojaosadati, 2003
Streptococcus equisimilis	Cr(VI)	25,9	Goyal et al., 2003
Bacillus cereus	Cd	9,0	Fry et al., 1992
Sphaerotilus natans	Cd;Cu	43,8; 57,5	Esposito et al., 2001

2.8.1.4 Leveduras

As leveduras são células simples, unicelulares que se reproduzem e crescem mais rapidamente que os restantes fungos. Diferem das algas porque não efectuam a fotossíntese, dos protozoários porque possuem parede celular rígida, e diferem das bactérias porque têm maiores dimensões e propriedades morfológicas (Quintelas, 2007).

A parede celular das leveduras é uma estrutura multiamina e microfibrilar constituída por grupos amina, hidróxidos, carboxílicos, sulfatos e fosfatos (Muter et al., 2002). Estas características fazem das leveduras um bio sorvente com elevadas capacidades para remover/acumular iões metálicos tóxicos como o chumbo, cobre, níquel, crómio, zinco em quantidades substanciais. Esta capacidade tem gerado algum interesse na recuperação de metais preciosos, ouro e prata de águas de processo (Martins, 2004).

Uma das leveduras mais utilizadas em estudos é a levedura Saccharomyces cerevisiae; é uma levedura que apresenta inúmeras vantagens pelo facto de ser um subproduto de várias actividades industriais entre as quais; cervejeira e panificação. Entre os trabalhos que utilizaram este tipo de levedura destacam-se alguns, Ting e Teo, 1994; Wilhelmi e Ducan, 1995, Volesky e May-Philipps, 1995, Muter et al., 2002, Ferraz et al 2004. Na bibliografia existe também estudos sobre outras leveduras, Kluyveromyces marxianus (Aksu e Donmez, 2000),

Candida utilis (Muter et al., 2002), *Yarrowia lipolytic* (Strouhal et al., 2003). Na Tabela 2.8 são apresentados alguns valores da capacidade máxima de bioissorção de cátions metálicos por diferentes espécies de leveduras.

Tabela 2.8 Capacidade bioissorção de iões metálicos para diferentes espécies de leveduras.

Espécie de levedura	Metal	Q_{máx.} (mg/g)	Referência
<i>Saccharomyces</i> sp	Cu(II)	1,5	Han et al., 2006
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Cr(VI)	6,8	Goyal et al., 2003
<i>Pichia guilliermondii</i>	Cu(II)	9,1	Solóniz et al., 2002
<i>Candida utilis</i>	Pb(II)	39,0	Muter et al., 2002
<i>Phanerochaete chysosporium</i>	Ni	19,0	Yetis et al., 1998

2.8.1.5 Fungos

Os fungos são um vasto grupo de organismos classificados como um reino pertencentes ao domínio Eukaryota, crescem facilmente, geneticamente e morfológicamente manipulados e produzem uma elevada quantidade de biomassa. As paredes contêm uma grande quantidade de polissacarídeos e proteínas, os quais possuem diversos grupos funcionais; carboxílicos, grupos amina; hidroxilos e sulfatos capazes de aprisionar iões metálicos (Bayramoglu et al., 2006; Quintelas 2007).

Na Tabela 2.9 apresentam-se alguns dos trabalhos existentes na literatura, assim como os valores da capacidade de bioissorção para diferentes espécies de fungos, para diferentes metais pesados.

Tabela 2.9 Capacidades de bioissorção de diversas espécies de fungos para diferentes metais pesados.

Espécie de fungos	Metal	Q_{máx.} (mg/g)	Referência
<i>Lentinus sajor- caju</i>	U(II)	268,0	Bayramoglu et al., 2006
<i>Neurospora crassa</i>	Cr(IV)	15,9	Tunali et al., 2005
<i>Rhizopus nigricans</i>	Cr(IV)	12,7	Bai e Abraham, 2003
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Cd	44,9	Yin et al., 1999
<i>Rhizopus nigricans</i>	Ni	5,0	Holan e Volesky, 1995
<i>Rhizopus spp</i>	Co	190,0	Suhasini et al., 1999

Tal como os outros organismos os fungos acumulam metais pesados de duas formas distintas, por organismos vivos onde o transporte e posterior deposição é dependente de actividades metabólicas, ou por biomassa, a qual retêm metais através dos grupos químicos funcionais das células, principalmente na parede celular (Volesky, 2001).

2.9 Material usado na bioissorção de Cr – resíduos de casca de camarão

A pesca de camarão é uma actividade de produção primária dependente de vários factores económicos, sociais e ambientais, praticada nos diversos ecossistemas: marinhos, estuários ou de água doce. Estima-se que a produção mundial de camarão por captura em 2006 tenha sido de 3,6 milhões de toneladas (BNDES, 2006). Porém a produção por captura têm seguido uma tendência de declínio, enquanto a produção em cativeiro (aquicultura) tem aumentado. As dificuldades de abastecer a procura mundial de animais marinhos com a pesca são a principal razão do crescimento do cultivo em cativeiro destes animais (Carvalho, 2006). A importância desta actividade é inegável, principalmente quando se considera o crescente aumento demográfico e, conseqüentemente o desafio de alimentar um enorme contingente de pessoas sem devastar ainda mais o meio ambiente.

Actualmente a produção de camarão por aquicultura encontra-se difundida em mais de 50 países, sendo a Tailândia o maior produtor de camarão cultivado do mundo, seguido da China, Indonésia, Equador, América Central, México e Brasil. Em 2005 esta produção atingiu as 2,36 milhões de toneladas (BNDES, 2006). Os Estados Unidos da América a Europa Ocidental e o Japão são os principais consumidores, apesar de possuírem alta tecnologia e uma produção intensiva, ainda apresentam um volume de produção muito reduzido.

Em Portugal este tipo de actividade tem vindo a despertar algum interesse traduzindo-se pelo alargamento das áreas de cultura e respectiva produção, que se estima ser apenas de 3 a 4% do total da pesca. O objectivo é aumentar para 30% a produção nacional (MADRP, 2008).

Da captura mundial de pescado, cerca de 70% são utilizados nos mercados de pescado fresco, congelado, enlatado e salgado; os 28% restantes seguem para preparação de ração animal. Os processos de comercialização e industrialização para o consumo humano rendem de 25 a 75% da matéria-prima como produto comestível. Dessa forma os resíduos obtidos na aquicultura, na pesca e na elaboração de produtos à base de pescado podem chegar a 70% da matéria-prima. Estes resíduos somam 20 milhões de toneladas (Seibel e Souza-Soares, 2003).

Em Portugal existem várias indústrias de acondicionamento e embalagem de produtos provenientes da aquicultura, mas não existem dados sobre a produção de resíduos. (MADRP, 2008).

Actualmente estes resíduos têm sido utilizados na fabricação de farinha destinada à produção de rações, ou então parte deles é enterrado clandestinamente ou despejado ao mar ou em rios, contribuindo para aumentar o problema da contaminação ambiental (Seibel e Souza-Soares, 2003).

Durante o processo de descasque do camarão geram-se grandes quantidades de resíduos sólidos, considerando que, a cabeça e a casca correspondem aproximadamente a 40% do seu peso total, sendo tal resíduo composto por 70 a 75% de água (Carvalho, 2006).

Tendo em vista que este resíduo é composto por 15 a 20% de quitina, 25 a 40% de proteínas e 40 a 55% de sais inorgânicos, tem havido grande interesse no seu reaproveitamento, como alternativas à sua deposição final, tendo em vista o desenvolvimento de produtos de valor acrescentado (Carvalho, 2006).

Suportes baseados em polímeros naturais, tais como a celulose, amido, quitina e quitosana podem ser alternativas úteis, usadas para a imobilização de compostos inorgânicos, por causa da possibilidade de estabelecer ligações covalentes e também das dimensões bem definidas dos seus poros (Krajewska, 2004).

2.9.1 Quitina

A quitina foi isolada por Braconnot em 1881 trinta anos antes do isolamento da celulose, mas a falta de conhecimento básico das suas propriedades, incluindo a sua reactividade química, limitou severamente a sua aplicação industrialmente até ao início dos anos 1970 (Roberts, 1992). A partir de então, o interesse progressivo da aplicação da quitina resultou no desenvolvimento de muitos estudos que visaram aumentar o conhecimento sobre as relações estruturas/propriedades deste polímero e seus derivados (Campana-Filho et al., 2007).

Nos últimos 40 anos foram realizados muitos estudos que demonstraram haver uma estreita relação de dependência entre as características estruturais e morfológicas da quitina e seus derivados, as suas propriedades e as suas potenciais aplicações. De facto o interesse comercial nas aplicações da quitina e os seus derivados aumentou vertiginosamente nas últimas três décadas, o que pode ser constatado pelo número de patentes registadas no Japão, Europa, China, Coreia e principalmente nos Estados Unidos da América.

O facto de a quitina poder ser extraída da biomassa, e mesmo a partir de matérias-primas abundantes e relativamente baratas, consideradas como refugos da actividade pesqueira voltada para a exploração industrial de frutos do mar, tem sido destacada como um factor importante para a sua produção, visando uma utilização em grande escala.

Estima-se que a produção mundial de quitina a partir de carapaças de crustáceos é anualmente de 50 mil toneladas (Santos, 2004).

A quitina, Figura 2.3 é um polímero linear no qual a unidade repetitiva é o dissacarídeo formado por 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose e 2-amino-2-deoxi-D-glicopirranose unidos por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4) (Carvalho, 2006, Campana-Filho et al., 2007, Azevedo et al., 2007). O seu termo deriva da palavra grega *chiton*, que significa revestimento protector para invertebrados (Moura et al., 2006).

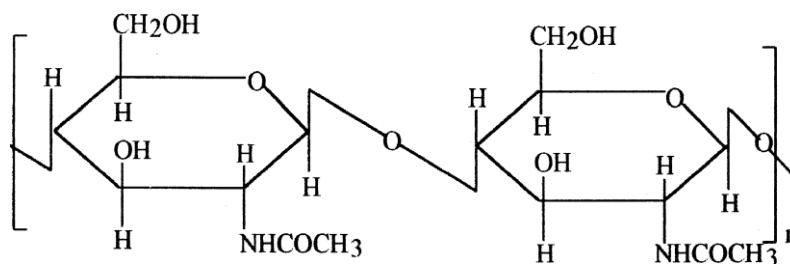


Figura 2.3 Estrutura química da quitina (Carvalho, 2006).

A quitina é a segunda substância orgânica mais abundante na biosfera superada apenas pela celulose, mas a sua taxa de reposição chega a ser duas vezes superior à da celulose. Encontra-se na matriz da estrutura esquelética de invertebrados, como artrópodes, anelídeos, moluscos, e celenterados, em algas diatomáceas, e também está presente nas paredes celulares de alguns fungos, como ascomicetos, zigomicetos, basidiomicetos e deuteromicetos (Tabela 2.10) (Moura et al., 2006, Campana-Filho et al., 2007).

A quitina é insolúvel em água, solventes orgânico, ácidos diluídos e alcalis, e tem uma forma de sólido cristalino e amorfo. Apresenta três diferentes formas polimórficas, descritas com α -quitina, β -quitina e γ -quitina, dependendo da sua estrutura cristalina, da disposição de suas cadeias e da presença de moléculas de água (Moura et al., 2006).

Tabela 2.10 Quantidade média de quitina em alguns organismos (Campana-Filho et al., 2007).

Organismos	Quitina (% em massa)
Cancer (caranguejo)	72,1 ^(a)
Pleuroncodes (caranguejo vermelho)	35,0 ^(b)
Camarão do alasca	28,0 ^(c)
Crangon (camarão)	69,1 ^(a)
Blattela (barata)	35 ^(a)
Aranha	38,2 ^(d)
Gládios de lulas	40,0
Aspergillus Níger (fungo)	42,0 ^(d)
Saccharomyces cerevisiae (fungo)	2,9 ^(d)

a) fração orgânica da cutícula, b) massa seca do corpo, c) massa total seca da cutícula, d) massa seca da parede celular.

2.9.2 Quitosano

O quitosano Figura 2.4 foi descoberto por Rouget em 1859, quando ele submetia a quitina a um tratamento com solução de hidróxido de potássio, no entanto as primeiras pesquisas só se iniciaram no século seguinte. É um polissacarídeo de cadeia linear, catiónico, que ocorre naturalmente ou pode ser obtido por uma desacetilação da quitina (Santos, 2004). É um produto natural, de baixo custo, renovável e biodegradável e de grande importância económica e ambiental (Azevedo et al., 2007).

O quitosano é constituído por unidades de de N-acetil-D-glucosamina e D-glucosamina (ou 2- amino-2-deoxi-D-glicose), unidos entre si por ligações β (1 \rightarrow 4) (Canella e Garcia, 2001, Santos, 2004, Carvalho, 2006 Azevedo et al., 2007).

Além da sua cadeia polimérica e da sua estrutura flexível, o quitosano apresenta grupos funcionais reactivos: grupos amino ($-\text{NH}_2$), vários grupos hidroxilo primários e secundários nas posições C-2, C-3 e C-6 (Santos, 2004). Apresentam uma grande afinidade com a água e podem adquirir uma carga positiva em presença de soluções ácidas, daí a sua capacidade solubilizar-se em ácidos orgânicos, o que constitui uma das principais características que diferencia a quitina do quitosano. Uma outra diferença é a substituição do grupo acetamino na posição 2 pelo grupo amino (Moura et al., 2006)

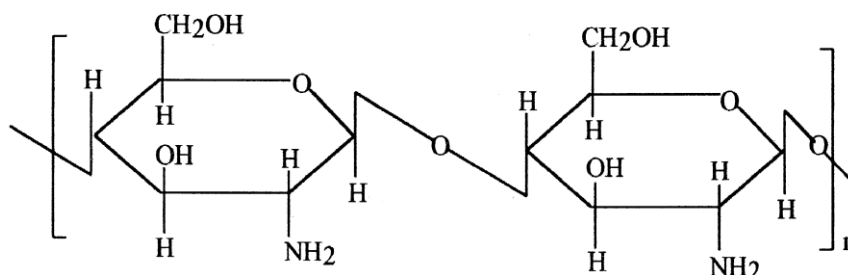


Figura 2. 4 Estrutura química do quitosano (Carvalho, 2006).

A viscosidade do quitosano pode ser afectada por muitos factores tais como, grau de desacetilização, massa molar, concentração, força iónica, pH e temperatura. De acordo com Santos (2004) o quitosano é muito eficiente em adsorção de cationes metálicos, em pH próximo de neutro e por aniões em soluções ácidas.

2.9.3 Aplicações da quitina e quitosano

Muitas são as aplicações da quitina e do quitosano devido a sua versatilidade, como é indicado na Tabela 2.11. A variedade é ainda maior quando são incluídos os derivados do quitosano obtidos por meio de reacções químicas em que são inseridos diferentes grupos funcionais às suas moléculas, conferindo-lhes diferentes propriedades e aplicações (Carvalho, 2006).

A capacidade de interagirem com uma variedade gama de substâncias, tais como proteínas, lípidos, pesticidas, corantes, iões metálicos e radioisótopos, qualifica-os para aplicações voltadas tanto para detecção e análise dessas substâncias como para a sua concentração ou recuperação (Campana-Filho et al., 2007).

Tabela 2.11 Áreas de emprego de quitina e quitosana (Carvalho, 2006).

Área	Emprego
Biomédica	Biomembranas artificiais Costura cirúrgica
Farmacêutica	Agente cicatrizante Controle de colesterol
Indústria Alimentar	Aditivos alimentares Nutrição animal Embalagem biodegradável para alimentos
Agricultura	Fertilizantes Libertação controlada de agroquímicos
Biotecnologia	Imobilização de enzimas e de células Separação de proteínas
Tratamento de Efluentes	Remoção de iões metálicos Remoção de corantes Floculante e coagulante

Devidos às suas características de biodegradabilidade, biocompatibilidade e hidrofiliidade, para além de serem provenientes de um recurso natural e abundante (Carvalho, 2006), a quitina e o quitosano têm sido largamente usadas. Como na remoção de iões metálicos (Rorrer e Hsien, 1993; Coughlin et al., 1990; Dambies e tal., 1999; Guigal et al., 1999; Muzzarelli, 1997; Muzzarelli et al., 1981; Niu e Volesky, 2001), como adsorventes de corantes (Chiu et al., 2004; Wu et al., 2000; Wong et al., 2004, Yoshida et al, 1997; Kim et al 1997; Longhinotti et al 1993), fenóis (Nghah e Fatinathan, 2006) e outras aplicações (Felix et al., 2000; Guibal et al., 1998; Guibal et al., 1999; Guibal et al., 2000; Guibal et al., 2001; Huang et al., 2000).

Segundo Costa (2004) a tendência actual das indústrias que utilizam a quitina e o quitosano, é gerar produtos de alto valor económico, tais como cosméticos, aditivos alimentares, indústria têxtil, e também como suporte de medicamentos antitumor.

3 Modelação Matemática e Interpretação dos Mecanismos de Biossorção

A biossorção é uma área de estudo que constitui um grande desafio. O conhecimento de todos os fenómenos, como; ligação e afinidade dos iões metálicos com uma dada biomassa, e a forma como ambos são afectados pelas condições ambientais (Ferraz, 2007), assumem um importante papel quando se trata do custo/benefício. Um dos primeiros passos para alcançar o conhecimento destes fenómenos é a capacidade que uma dada biomassa tem de aprisionar metais pesados numa dada solução aquosa, o que normalmente é caracterizado pelo estado de equilíbrio entre o adsorvente e a solução aquosa de metal.

A modelação da biossorção de iões metálicos em vários tipos de matrizes sólidas tem sido feita recorrendo a diferentes aproximações. Usualmente, os modelos de adsorção (isotérmicas) definem a distribuição de equilíbrio de um componente (adsorvato) entre as fases líquidas (solução) e sólida (adsorvente), a temperatura constante e para dadas condições experimentais tais como o pH e a força iónica (Martins, 2004).

O processo de adsorção/biossorção permite fazer a separação dos vários solutos de uma mistura com base em três mecanismos distintos: estérico, equilíbrio e cinético. O mecanismo cinético baseia-se na diferença de velocidades de difusão das espécies nos poros do adsorvente; por isso controlando o tempo de exposição do sólido à fase líquida, o adsorvente retém as espécies, que difundem mais rapidamente. O mecanismo de equilíbrio é baseado nas diferentes afinidades entre as espécies e o sólido, sendo as espécies mais fortemente adsorvidas da fase líquida para a fase sólida (Costa et al., 2005).

A escolha do adsorvente é o ponto essencial do processo de adsorção/biossorção. O sucesso da separação depende da performance do adsorvente, tanto a nível do equilíbrio como ao nível cinético.

Os resultados experimentais obtidos podem ser interpretados recorrendo a várias relações que descrevem a distribuição dos iões metálicos entre o adsorvente e a fase líquida. O modelo utilizado para descrever estes resultados deve ser capaz de prever a ligação dos metais pesados tanto a baixas como a altas concentrações, o comportamento do biossorvente, como descrever o desempenho de diferentes biossorventes (Ferraz, 2007).

3.1 Isotérmicas de adsorção

3.1.2 Introdução

As isotérmicas de adsorção/biossorção descrevem a quantidade de metal que é adsorvido por unidade de massa do biossorvente e a concentração do metal em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante.

Estas isotérmicas correspondem à representação gráfica da quantidade de metal retida pelo biossorvente (q) em função da concentração final de equilíbrio de metal em solução (C_f) obtida para várias concentrações de metal iniciais (Ferraz, 2007). O cálculo da quantidade de material retido baseia-se num balanço de massa ao sistema de sorção. Estas podem apresentar-se de várias formas como pode ser observado a partir da Figura 3.1 fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção (Pino, 2005).

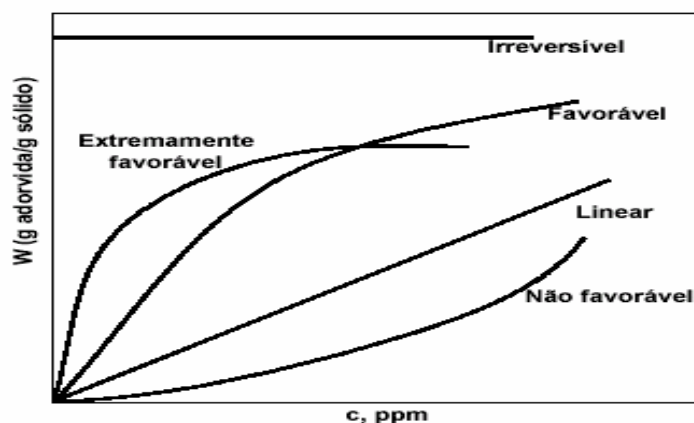


Figura 3. 1 Formas comuns de uma isotérmica de adsorção (Pino, 2005).

Os modelos de isotérmicas geralmente são classificados como equações empíricas e mecânicos baseados no modelo de bioadsorção (Ferraz, 2007). Existem diferentes modelos de isotérmicas de adsorção que variam de equações mais simples até equações mais complexas como Radke e Prausnitz, Redlich Peterson, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Dubinin-Raduchkevich, Langmuir, Freundlich, (Volesky, 2003). As mais utilizadas são Langmuir, Freundlich, que geralmente ajustam bem os resultados experimentais (Ferraz, 2007).

Geralmente as isotérmicas de adsorção dependem de vários factores, o que limita a sua utilidade, pois estas equações obtidas por ajuste não permitem explicar o comportamento de bioadsorção segundo uma interpretação física com significado, nem prever a operação do sistema em diferentes condições ambientais, reflectindo o efeito de variáveis como o pH da solução, a força iónica o tipo de electrólito e as forças electrostáticas têm na bioadsorção (Ferraz, 2007, Benguella e Benaissa, 2002; Wang e Chen, 2006; Yun et al., 2001; Yun e Volesky, 2003).

Segundo Volesky (2003), para avaliar a capacidade de um bioadsorvente é fazer uma análise global da respectiva isotérmica de adsorção. Os modelos são usados para descrever como o adsorbato interage com o adsorvente. Neste estudo será feita uma breve análise a alguns modelos de isotérmicas de adsorção.

3.1.3 Isotérmica de Langmuir

Em 1916, Langmuir desenvolveu um modelo simples para tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície como uma função da pressão do fluido. O modelo de Langmuir pressupõe que as forças que actuam na adsorção são similares em natureza às que envolvem combinação química (Pino, 2005). Considera-se que (Pino, 2005, Martins et al., 2004, Baroni et al., 2008):

- A energia de adsorção é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja apresenta interacção desprezível entre as moléculas adsorvidas.
- Cada sítio pode acomodar uma e somente uma, entidade adsorvida, satisfazendo assim a regra da monocamada.

- As moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados.
- O sistema é ideal.

Sendo a fracção adsorvida, θ , a razão entre a quantidade adsorvida, q_e , e a quantidade máxima adsorvida (capacidade da monocamada), q_{max} , pode-se definir a velocidade de adsorção:

$$r_a = k_a C_e (1 - \theta) \quad (1)$$

e a velocidade de dessorção:

$$r_d = k_d \theta \quad (2)$$

onde,

θ – fracção adsorvida;

k_a - constante cinética de adsorção;

k_d - constante cinética de dessorção;

r_a - velocidade de adsorção,

r_d - velocidade de dessorção.

Considerando o equilíbrio dinâmico entre a fase líquida e a fase sólida, como a igualdade entre a velocidade de adsorção e dessorção, obtém-se:

$$k_a C_e (1 - \theta) = k_d \theta \quad (3)$$

rearranjando a expressão obtém-se a equação da isotérmica de Langmuir:

$$\theta = \frac{q_e}{q_{max}} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

onde,

q_{max} - quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente na saturação (mg g^{-1});

C_e – concentração de equilíbrio do soluto na solução;

q_e – quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

K_L – constante de Langmuir, relacionada com a energia livre de adsorção (l mg^{-1}).

A Equação (4) é a expressão mais comum da equação de Langmuir e $K_L = \frac{k_a}{k_d}$ representa a constante de equilíbrio. Os parâmetros da equação de Langmuir podem ser obtidos ajustando os dados experimentais ao modelo por recurso a programas de otimização não linear (Costa et al., 2005).

No entanto os parâmetros K_L e q_{max} podem ser igualmente obtidos por linearização da Equação (4), obtendo-se a seguinte equação:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (5)$$

A representação gráfica de $\frac{1}{q_e}$ em função de $\frac{1}{C_e}$ permite obter a ordenada na origem $\frac{1}{q_{max}}$, e um declive corresponde a $\frac{1}{q_{max}K_L}$.

O parâmetro de equilíbrio R_L é um indicador da natureza da adsorção (indica a forma da isotérmica), e é definido da seguinte forma:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6)$$

onde,

C_0 – concentração inicial do adsorbato na solução (mg.l^{-1});

R_L – natureza do processo de adsorção.

Na Tabela 3.1 encontram-se valores típicos de R_L , que permitem concluir sobre o processo de adsorção em estudo.

Tabela 3.1 Natureza do processo de adsorção (Costa et al., 2005).

R_L	Processo de adsorção
>1	Desfavorável
=1	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
=0	Irregular

Geralmente a isotérmica de Langmuir não descreve comportamentos de equilíbrio com muita exactidão, especialmente em sistemas de adsorção heterogéneos, ou quando a adsorção prossegue para além de uma monocamada. No entanto, é-lhe atribuída bastante importância prática porque é matematicamente fácil de integrar (Costa et al., 2005).

3.1.4 Isotérmica de Freundlich

O modelo da isotérmica proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de soluto adsorvido e a concentração de soluto em solução, sendo um modelo de características empíricas desenvolvido para soluções heterogéneas (Carvalho, 2006; Baroni et al., 2008).

Para descrever relações de equilíbrio, pode-se aplicar a isotérmica de Freundlich sempre que não haja dissociação ou associação das moléculas nas superfícies do adsorvente nem na adsorção química.

A isotérmica de Freundlich tem a forma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

onde,

n - constante de equilíbrio de adsorção;

K_F - capacidade de adsorção $\frac{\text{mg}}{\text{g}} \left(\frac{\text{L}}{\text{mg}} \right)^{1/n}$;

C_e - concentração de equilíbrio do soluto na solução (mg.L^{-1});

q_e - quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}).

Os parâmetros K_F e n são constantes empíricas que dependem da natureza do sólido e do adsorvente. Quanto maior for o valor de K_F , maior é a capacidade de adsorção; o valor de n representa a heterogeneidade e deve ser sempre maior que 1. Valores de n no intervalo entre 2 e 10 indicam uma boa adsorção (Costa et al., 2005).

Os parâmetros da equação de Freundlich podem ser obtidos ajustando os dados experimentais aos modelos por recurso na programas de optimização não linear, ou fazendo a linearização da equação de Freundlich.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

Representando $\log q_e$ em função de $\log C_e$, obtém-se uma recta que pode ser utilizada para determinação das constantes de adsorção (Baran et al., 2006). Esta apresenta uma ordenada na origem igual a $\log K_F$ e um declive igual $\frac{1}{n}$.

A isotérmica de Freundlich é frequentemente recomendada devido á sua exactidão. Obtém-se resultados mais exactos do que coma isotérmica de Langmuir, para uma larga variedade de sistemas heterogéneos de adsorção. Contudo apresenta como desvantagem a não convergência para a lei de Henry, falhando na descrição do equilíbrio quando $q_e \rightarrow 0$, o que é termodinamicamente inconsistente. No entanto, este problema tem sido superado pela extrapolação dos dados quando a concentração é zero (Costa et al., 2005).

3.1.5 Isotérmica de Sips (Langmuir-Freundlich)

Em 1948 Sips propôs uma nova equação, de forma a corrigir o problema da isotérmica de Freundlich, que não prevê um valor máximo da quantidade adsorvida para concentrações elevadas. A baixos valores de concentração de adsorvato a equação reduz-se efectivamente, à isotérmica de Freundlich e obedece à Lei de Henry (Costa et al., 2005), contudo a valores elevados de concentração de adsorvato, descreve a adsorção em monocamada, característica da isotérmica de Langmuir (Quintelas, 2007).

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e^{1/n}}{1 + K_L C_e^{1/n}} \quad (9)$$

onde,

q_{\max} - quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente na saturação (mg.g^{-1});

n - constante de equilíbrio;

K_L - constante de langmuir, relacionada com a energia livre de adsorção (L.mg^{-1});

C_e – concentração de equilíbrio do soluto na solução(mg.L^{-1});

q_e – quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}).

Se o parâmetro n tomar o valor unitário, reencontra-se a equação de Langmuir, aplicável a superfícies ideais, portanto pode ser interpretado como parâmetro característico da heterogeneidade do sistema. Este pode depender tanto do adsorvente, como do adsorvato bem com da interação entre ambos (Costa, 2005).

3.1.6 Isotérmica de Toth

A equação de Toth (1971), derivada a partir da teoria potencial, é usada em sistemas heterogêneos. Esta assume uma distribuição quasi- Gaussiana, isto é a maioria dos sítios possuem uma energia de adsorção mais baixa do que o pico máximo de energia de adsorção. O modelo pode ser representado pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{K_t C_e}{(a_t + C_e)^{1/t}} \quad (10)$$

onde;

K_t (mg/g), a_t , t representam as constante de Toth, sendo que K_t representa a capacidade de adsorção total, t é um parâmetro de dissociação e a_t (mg/l) corresponde á constante de equilíbrio da adsorção (Quintelas 2007).

3.1.7 Isotérmica Redlich-Peterson

Redlich e Peterson (1959) propuseram o primeiro modelo de isotérmicas contendo três parâmetros, o que incorpora características de ambos os modelos Langmuir e Freundlich. Apresenta uma dependência linear da concentração, no numerador e uma função exponencial no denominador, usada para representar equilíbrios de adsorção para uma gama alargada de concentrações (Costa et al., 2005 e Quintelas, 2007).

Pode ser descrita pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^r} \quad 0 \leq r \leq 1 \quad (11)$$

onde;

A (l/g), B (l/mg) e r – constantes de adsorção de Redlich-Peterson;

C_e – concentração de equilíbrio do soluto na solução (mg l^{-1});

q_e – quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}).

A valores elevados de A demonstram uma boa capacidade de adsorção por parte do material biossorvente e valores de r menores que 1 sugerem que a isotérmica de Langmuir não é conveniente para representar as condições de equilíbrio dos sistemas adsorvato/adsorvente (Costa et al., 2005)

Para baixos valores de concentração, a isotérmica de Redlich-Peterson aproxima-se da Lei de Henry e a altos valores de concentração o seu comportamento aproxima-se do modelo de Freundlich pela seguinte expressão:

$$q_e = \frac{A}{B} C_e^{(1-r)} \quad (12)$$

Nesta equação $\frac{A}{B}$ e $(1 - r)$ representam os parâmetros K e $\frac{1}{n}$ da isotérmica de Freundlich, respectivamente.

3.2 Modelos Cinéticos

3.2.1 Introdução

A quantificação dos parâmetros cinéticos é de grande importância pois permite determinar/descrever a velocidade do processo de adsorção do adsorvato no adsorvente bem como a forma como as variáveis influenciam a sua eficiência (Gabriela, 2005, Quintelas, 2007) e com a aplicação de diferentes modelos aferir possíveis mecanismos de biossorção.

Com o aprofundamento deste conhecimento, amplia-se o estudo e prevê-se a velocidade com que o poluente é removido da solução aquosa, e torna-se possível a aplicação desta técnica em escala industrial para a despoluição de efluentes reais contaminados por metais pesados (Gabriela, 2005). Assim, a capacidade de sorção e o tempo de contacto necessário, são dois dos parâmetros que mais importa conhecer. Nesta perspectiva, é importante determinar de que forma a velocidade de sorção depende da concentração do sorbato em solução e de que forma é afectada pela capacidade de sorção ou pelo carácter do sorvente (Ferraz, 2007). As concentrações elevadas estabelecem forças motrizes mais fortes para a transferência de massa, dando origem a cinéticas mais rápidas (Atkinson et al., 1998).

A cinética de adsorção depende das interações adsorvato/adsorvente e das condições do sistema. Assim o mecanismo de sorção envolve frequentemente a reacção química entre os grupos funcionais do sorvente e os iões metálicos, formando complexos organo-metálicos, ou uma reacção de troca catiónica. Pode assim descrever-se o processo de sorção nas seguintes fases: i) difusão no bulk; ii) transferência de massa externa (difusão externa através do filme de líquido que rodeia as partículas); iii) difusão na superfície do sólido (difusão superficial); iv) difusão nos poros do sólido (difusão interna), e v) ligação ao sorvente. Qualquer um destes passos, individualmente ou de forma combinada, pode ser o limitante do processo (Brás, 2005; Ho et al., 2001; Loukidou et al., 2004, Ferraz, 2007).

Como o mecanismo de sorção depende da interacção do adsorvato/adsorvente e das condições do sistema, não é possível prever o seu comportamento através do tipo de soluto envolvido. Os requisitos são o conhecimento de: i) todos os detalhes da reacção, incluindo a energética e a estereoquímica, ii) distâncias interatómicas e ângulos no decorrer da reacção; e iii) os passos moleculares individuais envolvidos no mecanismo (Ho et al., 2000, Ferraz, 2007).

Têm sido desenvolvidos vários modelos para descrever a cinética da biossorção de metais. Na tentativa de apresentar uma equação representativa da cinética de adsorção do crómio, diferentes modelos foram testados: Pseudo-primeira ordem (Lagergren), Pseudo-segunda ordem e Elovich.

3.2.2 Modelo Lagergren (Pseudo-primeira ordem)

Em 1898 Lagergren apresentou uma equação de primeira ordem para descrever (Asku, 2001), a adsorção do ácido oxalóico e melanóico em carvão. Foi o primeiro modelo a ser desenvolvido para descrever a sorção num sistema líquido/sólido, baseado na capacidade do sólido e, desde então tem sido largamente utilizada em diversos estudos (Ho e McKay, 1999, Cheung et al., 2000, Chiron et al., 2003, Martins, 2004, Ho, 2004, Gabriela, 2005, Ferraz, 2007).

A equação de Lagergren, também conhecida por cinética de Pseudo-primeira ordem pode ser representada pela seguinte equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (13)$$

onde,

q_e –quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_t –quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg.g^{-1});

k_1 –constante cinética de Pseudo-primeira ordem (ou de Lagergren) (min^{-1}).

Integrando a Equação 13, com as condições fronteiras:

$$\begin{cases} t = 0, q_t = 0 \\ t = t, q_t = q_t \end{cases} \quad (14)$$

rearranjando-a vem:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (15)$$

Conhecendo q_e (a partir da isotérmica de Langmuir), a constante de Lagergren k_1 pode ser obtida por ajuste aos dados experimentais. Contudo pode acontecer que o valor do erro padrão associado seja elevado, além de que em muitos casos a capacidade de equilíbrio (q_e) é desconhecida, o que leva a adoptar um procedimento modificado (Martins, 2004). Este baseia-se na estimativa da constante k_1 e na capacidade de equilíbrio q_e ajustando os dados experimentais ao modelo por recurso a programas de optimização não linear (Cheung et al., 2000).

É de salientar que uma das desvantagens deste modelo é o facto de, em algumas situações, não se ajusta bem aos resultados experimentais em toda a extensão do tempo em contacto, só se verificando a linearidade do ajuste para os primeiros 20 - 30 minutos do processo de sorção (Aksu, 2001, Martins, 2004, Gabriela, 2005, Ferraz, 2007).

3.2.3 Modelo de Pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se também na capacidade de sorção do adsorvente. Ao contrário do modelo Pseudo-primeira ordem este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção. Partindo do pressuposto de que os adsorventes contêm grupos funcionais polares carregados negativamente (aldeídos, ácidos, fenólicos e acetonas), que podem estar envolvidos nas ligações químicas e são responsáveis pela capacidade de permuta do adsorvente (Martins, 2004).

Estas reacções são influenciadas pela quantidade de metal na superfície no adsorvente e pela quantidade de metal adsorvida no equilíbrio, o que significa que a taxa da reacção é proporcional aos números de sítios de ligação da superfície de adsorvente (Ferraz, 2007).

A velocidade de uma reacção de pseudo-segunda ordem pode depender da quantidade de ião metálico presente na superfície do adsorvente, bem como da quantidade de metal adsorvido no equilíbrio. A quantidade adsorvida no equilíbrio q_e é uma função da temperatura, da concentração inicial de ião metálico, da quantidade de biossorvente e da natureza das interacções soluto/solvente.

A velocidade de adsorção de um modelo pseudo-segunda ordem é dada pela seguinte equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (16)$$

onde,

- q_e – quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1});
- q_t – quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg.g^{-1});
- k_2 – constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Aplicando o método de separação de variáveis a Equação 16 obtém-se:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (17)$$

Integrando a Equação 17 assumindo como condições fronteira: $\left\{ \begin{array}{l} t = 0, q_t = 0 \\ t = t, q_t = q_t \end{array} \right\}$, obtém-se:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (18)$$

Rearranjando a Equação 18:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 + q_e^2} + \frac{1}{q_e}} \quad (19)$$

Que por sua vez pode ser rearranjada para a forma linear:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (20)$$

A representação gráfica de t/q_t vs. t permite determinar simultaneamente a capacidade de sorção no equilíbrio (q_e), e a constante de reacção de pseudo-segunda ordem (k_2), sem necessidade prévia de conhecimento de nenhum dos parâmetros (Ferraz, 2007).

Embora existam muitos factores que poderão influenciar a adsorção, tais como, pH, temperatura, tempo de contacto, concentração do adsorvente, natureza do soluto e a sua concentração, apenas os efeitos causados pelos parâmetros relacionados com a velocidade afectam o modelo cinético (Costa et al., 2005).

3.2.4 Modelo Elovich

A equação de Elovich foi desenvolvida para descrever a cinética de adsorção de gases a sólidos (Costa, 2005, Ferraz, 2007, Ho e McKay, 2004), sendo a sua forma diferencial descrita pela Equação 21.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (21)$$

onde,

q_t – quantidade de soluto por unidade de massa de adsorvente no instante t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

α – velocidade de adsorção química para a cobertura de superfície de biossorvente nula ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$);

β – parâmetro relacionado com a extensão da cobertura do biossorvente e a energia de activação da sorção química ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$).

A constante α pode ser considerada como velocidade de quimiossorção inicial de adsorção desde que $\frac{dq_t}{dt} \rightarrow \alpha$ quando $q_t \rightarrow 0$, e β esta relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de activação da quimiossorção.

Integrando a Equação 21 assumindo como condições fronteiras $\left\{ \begin{matrix} q_t = 0, t = 0 \\ q_t = q_t, t = t \end{matrix} \right\}$, vem:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (22)$$

Para simplificar a equação Chien and Clayton (1980) assumiram $\alpha\beta t \gg t$ e a equação pode ficar resumida a:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (23)$$

A Equação (23) é uma equação de uma recta, pelo que representando q_t e t podem calcular-se os valores das constantes α e β pelo declive e ordenada na origem.

3.2.5 Modelo de difusão

A difusão intraparticular pode ser descrita pela teoria proposta por Weber e Morris (1963), em que a acumulação é proporcional à raiz quadrada do tempo de contacto e o período de adsorção (Martins, 2004). A equação que descreve este modelo é descrita por:

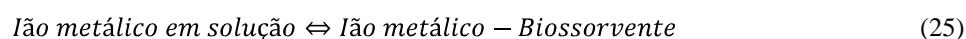
$$q_t = k_{dp} t^{1/2} \quad (24)$$

onde, k_{dp} é a constante de difusão intraparticular, $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$.

De acordo com este modelo, a representação gráfica de q_t em função de $t^{1/2}$ deverá ser linear se a difusão intraparticular está envolvida no processo de adsorção, e se estas rectas passam pela origem então a difusão intraparticular governa o processo.

3.3 Parâmetros termodinâmicos da biossorção

Segundo Martins (2004) o processo de biossorção de iões metálicos pode ser sintetizado pelo seguinte processo reversível, representativo de um equilíbrio heterogéneo:



A temperatura é um dos factores que afecta o processo de biossorção. A constante de equilíbrio K_c da biossorção avaliada em cada temperatura é definida pela seguinte equação:

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (26)$$

onde q_e e C_e são as concentrações de equilíbrio do ião metálico no biossorvente (mg g^{-1}) e na solução (mg l^{-1}).

Contudo para obter a constante de equilíbrio termodinâmica padrão do sistema, K_c^0 , a concentração deve ser substituída pela actividade. O procedimento para obter K_c^0 consiste em calcular constantes de equilíbrio, K_c , para diferentes concentrações iniciais do ião metálico e extrapolar para zero sendo esse valor correspondente a K_c^0 . A variação da energia de Gibbs da biossorção (ΔG^0) é dada pela seguinte equação:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0 \quad (27)$$

em que

ΔG^0 – energia de Gibbs a 25 °C, KJ mol^{-1} ;

R – constante dos gases perfeitos, $\text{KJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$;

T – temperatura, K.

A energia de Gibbs é um indicador do grau de espontaneidade do processo de biossorção. Valores negativos de ΔG^0 confirmam a praticabilidade do processo e a sua natureza espontânea; valores negativos elevados significam que o processo é energeticamente mais favorável (Namasivayam, et al., 2008, Tahir, et al., 2007, Uyal, et al., 2007, Karthikeyan et al., 2005, Martins, 2004).

A constante de equilíbrio pode ainda ser calculada em termos da variação da entalpia, da entropia e da temperatura pela equação de Van't Hoff:

$$\ln K_c^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (28)$$

em que

ΔS^0 – variação de entropia da bioadsorção, $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$;

ΔH^0 – variação de entalpia da bioadsorção, kJ mol^{-1} .

Da ordenada na origem e do declive da recta que representa a variação de $\ln K_c^0$ em função de $1/T$ podem ser obtidos os valores de ΔS^0 e ΔH^0 , (Namasivayam, et al., 2008, Tahir, et al., 2007, Uyal, et al., 2007, Karthikeyan et al., 2005, Martins, 2004).

Os valores de negativos de entropia ΔS^0 reflectem que não ocorreram mudanças significativas na estrutura interna do adsorvente durante a adsorção dos iões metálicos; já valores positivos indicam a alteração durante o processo. Relativamente à variação entalpia os valores indicam se o processo é endotermico quando são negativos e exotermico na situação contrária (Karthikeyan et al., 2005, Martins, 2004).

Existem na literatura trabalhos recentes, Namasivayam, et al., 2008, Tahir, et al., 2007, Uyal, et al., 2007, Karthikeyan et al., 2005, que determinam os parâmetros termodinâmicos de bioadsorção recorrendo às equações acima indicadas, mas com uma ligeira alteração, substituíram a constante de equilíbrio termodinâmico padrão K_c^0 pela constante de equilíbrio K_c , simplificando assim os cálculos e permitindo tirar as mesmas conclusões.

Existe uma outra forma de calcular os parâmetros termodinâmicos. No início deste capítulo quando descrevemos a isotérmica de Langmuir referimos que a sua constante K_L está relacionada com a energia livre de adsorção, daqui resulta que os parâmetros termodinâmicos ($\Delta H, \Delta G, \Delta S$) de um processo de bioadsorção podem ser calculados a partir desta isotérmica. Os parâmetros podem ser calculados recorrendo as seguintes equações (Karthikeyan et al., 2005, Martins, 2004):

$$\ln K_L = \ln K'_L - \frac{\Delta H}{RT} \quad (29)$$

$$\ln 1/K_L = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (30)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (31)$$

em que

K'_L – constante relativa à energia de adsorção, l mg^{-1} .

A variação da entalpia do processo de bioadsorção, ΔH , pode ser determinada a partir do declive da recta $\ln K_L$ versus $1/T$, sendo ΔG e ΔS determinados a partir das equações 30 e 31, para uma dada temperatura.

3.4 Ajuste dos modelos

Como os modelos referidos ao longo deste capítulo são não lineares o ajuste efectuou-se através do programa OriginPro 8.0 que utiliza dois métodos: o algoritmo de Levenberg-Marquart (LM) e o método Simplex. Este programa fornece dois parâmetros indicadores da qualidade do ajuste (R^2 , χ^2). Quanto menor for o valor de χ^2 maior será a qualidade do ajuste.

O parâmetro χ^2 é representado pela seguinte expressão:

$$\chi^2(P_1, P_2, \dots) = \frac{1}{n^{\text{eff}} - p} \sum_i w_i [y_i - f(x_i, P_1, P_2, \dots)]^2 \quad (32)$$

onde,

w_i – representa o peso de cada ponto experimental;

y_i – variável dependente

x_i – variável independente;

P_i – parâmetro i que se pretende ajustar, ($i= 1,2,3,\dots, P$);

n^{eff} – número total de pontos experimentais usados no ajuste;

p – número total de parâmetros que se pretende ajustar;

$n^{\text{eff}} - p = d$ – número de graus de liberdade.

3.5 Comparação estatística dos modelos

Uma análise simplista por comparação dos coeficientes de correlação, pode não ser sinónimo do melhor ajuste, o que levou a recorrer a uma metodologia mais rigorosa para a selecção do modelo que melhor prevê os dados experimentais.

A forma mais efectiva de comparar as melhorias significativas introduzidas por um modelo correlativo relativamente a um outro é usar um *Teste-F*.

A qualidade do ajuste pode ser avaliada recorrendo a um *Teste-F*, expresso como o quociente das variâncias dos dois modelos em comparação:

$$F = \frac{S_A^2}{S_B^2} \quad (33)$$

A variância dos dados que é expectável produzirem o melhor ajuste ou uma melhoria significativa é colocada no denominador (S_B^2). Este teste pode ser usado para saber se um dado modelo cinético é mais preciso que outro e, em segundo lugar, se existe uma diferença estatisticamente significativa na precisão dos dois modelos.

O modelo B ajustará melhor os dados experimentais que o modelo A, quando a razão das variâncias (Equação 33) for superior à unidade. A significância da melhoria conseguida por qualquer dos modelos é avaliada comparando os valores calculados de F com os valores de F crítico para um dado nível de probabilidade e para os graus de liberdade do sistema, para o numerador e o denominador.

4 Materiais e Métodos

4.1 Material bioissorvente

As experiências foram realizadas com resíduos de camarão fornecidos pela marisqueira “Perdiz”, localizada na cidade de Mirandela. O critério usado nesta escolha baseia-se essencialmente no factor de que este resíduo teria um destino que seria a sua deposição, sendo considerado um desperdício por muitos restaurantes com especialidade de marisco, correspondendo a um custo nulo o que contribui em muito para a viabilidade do processo caso venha a revelar-se um potencial bioissorvente.

4.1.1 Preparação do material bioissorvente

O uso do material bioissorvente exige que este seja submetido a uma série de tratamentos de modo a adquirir certas condições consideradas importantes para a bioissorção, como ausência de humidade nos poros do adsorvedor e o tamanho das partículas. Para controlar estas condições de forma igual o material foi sujeito às seguintes operações:

- Lavagem; com água para eliminar resíduos que possam estar presos ao material (restos de camarão);
- Secagem; em estufa Scientif series 9000 a 60 °C, de modo a retirar toda a humidade existente no material;
- Moagem; de forma a reduzir o mais possível o tamanho das partículas;
- Peneiramento; separação do material em diferentes granulometrias. Para esta operação usaram-se peneiros com diâmetros de 75 a 850 µm.
- Armazenagem, a amostra do material foi guardada em frascos de polietileno, para manter as suas características intactas.

No estudo da bioissorção foram usadas partículas com granulometria no intervalo de 110-450 µm. A Figura 4.1 mostra o material após conclusão de preparação do material bioissorvente.



Figura 4. 1 Cascas de camarão após processo de preparação.

4.2 Solução

4.2.1 Solução de crómio (VI)

As soluções de crómio foram preparadas a partir de bicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) (Pronalab) dissolvido em água destilada. O pH das soluções foi ajustado com soluções de H_2SO_4 5N e NaOH 1N.

4.2.2 Solução padrão para análise por espectrofotometria ultra-visível

O elemento a analisado por espectrofotometria ultra-visível foi o Cr (VI). A respectiva solução-mãe foi preparada a partir do bicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) (Pronalab), com uma concentração de $100\text{ mg Cr}^{+6}\cdot\text{l}^{-1}$.

Os padrões foram preparados nas gamas de concentração indicadas para a calibração, por diluição da solução mãe em água destilada.

4.3 Ensaio cinéticos

Um parâmetro importante para um estudo de bioadsorção é o tempo necessário para se atingir o equilíbrio entre a solução de metal e o material adsorvente. De modo a determinar o tempo de equilíbrio foram realizados vários ensaios cinéticos.

Os ensaios cinéticos foram realizados num reactor fechado com camisa de aquecimento (lauda ecoline 3000), fazendo variar o pH. Uma descrição mais formalizada de todas as propriedades encontra-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Propriedades dos ensaios cinéticos.

Propriedades do ensaio					
Massa do adsorvente (g)	Volume de solução (l)	Concentração da solução inicial ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	Temperatura °C	pH	Velocidade de agitação (rpm)
10	5	100	20	2, 3, 5, 7, 9	400

A Figura 4.2 ilustra a instalação usada para realizar os ensaios cinéticos.



Figura 4. 2 Adsorvedor fechado com camisa de aquecimento.

As experiências duraram aproximadamente 6 horas, ao longo das quais se recolheram amostra. Estas foram filtradas, usando filtros de membranas de nitrato de celulose (watman gmbh), com uma porosidade de $0,45 \mu\text{m}$, para separar a fase líquida da sólida e procedeu-se à análise do metal residual em solução por espectrofotometria ultra-visível.

Nas experiências, foi utilizado um medidor de pH marca wtw inolab level 1, sendo o pH ajustado com soluções de H_2SO_4 5N e NaOH 1N, ao longo das experiências.

4.4 Ensaios de equilíbrio

Para testar a capacidade máxima de adsorção do material é necessária a realização de ensaios de equilíbrio. A partir da solução mãe de crómio foram preparadas soluções com diferentes concentrações: 20, 50, 80 100, 200, 500 $\text{mg Cr}^{6+} \cdot \text{l}^{-1}$ com pH inicial ajustado a $5,00 \pm 0,2$ (medidor de pH, model inolab wtw level 1), com NaOH 1N, preparados em frascos erlenmeyers.

Os erlenmeyers foram colocados num orbital dentro de uma estufa de modo a garantir condições de agitação e temperaturas constantes. Na Tabela 4.2 encontram-se descritas as propriedades controladas ao longo dos ensaios de equilíbrio.

Tabela 4.2 Propriedades controladas ao longo dos ensaios de equilíbrio.

Propriedades do ensaio de equilíbrio					
Massa de adsorvente	Volume de solução (ml)	Concentração da solução inicial (mg.l ⁻¹)	Temperatura °C	pH _{inicial}	Velocidade de agitação (rpm)
0,1	50	20, 50, 80, 100, 200, 500	5, 20, 40, 60	5,00±0,2	240

A Figura 4.3 ilustra a instalação usada para a realização dos ensaios de equilíbrio.

Terminadas as experiências, as amostras recolhidas foram filtradas, usando filtros de membranas de nitrato de celulose (watman gmbh), com uma porosidade de 0,45 µm, e procedeu-se à análise do metal residual em solução por espectrofotometria Ultravioleta-visível.



Figura 4.3 Agitador orbital com os ensaios de adsorção batch.

4.5 Técnicas e instrumentos usados

4.5.1 Espectroscopia de adsorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR- FourierTransform Infrared Spectroscopy) permite fazer a análise qualitativa e quantitativa de uma substancia orgânica ou mineral, a partir dos grupos funcionais presentes na molécula em análise. É baseada na medição da energia absorvida na vibração de cada uma das ligações químicas presentes no metal. As amostras foram previamente secas numa estufa Scientif series 9000 a 60 °C, posteriormente cada amostra sólida foi triturada com um almofariz de ágata de forma a obter um pó fino e homogéneo.

Ao pó foi misturado KBr (Riedel) 2 mg de amostra para 175 mg de KBr, e procedeu-se à maceração desta mistura com ajuda de um almofariz de ágata e pilão, até completa homogeneização. A mistura obtida foi introduzida no pastilhador e posteriormente prensada numa prensa hidráulica (modelo Specac) sob a forma de pastilha, aplicando vácuo seguido de pressão a 200 bar por 3 min. A pastilha de KBr foi colocada no respectivo suporte e o conjunto inserido na câmara do espectrofotómetro.

Os espectros na região do infravermelho foram registados por um espectrofotómetro Ftir Bommen MB Séries Arid-Zone (Figura 4.4), para o comprimento de onda na gama de 1000 a 4000 cm^{-1} . Este procedimento foi efectuado para as cascas de camarão no estado puro e após a exposição a uma solução de Cr(IV).



Figura 4. 4 Espectrofotómetro FTIR.

4.5.2 Espectroscopia de adsorção na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis)

A espectroscopia de adsorção na região do UV-Vis é classificada como uma das técnicas de espectroscopia electrónica permitindo obter a informação sobre a adsorção de uma amostra. Esta técnica tem por base a adsorção de luz na região da radiação ultravioleta e visível, comprimentos de onda entre 100 a 1100nm. Esta radiação possui energia suficiente para que os fotões interajam com os electrões da amostra, provocando a excitação dos electrões ligantes ou não ligantes para orbitais de energias superiores (Figueiredo et al., 2007). A excitação dos electrões para níveis de energia mais elevados ocorre com transição dos electrões de orbitais ligantes para as respectivas orbitais anti-ligantes.

As amostras utilizadas são frequentemente líquidas, quer sejam líquidos puros ou compostos solubilizados num solvente. A obtenção do espectro baseia-se na detecção da luz transmitida pela amostra (Figueiredo et al., 2007).

As amostras recolhidas foram colocadas em células de quartzo, com comprimento de 1,5 cm. Os espectros das amostras na região do UV-Vis foram registados por um espectrofotómetro JASCO V-530 (Figura 4.5), para um comprimento de onda 260 nm.



Figura 4. 5 Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível (UV-Vis).

4.5.2.1 Determinação do melhor comprimento de onda

A solução mãe de crômio foi submetida a um varrimento entre os comprimentos de onda de 190 a 1100 nm, no espectrofotômetro JASCO V-530. O branco foi preparado com água destilada. Assim foi possível analisar qual o comprimento de onda que dá a melhor resposta de intensidade de sinal (Apêndice A).

4.5.2.1.1 Curva analítica

A curva analítica foi obtida com 8 pontos, com soluções padrão diluídas na faixa de 1 a 100 mg.l⁻¹, preparadas a partir da solução mãe de crômio. Foram feitas 3 réplicas para cada ponto, sendo a média das três réplicas o ponto representativo (Apêndice A).

4.6 Lavagem do material

Para eliminar a possibilidade de potenciais contaminações todo o material foi lavado com detergente, enxaguado com a água da torneira, colocado num banho de ácido nítrico (HNO₃) a 30%, e enxaguado com água destilada.

4.7 Tratamento dos resíduos produzidos

Os resíduos líquidos produzidos durante todos os ensaios de biossorção foram recolhidos em recipientes de polietileno e tratados pelo método físico-químico de precipitação. O crômio hexavalente foi reduzido a crômio trivalente utilizando ácido sulfúrico (Riedel) 3,0 mol.L⁻¹, até pH menor que 3. Precipitar a solução adicionando tiosulfato de sódio (Riedel), sob agitação, e deixar reagir por cinco minutos, elevar o pH a 9,5 adicionando hidróxido de amônio (Riedel), deixar em repouso por uma semana e decantar. O sobrenadante foi tratado com ácido sulfúrico até pH neutro e descarregado. Os resíduos sólidos (cascas de camarão carregadas de metal) foram armazenados em frascos de polietileno para posterior tratamento.

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização por FTIR do resíduo de camarão

O potencial dos resíduos de camarão como adsorvente depende do conteúdo em grupos funcionais polares, tais como ácidos, hidróxidos, aminas, éteres e amidas que possibilitam ligações químicas e podem ser responsáveis por fenômenos de permuta catiónica. A análise FTIR, dos resíduos de camarão foi feita antes (a) e depois do processo de biossorção (b), (Figura 5.1).

O espectro de adsorção no Infravermelho do resíduo de camarão (a), apresenta bandas de adsorção características da amida, na região de 1630 cm^{-1} - estiramento C=O, conhecida como banda da amida I (Carvalho, 2006); a banda 1470 cm^{-1} , atribuída ao grupo CH_2 . Os picos observados a 2920- 2950, podem ser atribuídos ao grupo C-H; e as bandas observadas a 1022-1067 podem ser atribuídas ao grupo C-O, dos álcoois, ácidos carboxílicos e éteres do crômio hexavalente e a banda extensa 3420-3440 representa os grupos $-\text{OH}$ e $-\text{NH}$.

Após o processo de biossorção o espectro apresenta algumas alterações (b). Uma diminuição da intensidade das bandas e o aparecimento dos picos 1310 cm^{-1} , atribuídos à deformação C-O, dos álcoois, éteres e ácidos carboxílicos; 1383 correspondente à deformação simétrica do CH_3 (Carvalho, 2006) e ao desaparecimento do pico 1470 referente aos grupos CH_2 . Estas alterações indicam a participação destes grupos funcionais na adsorção de crômio pelo resíduo de camarão. Para os restantes picos observados houve alguma dificuldade na sua interpretação.

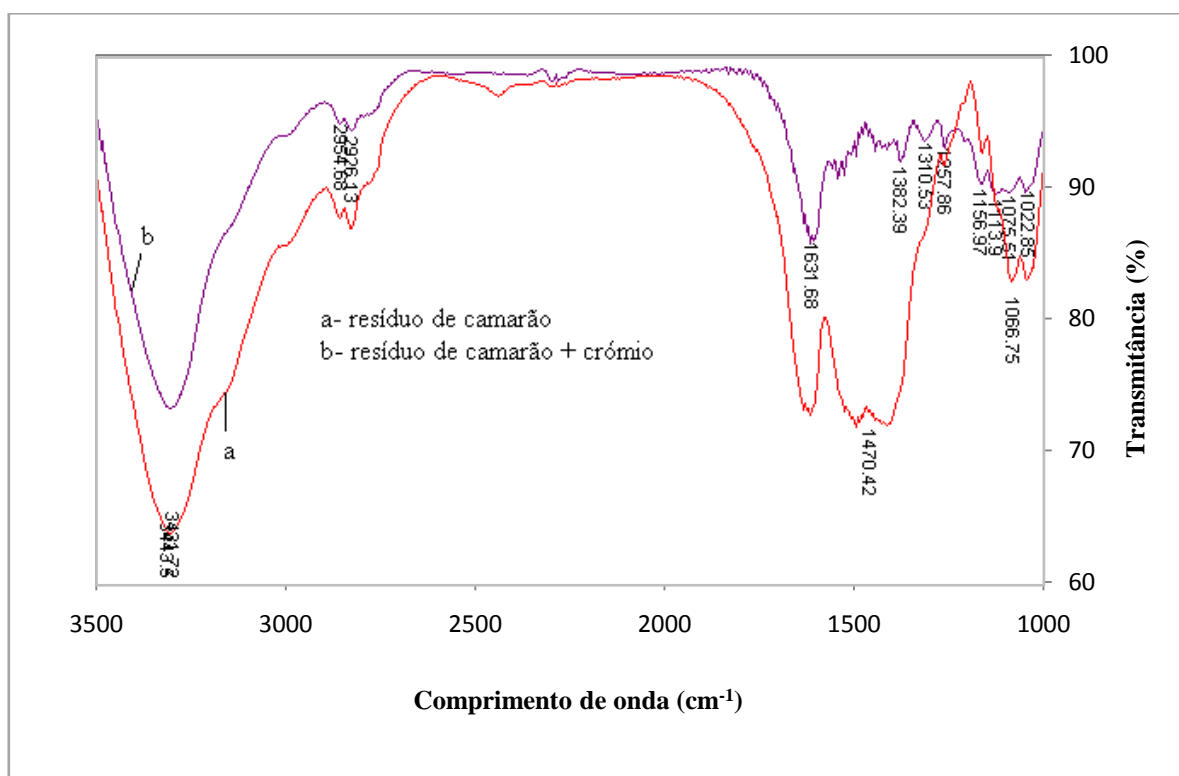


Figura 5.1 Espectro FTIR do resíduo de camarão (antes e depois de exposto ao metal).

5.2 Cinética de bio sorção

O equilíbrio da distribuição do sorbato entre o adsorvente e a solução é importante para a determinação da capacidade máxima de sorção. Por sua vez, o estudo da cinética de sorção que permite prever a velocidade de remoção do contaminante e fornece uma abordagem importante para o conhecimento do mecanismo do processo (Chojnacka, 2005). Segundo Ferraz, (2007) a sorção é um fenómeno rápido pelo que, globalmente não é, limitante para a velocidade global dos processos de bio sorção. A situação mais comum corresponde à transferência de massa intraparticular ser o passo limitante, controlando a velocidade de todo o processo de sorção, sendo por isso o tamanho das partículas e a sua estrutura são muito importantes.

Os ensaios de acumulação de metal foram realizados em batch perfeitamente agitados, de modo a que o efeito da difusão externa possa ser considerado desprezado. A sua duração foi avaliada por forma a que se atingisse o estado estacionário sendo então avaliada a quantidade de metal acumulada ao longo do tempo. Diversos modelos cinéticos foram ajustados aos dados experimentais: Lagergren, Pseudo-segunda ordem e Elovich que consideram a reacção química como o passo limitante, e o modelo de difusão. Para ajuste destes modelos aos dados experimentais, por regressão não linear, foi usado o software OriginPro 8.0.

5.2.1 Cinética de acumulação de Cr(VI) por resíduo de camarão

O estudo de acumulação de Cr(VI) por resíduo de camarão incluiu a realização de ensaios com biomassa lavada com água para remover eventuais resíduos e submetida a um tratamento com H_2SO_4 , por forma a aumentar a sua remoção. Constatou-se uma forte dependência entre o pH da solução e a sorção de metal, pelo que a fase inicial do estudo de bio sorção de Cr(VI) pelo resíduo de camarão consistiu na determinação do pH óptimo. A acumulação de metal por uma concentração inicial de 100 mg.L^{-1} , e após 6 horas de contacto está representado na Figura 5.2. Em apêndice na Tabela B.1 estão registados os valores de metal removido para cada pH.

A variação do pH no processo de bio sorção é útil para identificar o mecanismo de bio sorção de metais. Este por sua vez é um dos parâmetros que mais afecta a bio sorção, quer porque influencia a carga na superfície da biomassa quer devido à especiação do metal.

Valores de pH maiores que 5 desfavorecem o processo de sorção, devido ao efeito de competição entre o catião metálico e os protões para os sítios de ligação da biomassa, conduzindo a uma diminuição do número de sítios de ligação disponíveis. Para valores de pH baixos ($\text{pH} < 5$) os grupos carboxílicos não estão dissociados, impossibilitando a ligação dos catiões metálicos em soluções, ainda que possam intervir em reacções de complexação (Chubar et al., 2003).

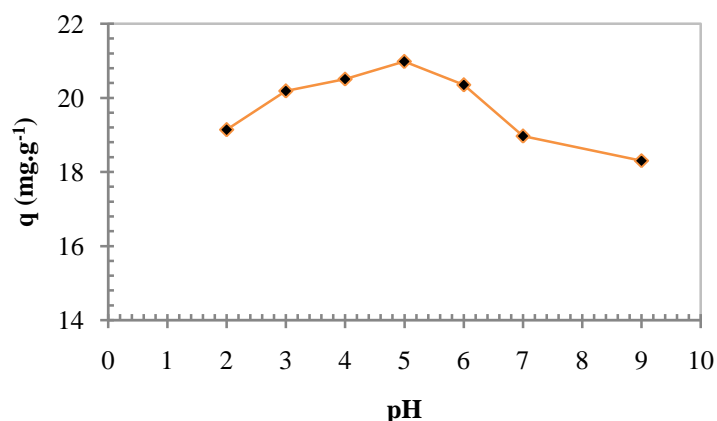


Figura 5.2 Efeito do pH na capacidade de remoção de Cr(VI) pelo resíduo de camarão ($X_{ads} = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $C_i = 100 \text{ mg.L}^{-1}$).

Da Figura 5.2 verificou-se que o processo de biossorção atinge a capacidade máxima de remoção a $\text{pH } 5 \pm 0,2$. Estes resultados estão de acordo com o esperado, além de que para pH superiores o crómio pode precipitar.

O valor de pH óptimo encontrado está em concordância com resultados referidos por vários autores para este metal noutros sistemas de biossorção. Bishnoi *et al.* (2007) registaram um pH óptimo de 5,0 na biossorção de Cr(III) pela alga *Spirogyra*. Mapolelo e Torto (2004) concluíram que a capacidade de biossorção de Cr(III) e Cr(VI), dependente do pH, sendo o valor óptimo para o Cr(III) de 5,2. E Gardea-Torresdey *et al.* (2002) referem valores de pH na gama 5,0 a 6,0 como sendo a óptima para a ligação de Cr(III) a alfafa.

5.2.2 Modelos Cinéticos

Os grupos funcionais na superfície do biossorvente são de grande importância no processo de biossorção metálica pelo que mecanismos como a permuta iónica e a formação de ligações covalentes entre os iões de crómio e o resíduo de camarão assumam um papel determinante na velocidade global de sorção. Assim justifica-se a tentativa de ajuste dos modelos cinéticos que assumem a reacção química como sendo a etapa limitante do processo aos resultados experimentais. De entre estes modelos, os mais frequentemente utilizados são o modelo de Lagergren, Pseudo-segunda ordem e de Elovich.

Nas Tabelas 5.1 a 5.3 são apresentados os parâmetros de cada modelo e respectivo intervalo de confiança para um nível de probabilidade de 95%. Para cada ajuste são apresentadas o coeficiente de correlação e a variância.

Uma análise aos parâmetros e respectivos intervalos de confiança mostra a existência de alguns parâmetros estatisticamente não-significativos (sombreados). O modelo cinético de Elovich, embora proporcionando algumas vezes coeficientes de correlação melhores que os de Lagergren, e de Pseudo 2º ordem, conduziram quase invariavelmente a parâmetros que englobam no seu intervalo o valor nulo, para um grau de confiança de 95 %. Tais parâmetros são pois estatisticamente não-significativos, pelo que este modelo não será considerado daqui em diante; contudo, do ponto de vista do mero ajuste aos dados experimentais tem utilidade, pelo que foi apresentada a curva correspondente.

Tabela 5.1 Parâmetros do modelo Lagergren para a bioissorção em diferentes pH, por resíduo de camarão (valor \pm limite de confiança 95%).

Const. Lagergren	q_e (mg.g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	S^2
pH				
5 \pm 0,2	19,23 \pm 0,26	0,84 \pm 0,19	0,880	13,44

Tabela 5.2 Parâmetros do modelo Pseudo 2ª ordem para a bioissorção em diferentes pH, por resíduo de camarão (valor \pm limite de confiança 95%).

Const. Pseudo 2º ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2	S^2
pH				
5 \pm 0,2	19,75 \pm 0,22	0.06 \pm 0,01	0,938	14,40

Tabela 5.3 Parâmetros do modelo Elovich para a bioissorção em diferentes pH, por resíduo de camarão (valor \pm limite de confiança 95%).

Const. Elovich	β (mg.g ⁻¹)	α (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2	S^2
pH				
5 \pm 0,2	1,00 \pm 0,07	3,39x10 ⁶ \pm 4,06x10 ⁶	0,986	14,91

Na Figura 5. 3 estão representados os valores experimentais de acumulação de metal ao longo do tempo bem como as respectivas curvas calculadas pelo ajuste do mesmo modelo cinético.

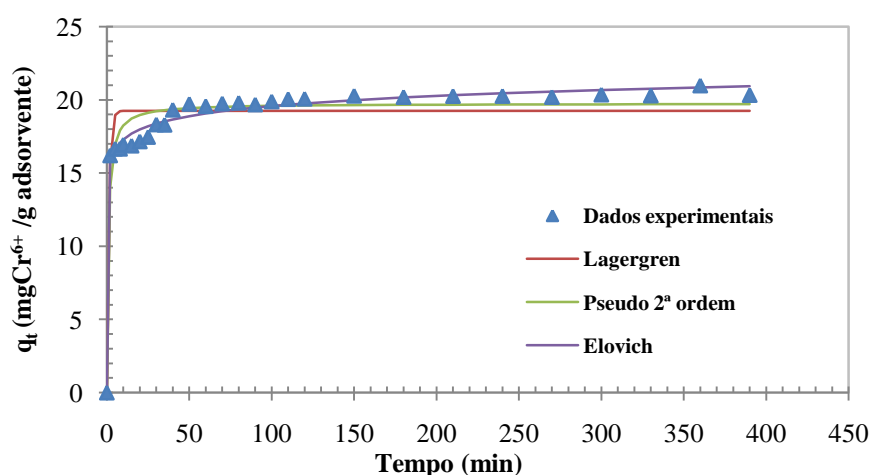


Figura 5. 3 Modelação da cinética de bioissorção de Cr(VI) por resíduos de camarão para pH=5.

Da observação das Figura 5.3 verificou-se que o tempo necessário para atingir o equilíbrio é de aproximadamente 60 min. Desta forma a acumulação de Cr(VI) pelo resíduo de camarão, também segue este padrão bifásico típico dos processos de acumulação de metais por biossorbentes, com uma fase inicial rápida (Ferraz, 2007). Este período é indicativo do potencial do resíduo de camarão para uma rápida remoção de iões metálicos em soluções.

É possível distinguir duas fases na cinética de biossorção: uma fase inicial em que a biossorção é rápida e a acumulação de metal é significativa, que pode envolver a adsorção física ou a permuta iónica à superfície celular bem descrito pelo modelo cinético de Pseudo-segunda ordem e uma segunda fase lenta, podendo durar horas ou dias, que pode envolver o transporte activo dos metais através da membrana celular para o citoplasma e outros mecanismos de biossorção incluindo a microprecipitação, complexação, etc, (Martins et al., 2004, Ferraz, 2007). As elevadas velocidades iniciais de biossorção registadas para todos os ensaios em análise sugerem que a adsorção ocorre principalmente na superfície do resíduo de camarão.

5.2.3 Comparação estatística dos modelos cinéticos

Na sequência do ajuste aos modelos cinéticos – Lagergren e Pseudo-segunda ordem - aos resultados experimentais, é importante averiguar qual dos modelos descreve melhor os resultados observados. Uma análise simplista por comparação dos coeficientes de correlação, a pH= 5 (Tabela 5.1 a 5.3), permite constatar, que embora os valores sejam, em geral, elevados (> 0,85), os maiores correspondem ao modelo Pseudo-segunda ordem. Contudo um bom coeficiente de correlação, pode não ser sinónimo do melhor ajuste, o que levou a recorrer a uma análise mais rigorosa para a selecção do modelo que melhor prevê os dados experimentais.

A forma mais efectiva de comparar as melhorias significativas é usar o *Teste-F*; descrito anteriormente no Capítulo 3. Na Tabela 5.4 apresenta-se o valor de F obtido para a comparação dos modelos. O valor de F crítico para um nível de probabilidade de 95% e para os graus de liberdade de cada sistema (27:27) é 1,92.

Tabela 5.4 Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado á biossorção de Cr(VI) para pH= 5; graus de liberdade 27: 27; $F_{\text{crítico}} = 1,92$.

pH	Modelo Cinético	Variância (S^2)	$F_{\text{calculado}}$
5	Lagergren (L)	13,47	P/L
	Pseudo 2ª ordem (P)	14,40	

Uma análise ao valor do *Teste-F*, mostra que dos dois modelos cinéticos usados, o que melhor se ajusta aos dados experimentais é o de Lagergren. Este modelo não tem contudo uma precisão significativa maior, para um nível de probabilidade de 95%, que o modelo de Pseudo-segunda ordem.

Atendendo à similitude entre os modelos, poder-se-á dizer que o modelo de Lagergren ajustou favoravelmente os dados experimentais

O modelo de Lagergren tem sido aplicado com sucesso à sorção de iões metálicos, corantes e substâncias orgânicas aquosa por diversos adsorventes, conforme se pode verificar na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 Referências na literatura à aplicação do modelo cinético de Lagergren.

Adsorvente	Adsorvato	Referências
Coco	Cr(VI)	Namasivayam et al (2008)
Serrim de madeira	Cr(VI)	Bhattacharya et al (2008)
Casca maracujá	Cr(III)	Jacques et al (2008)
Alga <i>Cystoseia indica</i>	Cr(VI)	Basha et al (2008)
Casca de ovo	Cr(III)	Chojnacka (2005)
Quitina, <i>Rhizopus arrizus</i>	Cr(VI)	Sag e Aktay (2002)
Resíduos de pneu	Cr(VI)	Hamadi et al (2001)

5.2.4 Modelo de difusão

Apesar de vários factores poderem afectar a sorção, tais como, tempo de contacto, pH, temperatura e a concentração de sorvente, o modelo cinético é definido apenas com base no efeito dos parâmetros observáveis na velocidade global. Estes incluem a concentração inicial de metal, a temperatura, a dose de sorvente e a natureza do soluto. A cinética de adsorção lida com a velocidade a que a sorção ocorre; sendo a velocidade definida pela variação de uma determinada quantidade de sorbato que é adsorvida por unidade de tempo. A ordem da reacção que na lógica das reacções químicas esta directamente relacionada com os mecanismos de reacção e a sua velocidade têm de ser calculadas com base em ensaios experimentais (Ferraz, 2007).

A Figura 5.4 evidencia que a representação gráfica de qt vs. $t^{1/2}$ dá origem a rectas com uma natureza dupla, que revela, numa fase inicial, um declive mais acentuado indicando uma cinética mais rápida, e posteriormente uma recta de menor declive. Resultados idênticos foram obtidos por Martins (2004) em musgos aquáticos, por Singh et al. (2005) por casca de arroz, Taty-Costodes et al. (2003) na sorção de Cd(II) e Pb(II) e serrim de *Pinus sylvestris* para as diferentes concentrações iniciais de metal, Keskinan et al. (2004) na adsorção de Pb(II), Cu(II) e Zn(II) a *Ceratophyllum demersum*, uma planta aquática, Singh et al. (2001) na sorção de Ni(II) e Cr(VI)

à cianobactéria *Microcystis* e por Ho et al. (1996) na sorção de Ni(II) e Cu(II) a turfa. Segundo os autores este comportamento indica que existe mais do que um fenómeno de difusão a afectar o processo, representando a parte inicial a difusão no filme, e a segunda a difusão intraparticular.

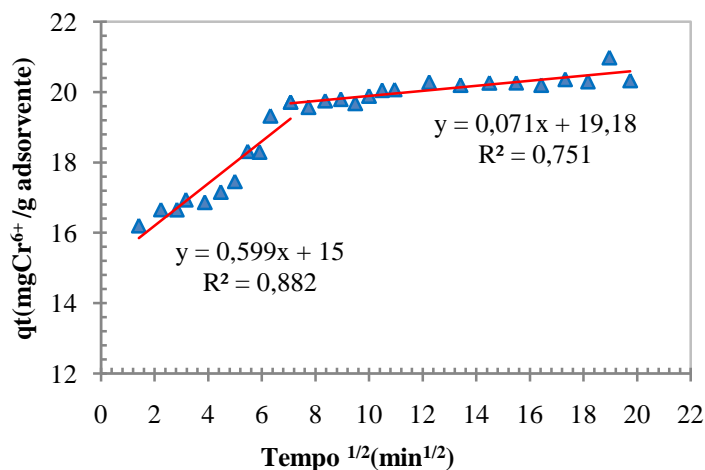


Figura 5. 4 Curva da difusão intraparticular para o crómio em biomassa do resíduo de camarão a pH = 5 ± 0,2 e T = 20 ± 2 °C.

A partir do declive da recta equivalente a difusão intraparticular (fase mais lenta) da acumulação de metal foi possível calcular a constante de difusão intraparticular K_{dp} , cujo valor esta representado na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 Parâmetros do modelo de difusão intraparticular e o coeficiente de correlação (R^2).

Const. Difusão intraparticular	K_{dp} (mg g $^{-1}$ min $^{-1/2}$)	R^2
pH		
5 ± 0,2	0,0713	0,75

É possível verificar que o valor de K_{dp} é relativamente baixo. Uma explicação para este valor é o facto de o processo ainda estar muito longe da saturação havendo ainda um grande número de sítios de ligação disponíveis, o que indica que a quimiossorção é o mecanismo mais relevante para o processo de acumulação de metal. No entanto como a recta não passa na origem indica que a difusão não é o único passo limitante envolvido no processo de sorção (Martins, 2004, Volesky, 2001, Ferraz, 2007).

A biossorção dos catiões metálicos ocorre provavelmente por uma reacção de permuta à superfície, até que todos os grupos funcionais na superfície fiquem ocupados. Então, os iões difundem-se para o interior dos poros do adsorvente para nova reacção. Como conclusão do estudo cinético efectuado pode afirmar-se que, estando ou não envolvidos mecanismos de difusão no filme e/ou na partícula, o que depende do catião metálico e do

diferente pH; a quimissorção foi a etapa limitante no processo global de biossorção de Cr(VI) pelo resíduo de camarão (Freitas et al. 2008, Ferraz, 2007).

5.3 Isotérmicas de biossorção

As isotérmicas representam a relação de equilíbrio entre a acumulação de metal pelo sorvente e a concentração de metal final na solução aquosa, exprimindo a capacidade de sorção do biossorvente.

Existem vários modelos teóricos de isotérmicas de adsorção que representam a quantidade de soluto adsorvida em função da concentração de soluto (adsorvato na fase líquida a uma determinada temperatura). Para descrever o processo de biossorção de crómio pelo resíduo de camarão foram usadas as isotérmicas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson. Os modelos foram ajustados aos dados experimentais por regressão não-linear usando o software comercial originPro 8.0.

5.3.1 Efeito da temperatura na biossorção

A temperatura afecta a biossorção de iões metálicos, pois variações de temperatura alteram a estabilidade das espécies metálicas em solução e o complexo adsorvente/adsorvato.

Nas Tabelas C1 a C4 em Apêndice estão registados os resultados dos ensaios em adsorvedor fechado realizados para estudar o efeito da temperatura na remoção do ião Cr(VI) em solução. Os ensaios foram realizados a 5°C, 20°C, 40°C 60°C, para uma concentração de metal no intervalo 20 – 500 mg L⁻¹, um pH óptimo 5, uma concentração de biomassa de 2g L⁻¹ e um tempo de contacto de 3 horas.

As isotérmicas de equilíbrio de biossorção do Cr(VI) são apresentados nas Figuras 5.5 a 5.7 e os parâmetros de equilíbrio e respectivos intervalos de confiança para um nível de probabilidade de 95% são apresentados nas Tabelas 5.7 a 5.11, respectivamente. Apresentam-se ainda o coeficiente de correlação do ajuste (R^2) e a variância estimada (S^2).

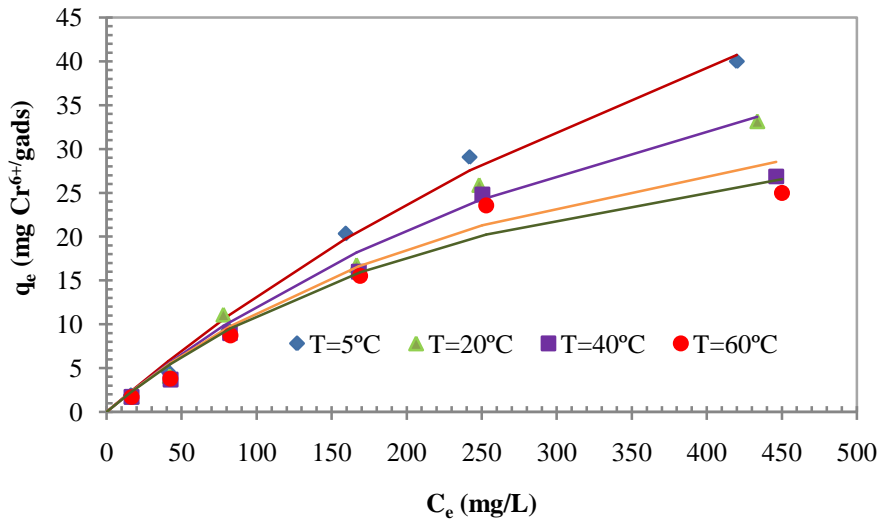


Figura 5.5 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de crómio a diferentes temperaturas ($X_{\text{ads}} = 2 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5$): resultados experimentais ajustados pelo modelo de Langmuir.

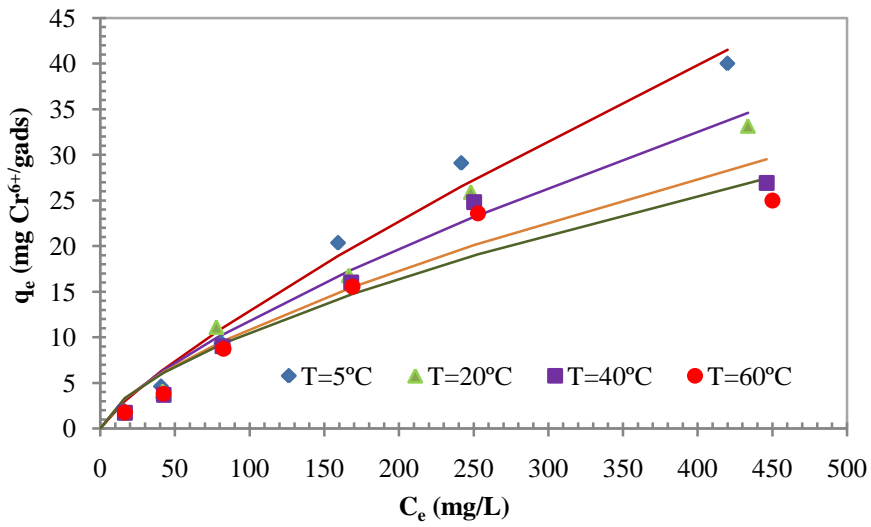


Figura 5.6 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de crómio a diferentes temperaturas ($X_{\text{ads}} = 2 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = 5$): resultados experimentais ajustados pelo modelo Freundlich.

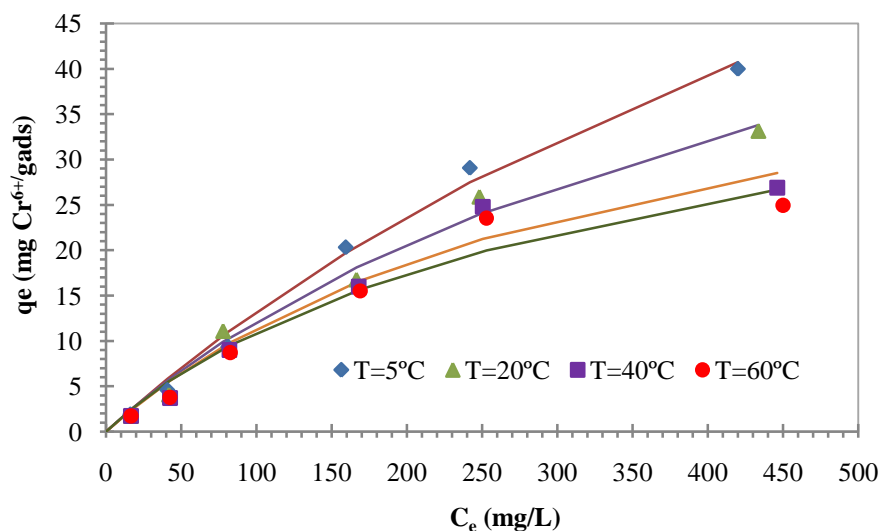


Figura 5.7 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de crômio a diferentes temperaturas ($X_{ads} = 2 \text{ g L}^{-1}$; pH = 5): resultados experimentais ajustados pelo modelo Redlich-Peterson.

Tabela 5.7 Parâmetros da isotérmica de Langmuir (valor \pm limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cr(VI) por resíduo de camarão a diferentes temperaturas.

T (°C)	q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (l mg ⁻¹)	R^2	S^2
5	115,89 \pm 22,36	0,001 \pm 3,46E-4	0,993	221,13
20	71,57 \pm 12,61	0,002 \pm 5,76E-4	0,988	154,04
40	50,17 \pm 10,80	0,003 \pm 1,14E-4	0,968	110,67
60	44,39 \pm 8,80	0,003 \pm 1,24E-3	0,967	96,59

Tabela 5.8 Parâmetros da isotérmica de Freundlich (valor \pm limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cr(VI) por resíduo de camarão a diferentes temperaturas.

T (°C)	K_L ((mg g ⁻¹) (l mg ⁻¹) ^{1/n})	n	R^2	S^2
5	0,31 \pm 0,12	1,23 \pm 0,10	0,985	219,00
20	0,41 \pm 0,18	1,37 \pm 0,14	0,976	150,47
40	0,51 \pm 0,33	1,51 \pm 0,26	0,937	107,17
60	0,56 \pm 0,35	1,56 \pm 0,28	0,933	93,19

Tabela 5.9 Parâmetros da isotérmica de Redlich - Peterson (valor \pm limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cr(VI) por resíduo de camarão a diferentes temperaturas.

T (°C)	A (l g ⁻¹)	B (l mg ⁻¹)	r	R ²	S ²
5	0,15 \pm 0,02	1,74E-3 \pm 4,88E-4	0,96 \pm 0,94	0,990	220,91
20	0,16 \pm 0,021	0,01 \pm 1,59E-3	0,87 \pm 0,72	0,986	153,61
40	0,15 \pm 0,03	3,33E-3 \pm 1,33E-3	0,98 \pm 0,87	0,982	110,52
60	0,16 \pm 0,04	9,70E-3 \pm 4,40E-3	0,85 \pm 0,76	0,962	96,14

Os modelos das isotérmicas de equilíbrio, modelos Langmuir, Freundlich, Redlich - Peterson, foram comparados para seleccionar o que melhor descreve o sistema para o metal. A metodologia usada corresponde à realização de um *Teste F*, anteriormente apresentado na secção 3.5.

Nas Tabelas 5.10 a 5.13 são apresentados os valores de *F* comparando os vários modelos para o sistema ião metálico – temperatura, calculados usando as variâncias apresentadas nas mesmas tabelas. Cada isotérmica foi ajustada usando 6 pontos experimentais, o que corresponde a 5 graus de liberdade para o numerador e o denominador e consequentemente a um *F crítico* de 4,28.

Tabela 5.10 Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado á biossorção de Cr(VI) para T= 5 °C; graus de liberdade 5: 5; F crítico = 4,28.

Modelo	Variância (S ²)	Valor de F calculado	
Freundlich (F)	219,00		
Langmuir (L)		L/F	
	221,13	1,01	
Redlich – Peterson (RP)		RP/F	L/RP
	220,91	1,01	1,00

Tabela 5.11 Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado á bioissorção de Cr(VI) para T= 20 °C; graus de liberdade 5: 5; $F_{\text{crítico}} = 4,28$.

Modelo	Variância (S^2)	Valor de F calculado	
Freundlich (F)	150,47		
Langmuir (L)	154,04	L/F	1,02
Redlich – Peterson (RP)	153,61	RP/F	L/RP 1,00

Tabela 5.12 Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado á bioissorção de Cr(VI) para T= 40 °C; graus de liberdade 5: 5; $F_{\text{crítico}} = 4,28$.

Modelo	Variância (S^2)	Valor de F calculado	
Freundlich (F)	107,17		
Langmuir (L)	110,67	L/F	1,03
Redlich – Peterson (RP)	110,52	RP/F	L/RP 1,00

Tabela 5.13 Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado á bioissorção de Cr(VI) para T= 60 °C; graus de liberdade 5: 5; $F_{\text{crítico}} = 4,28$.

Modelo	Variância (S^2)	Valor de F calculado	
Freundlich (F)	93,19		
Langmuir (L)	96,59	L/F	1,04
Redlich – Peterson (RP)	96,14	RP/F	L/RP 1,00

Pela análise da comparação dos valores de F crítico (Tabelas 5.12 a 5.13), conclui-se que a diferença entre os modelos não é estatisticamente significativa, já que os valores de F são menores que o valor de F crítico.

O comportamento dos três modelos é idêntico para as quatro temperaturas, sendo o modelo de Freundlich que melhor ajustou os resultados experimentais. Contudo, a diferença entre os modelos não é estatisticamente significativa, já que os valores de F calculado são menores que o valor de F crítico ($F < 4,28$).

A capacidade máxima de bioadsorção de Cr(VI) pelo resíduo de camarão (Tabela 5.7) diminuiu com o aumento temperatura, obtendo-se um máximo de 115,89 mg Cr por g de biomassa seca à temperatura de 5°C. Este facto indica que as temperaturas baixas favorecem a remoção de crómio por resíduo de camarão, sugerindo que o mecanismo de bioadsorção do Cr(VI) pelo resíduo de camarão é governado somente por fenómenos físicos.

A temperatura do meio pode ser um factor importante em mecanismos de bioadsorção dependentes da energia. Mecanismos independentes da energia são menos afectados pela temperatura. Uma análise atenta dos dados disponíveis na literatura, quanto ao efeito da temperatura na bioadsorção, para diferentes sistemas metal – biomateriais, mostra resultados díspares.

Os resultados apresentados mostram que o resíduo de camarão testado neste estudo poderá ser utilizado em processos de remoção de crómio presente em solução aquosa. Na Tabela 5.14 comparamos o desempenho deste material com outros materiais biológicos de baixo custo.

Tabela 5.14 Capacidade de bioadsorção do catião crómio por diferentes bioadsorventes.

Bioadsorventes	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	Referências
Cascas de coco	76,3	Namasivayam et al 2008
Alumina activada	25,57	Bhattachary et al 2008
Amêijoia branca	126	Costa et al, 2004
Casca de pinheiro	24,7	Costa et al, 2004
Caroço de milho	20,3	Costa et al, 2004
Casca de arroz	108	Hong et al, 2003
Serradura de pinheiro	22,2	Taty-Costodes et al, 2003
Casca de oliveira	33,44	Dakiky et al 2002

Os valores de q_{\max} apresentados na Tabela 5.14 correspondem ao parâmetro da isotérmica de Freundlich e foram obtidos em condições idênticas as apresentadas neste trabalho.

5.3.2 Parâmetros termodinâmicos da bioadsorção

Num sistema isolado, onde não existe perda ou ganho de energia, o calculo de parâmetros termodinâmicos como a entropia, entalpia e a energia devem ser calculados com a finalidade de determinar quais os processos que podem ocorrer espontaneamente.

Os parâmetros termodinâmicos, ΔS^0 , ΔH^0 , relativos à biossorção do crómio pelo resíduo de camarão (Equação 28) foram determinados a partir das equações da recta representadas no gráfico $\ln(K_c^0)$ versus $1/T$ (Figura 5.8). A variação da energia livre de Gibbs ΔG^0 calculou-se através da Equação 27 (Capítulo 3), Os valores para estes parâmetros estão representados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 Parâmetros termodinâmicos da biossorção de Cr(VI) por biomassa de resíduo de camarão.

Concentração de Cr(VI) (mg L ⁻¹)	- ΔS^0 (kJmol ⁻¹ K ⁻¹)	- ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔG^0 (KJ mol ⁻¹)			
			5°C	20 °C	40°C	60 °C
50	0,030	3,39	5,04	5,76	6,36	6,69
100	0,022	1,17	5,00	4,83	5,75	6,22
300	0,027	2,30	4,90	5,60	6,02	6,58
500	0,054	9,45	5,44	6,37	7,31	8,01

Os valores positivos da energia de Gibbs para o Cr(VI) vem confirmar que o processo de biossorção é pouco favorável, o que se traduz num processo de sorção menos efectivo.

Contudo, existem na literatura trabalhos que obtiveram valores positivos para a energia de Gibbs; Martins (2004) utilizando uma alga registou para a sorção de Cr⁶⁺, a temperaturas crescentes no intervalo de 5 -30 °C valores positivos para a energia de Gibbs. Mais recentemente Uysal et al., (2007) a pH óptimo e a uma temperatura de 30 °C obtiveram valores de ΔG^0 para a remoção de Cr⁶⁺ de 0,13, 2,50, 2,80 usando respectivamente agulha de pinheiro e carvão. Este mesmo autor utilizando serrim de pinho (T= 20°C e a um pH variável) obteve um valor de 3,72 KJmol⁻¹ para a energia de Gibbs.

Resultados idênticos foram obtidos por Meena et al., (2008) para o Pb²⁺ utilizando serrim tratado de *Acacia arábica*, a pH 6 e a temperaturas entre 20 e 60 °C.

Os valores negativos para o ΔS^0 , ΔH^0 sugerem a natureza exotérmica do processo de biossorção do ião Cr(VI). Desta forma poder-se-á dizer que existe um desfavorecimento da permuta iónica à dissolução das espécies metálicas e consequente desfavorecimento da taxa de difusão intracelular.

Em 1997, Mellah e Chegrouche, utilizaram bentonite natural para a remoção de zinco, observando uma reacção exotérmica, que correspondeu uma capacidade máxima de remoção de 52,91 mg Zn²⁺ g⁻¹ de bentonite a 20°C. Resultados idênticos foram obtidos Singh et al. (2005) para a biossorção de Cd²⁺ por arroz polaco para temperaturas na gama 20 – 40 °C.

Ao contrário do que aconteceu neste trabalho na remoção de Cr(VI) por resíduo de camarão, autores como; Taihr et al., (2007), Uysal et al., (2007), Maena et al., (2008), Namasivayam et al., (2008), concluíram que a biossorção do Cr(VI) era um processo endotérmico e extremamente espontâneo.

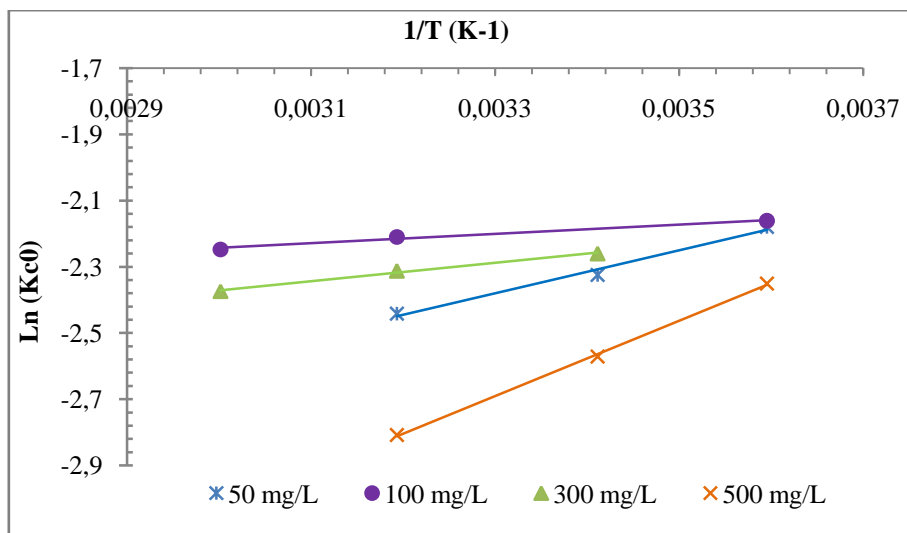


Figura 5.8 Representação van't Hoff para a biossorção de Cr(VI) por resíduo de camarão a diferentes concentrações.

6 Conclusões

O âmbito deste trabalho incidiu no estudo de alguns aspectos relacionados com a cinética, equilíbrio, e o mecanismo de acumulação do crómio (VI) por resíduo de camarão, tendo como finalidade avaliar a possibilidade de utilização deste na biomonitorização da poluição metálica de cursos de água e na remoção de iões Cr(VI) de efluentes industriais. De entre as conclusões já apresentadas, destacam-se os seguintes aspectos:

- i. O mecanismo de interação Cr(VI) – resíduo de camarão revela um comportamento típico dos bioissorventes naturais, com uma fase inicial de acumulação de metal rápida, onde se identifica a quimissorção. É este mecanismo que limita a velocidade de acumulação de metal; numa segunda fase mais lenta a difusão intraparticular assume um papel importante na definição da velocidade global do processo.
- ii. Foram ajustados os modelos cinéticos de Lagergren, Pseudo-segunda ordem e de Elovich aos resultados experimentais. A comparação estatística dos modelos usando um *Teste-F*, permite concluir que o modelo de Lagergren foi o que proporcionou um melhor ajuste. A capacidade de adsorção de crómio no equilíbrio prevista pelo modelo é de 19,23 mg.g⁻¹, a pH óptimo.
- iii. A bioissorção de Cr(VI) no resíduo de camarão é influenciado pelo pH do meio, registando-se o valor óptimo a pH = 5.
- iv. Os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich - Peterson foram ajustados aos resultados experimentais de equilíbrio. Para a generalidade dos dados experimentais de bioissorção de Cr(VI), usando o *Teste F*, o modelo de Freundlich revelou-se o melhor, não sendo contudo estatisticamente significativa as diferenças registadas.
- v. A capacidade máxima de bioissorção de Cr(VI) pelo resíduo de camarão diminuiu com o aumento temperatura, obtendo-se um máximo de 115,89 mg Cr por g de biomassa seca à temperatura de 5°C. Este comportamento sugere que o mecanismo de bioissorção do Cr(VI) pelo resíduo de camarão é governado somente por fenómenos físicos.
- vi. Os valores positivos da energia de Gibbs para o Cr(VI) vêm confirmar que o processo de bioissorção é pouco favorável. Por outro lado os valores negativos para o ΔS^0 , ΔH^0 sugerem a natureza exotérmica do processo de bioissorção do ião Cr(VI).

O futuro promissor antevisto para a aplicação da bioissorção à escala industrial ainda não foi alcançado, não existindo ainda um método de tratamento comercialmente viável. O reduzido desenvolvimento comercial é frequentemente justificado pela falta de especificidade e robustez dos sistemas que utilizam biomassa comparativamente às resinas de troca iónica. Esta situação, aliada ao conservadorismo tecnológico por parte das indústrias que já investiram nas tecnologias de tratamento convencionais, resulta na relutância da indústria em adoptar e desenvolver a tecnologia da bioissorção podendo comprometer a fundamentação para a continuidade da investigação científica neste domínio.

Assim para ultrapassar algumas destas limitações a combinação dos sistemas biológicos com algumas das tecnologias convencionais, e ainda o estudo de aplicações de biossorção do ponto de vista biogeoquímico. Neste caso o conhecimento das interações entre os metais, os microrganismos e as partículas do solo pode ajudar a prever a mobilidade dos metais, ou a definir a melhor tecnologia de biorremediação a aplicar para a descontaminação de um solo (Ferraz, 2007). Nesta perspectiva encara-se que o potencial de utilização do resíduo de camarão será mais provável como um tratamento de afinação, complementar a um tratamento convencional, contudo poderá constituir uma mais valia para a biorremediação dos solos, já que esta biomassa é um resíduo produzido em grandes quantidades, que requer o desenvolvimento de novas formas de aproveitamento.

7 Bibliografia

- Adamis, P., Panek, A., Leite, S., e Eleutherio, E., 2003. Factors involved with cadmium absorption by a wild-type strain of *Saccharomyces cerevisiae*, *Brazilian Journal of Microbiology*, 1, 55-60.
- Ahluwalia SS, Goyal D. 2007. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource Technology* 98, 2243-2257.
- Aksu, Z., 2001. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. Bulgaris* in a batch system: effect of temperature, *Separation and Purification Technology*, 21, 285–294.
- Alkorta, I., Hernández-Allica B., Amezaga, I., Albizu, I., Garbisu, C., 2004. Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead, and arsenic. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 2, 71–90.
- Anderson R. A., 2002. Chromium metabolism and its role in disease process in man, *FEMS Immunol Med Microbiol*, 6, 34.
- Anushree, M., 2004. Metal bioremediation through growing cells, *Environment International*. 3, 261-278.
- Aravindhana, R., Madhan, B., Rao, J., Nair, B., 2004. Recovery and reuse of chromium from tannery wastewaters using *Turbinaria ornata* seaweed, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79, 1251–1258.
- Atkinson, B., Bux, F., e Kusan, H., 1998. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents, *Water Sa*, 2, 129-135.
- Azevedo, V., Chaves, S., Bezerra, D., Lia Fook, M., Costa, A., 2007. Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais, *Revista Electrónica de Materiais e Processos* 2, 27-34.
- Banco Nacional de Desenvolvimento Economico e Social (BNDES), III Simpósio Internacional sobre a industria do camarão cultivado, em paralelo á realização da terceira edição da feira nacional do camarão. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/revista/rev2617.pdf>. Consultado em 14 de Fevereiro de 2008
- Baral, S., 2007. Adsorption of hexavalente chromium from aqueous solution using various adsorbents, *Dissertação para obtenção de grau de Doutor*, National Institute of Technology Rourkela, India.
- Baran, A., Biçak, E., Baysal, S., Önal, S., 2006. Comparative studies on the adsorption of Cr(VI) ions on to various sorbents, *Bioresource Technology*, 98:661-665.
- Baroni, P., Vieira, R., Mneghetti, E., Da Silva, M., Beppu, M., 2008. Evaluation of batch adsorption of chromium on natural and crosslinked chitosan membranes, *Journal of Hazardous Materials*, 152: 1152-1163
- Basha, S., Murthy, Z., Jha, B., 2008. Biosorption of hexavalente chromium by chemically modified seaweed, *Cystoseia indica*, *Chemical Engineering Journal*, 137, 480-488.
- Bishop, L., 2002 *Pollution prevention: fundamentals and practice*. Tsinghua University Press. Beijing. 2, 153-165.

- Blackwell, K., Singleton, I., e Tobin, J., 1995. Metal Cation Uptake by Yeast - A Review, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 4: 579-584.
- Blackwell, K., Tobin, J., e Avery, S., 1997. Manganese uptake and toxicity in magnesium-supplemented and unsupplemented *Saccharomyces cerevisiae*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2, 180-184.
- Borba M., 2006. Adsorção em carvão activado e outros materiais. PUC-RIO, Digital, 3, 34-52.
- Brás, I., 2005. Utilização de casca de pinheiro como adsorvente para remoção de pentaclorofenol de águas contaminadas, Dissertação para a obtenção do grau de Doutor, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Cabatingan, L., Agapay, R., Rakels, J., Ottens, M., Wielen, L., 2001. Potential of biosorption for the recovery of chromate in industrial wastewaters, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 2302–2309.
- Campana-Filho, S., Curti, E., Abreu, F., Cardoso, M., Battisti, M., Sim, P., Goy, R., Signini, R., Lavall, R., 2007. Estracção, estrutura e propriedades de α - e β - quitina, *Quimica Nova*, 30, 3, 644-650.
- Carvalho T., 2006. Biomateriais á base de quitosana de camarão e bactérias para remoção de metais traços e petróleo, Universidade Federal do Ceará.
- Cheung, C., Porter, J., McKay, G., 2000. Sorption Kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char, *Separation and purification technology*, 19, 55-64.
- Chojnacka, K., 2005. Biosorption of Cr(III) ions by eggshells, *Journal of Hazardous Materials*, 1-3, 167-173.
- Chubar, N., Carvalho, J. e Correia, M., 2003. Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II), *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 1-3, 57-65.
- Costa, A., Ferreira, C., Reis, M., Martins, R., 2005. Pesquisa de materiais de baixo custo como alternativa para a remoção de metais pesados de efluentes industriais, Relatório de Projecto & Projecto de Investigação Laboratorial, Instituto Politécnico de Bragança.
- Davis, T., Volesky, B. e Vieira, R., 2000. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals, *Water Research*, 34, 17, 4270-4278.
- Decreto Lei nº 236/98 de 1 de Agosto, 1998. Diário da República - I Série A, nº 176, 1-8-1998, consultado em 16-4 2008.
- EPA, 2000. Wastewater technology fact sheet chemical precipitation United States environmental protection office of water Washington, D.C. September.
- Fasim, F., Ahmed, N., Parsons, R., e Gadd, G., 2002. Solubilization of zinc salts by a bacterium isolated from the air environment of a tannery, *Fems Microbiology Letters*, 1, 1-6.
- Ferraz, A., Tavares, M., Teixeira J., 2004. Cr(III) removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae*. *Chemical Engineering Journal* 105, 11-20.
- Ferraz, A., Tavares, M., Teixeira J., 2007. Utilização de sub-produtos da indústria cervejeira na remoção de crómio trivalente de soluções aquosas, Teses de Doutoramento, Escola de Engenharia Universidade do Minho.

- Ferreira, E., Mota, M., 2003. Tratamento de águas e efluentes líquidos, Universidade do Minho.
- Figueiredo, H., Tavares, M., Neves, I., 2007. Reutilização catalítica de biossorbentes suportados em Zeólitos, Teses de Mestrado, Escola de Engenharia Universidade do Minho.
- Freitas O., Martins, R., Delerue-Matos C., Boaventura R., 2008. Removal of Cd(II), Zn(II) and Pb(II) from aqueous solutions by brown marine macro algae: Kinetic modeling, *Journal of Hazardous Material* 153, 493-501.
- Gaballah, I., Kilbetus, G., 1998. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, *Journal of Geochemical Exploration*, 62, 248-286.
- Gomes, H., 2007. Remediação ambiental por processos de oxidação química em fase líquida. Ciclo de conferências de química “Fascinante Química” UTDA- Vila Real.
- Hamadi, N., Chen, X., Farid, M., Lu, M., 2001. Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust, *Chem. Eng. J.* 84. 95–105.
- Hassen, A., Saidi, N., Cherif, M. e Boudabous, A., 1998. Resistance of environmental bacteria to heavy metals, *Bioresource Technology*, 1, 7-15.
- Ho, Y., Ng, J., e McKay, G., 2001. Removal of lead(II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics, *Separation Science and Technology*, 2, 241-261.
- Ho, Y., Wase, D., e Forster, C., 1996. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat, *Environmental Technology*, 1, 71-77.
- Keskinkan, O., Goksu, M., Basibuyuk, M. e Forster, C., 2004. Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*), *Bioresource Technology*, 2, 197-200.
- Kim, C., Hosomi, M., Murakami, A., Oakada, M., 1995. Characteristic of fouling due to clay- organic substances in potable water treatment by ultrafiltration. *Water, Science and Technol.* 3, 157-164.
- Koby, M., 2004. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *Bioresour. Technol.* 91, 317–321.
- Kocher, J., Dvorak, B., Skipton S., 2003. Drinking water treatment: reverse osmosis, *Neb Guide*.
- LaGrega, M., Buckingham P., Evans J., 1994. Hazardous waste management, the environmental resources management group. *Handbook*, 6, 531-536.
- Lazaridis, N., Jekel, M. e Zouboulis, A., 2003. Removal of Cr(VI), Mo(VI), and V(V) ions from single metal aqueous solutions by sorption or nanofiltration, *Separation Science and Technology*, 38, 10, 2201-2219.
- Lehmann, M., Zouboulis, A., e Matis, K., 2001. Modelling the sorption of metals from aqueous solutions on goethite fixed-beds, *Environmental Pollution*, 2, 121-128.
- Lopez, A., Lazaro, N., Morales, S. e Marques, A., 2002. Nickel biosorption by free and immobilized cells of *Pseudomonas fluorescens* 4F39: A comparative study, *Water Air and Soil Pollution*, 1-4, 157-172.
- Loukidou, M., Karapantsios, T., Zouboulis, A. e Matias, K., 2004. Diffusion Kinetic study of cadmium(II) biosorption by *Aeromonas caviae*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 7, 711-719.

- Malik, A., 2004. Metal bioremediation through growing cells, *Environment International*, 2, 261-278.
- Malik, U., Hasany, S., e Subhani, M., 2005. Sorptive potential of sunflower stem for Cr(III) ions from aqueous solutions and its kinetic and thermodynamic profile, *Talanta*, 1, 166-173.
- Martins, R., 2004. Acumulação e libertação de metais pesados por Briófitas Aquáticas, Teses de doutoramento, Faculdade de Engenharia Universidade do Porto.
- Martins, R., Pardo R, Boaventura R., 2004. Cadmium (II) and zinc (II) adsorption by aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: Effect of temperature, pH and water hardness. *Water Research*, 28, 693-699.
- Mendonça, S., 1996. Efeitos dos despejos líquidos industriais nos cursos de água: autodepuração, eutrofização”. João Pessoa, Departamento de Tecnologia da Construção, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba.
- Metcalf e Eddy., 2003. *Wastewater engineering: treatment and reuse*, McGraw-Hill, Inc., New York.
- Ministério Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas (MADRP), disponível em: <http://www.dgpa.min-agricultura.pt/portal>. Consultado em 14 de Fevereiro de 2008, às 16 horas.
- Moura C., Muszinski, P., Schmidt, C., Almeida, J., Pinto, L., 2006. Quitina e Quitosana produzida a partir de resíduos de camarão e siri: Avaliação do processo a escala piloto. *Vetor*, Rio Grande, 1, 37-45.
- Muter O, Lubinya I, Millers D, Grigorjeva L, Ventinya E, Rapoport A. 2002. Cr (VI) sorption by intact and dehydrated *Candida utilis* cells in the presence of other metals. *Process Biochemistry* 38,123-131.
- Naja, G. e Volesky, B., 2006. Behavior of the mass transfer zone in a biosorption column. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3996-4003
- Namasivayam, C., Sureshkumar, M., 2008. Removal of chromium (VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent, *Bioresource Technology* 99, 2218-2225.
- NAS, 1974. *Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants: Chromium* p.33.
- Nat'l, 1976. *Research Council Canada; Effects of chromium in the Canadian environment* p.68.
- Park, D., Yun, Y., Jo, J., e Park, J., 2005. Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*, *Water Research*, 39, 4, 533-540.
- Peixoto, A., Monteiro, C., Parente, J., 2005. *Toxicologia e análises toxicológicas*, Disciplina, Faculdade da Farmácia da Universidade do Porto. <http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0405/cromio/Toxicologia.htm>. consultado em 5 de Maio de 2008.
- Pino, G., Torem, M., Mesquita, L., 2005. Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocus nucifera*), Teses de Doutoramento, PUC do Rio de Janeiro.
- Puranik, P. e Paknikar, K., 1997. Biosorption of lead and zinc from solutions using *Streptovercillium cinnamomeum* waste biomass, *Journal of Biotechnology*, 2, 113-124.

- Quintelas, C., 2000. Recuperação e reutilização de metais pesados, Teses de doutoramento, Universidade do Minho.
- Quintelas, C., 2007. Implementação e desenvolvimento de sistemas para a fixação de metais pesados, Teses de doutoramento, Universidade do Minho.
- Ribeiro, F., Figueiredo, J., 1987. Catálise heterogénea, 1, 15-17.
- Roberts, G., 1992. Chitin Chemistry, Mc Millan Press Ltd: London.
- Rosato, Y., 1997 Biodegradação de petróleo, *Microbiologia Ambiental*, 308-334.
- Rostami, K., e Joodaki, M., 2002. Some studies of cadmium adsorption using *Aspergillus niger*, *Penicillium austurianum*, employing an airlift fermenter, *Chemical Engineering Journal*, 3, 239-252.
- Santos, J., 2004. Preparação, caracterização, e estudos termoanalíticos de bases de Schiff biopoliméricas e seus complexos de cobre, Teses de doutoramento, Universidade Federal de São Carlos.
- Schmulh, R., Krieg, H., Keizer K., 2001. *Water SA* 1, 27.
- Seibel, N., Souza-Soares L., 2003. Produção de silagem Química com resíduos de pescado marinho. *Brasilian Journal of food Technol.* 2, 50-70.
- Selvi, K., Pattabhi, S., Kadirvelu, K., 2001. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption on to activated carbon, *Bioresour. Technol.* 80, 87–89.
- Sheng, P., Tan, L., Chen, J., Ting, Y., 2004. Biosorption performance of two brown marine algae for removal of chromium and cadmium, *J. Disper. Sci. Technol.* 25, 679–686.
- Sheng, P., Ting, Y., Chen, J., e Hong, L., 2004. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1, 131-141.
- Singh, S., Rai, B., e Rai, L., 2001. Ni (II) and Cr (VI) sorption kinetics by *Microcystis* in single and multimetallic system, *Process Biochemistry*, 36, 12, 1205-1213.
- Smith J. M., 1981. *Chemical engineering kinetics*, Third Edition, Handbook, 7, 310-320.
- Sze, K., Lu, Y., e Wong, P., 1996. Removal and recovery of copper ion (Cu^{2+}) from electroplating effluent by a bioreactor containing magnetite-immobilized cells of *Pseudomonas putida* 5X, *Resources Conservation and Recycling*, 1, 175-193.
- Tahir, S., Naseem, R., 2007. Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption on bentonite clay, *Separation and purification technology*, 53, 312-321.
- Tech Brief, Ion exchange and demineralization. A National Drinking Water Clearinghouse Fact Sheet.
- Teixeira, M., Lucas H., Rosa M., 2001. Viabilidade da ultrafiltração para produção de água para consumo humano na ETA de alcantarilha, *Actas do 5º Congresso da Água*.
- Top EM, Springael D. 2003. The role of mobile genetic elements in bacterial adaptation to xenobiotic organic compounds. *Current Opinion in Biotechnology* 14, 262–269.

- Trindade, T., Santos, T., 2007. Remoção de metais pesados por Electrodeposição.
- Tsezos, M., Remoudaki, E. e Angelatou, V., 1995. A systematic study on equilibrium and kinetics of biosorptive accumulation - the case of Ag and Ni, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1-3, 129-153
- Uysal, M., Ar, I., 2007. Removal of Cr(VI) from industrial Wastewaters by adsorption, Part I: Determination of optimum conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 482-491.
- Vidali M., 2000. Bioremediation: An overview. *Pure and Applied Chemistry* 73, 1163–1172.
- Vieira, R., e Volesky, B., 2000. Biosorption: a solution to pollution?, *International Microbiology*, 3, 17-24.
- Volesky, B. e Holan, Z., 1995. Biosorption of Heavy-Metals, *Biotechnology Progress*, 11, 3, 235-250.
- Volesky, B., 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 3, 203-216.
- Volesky, B., 2003. Biosorption process simulation tools, *Hydrometallurgy*, 71, 179-190.
- Wang, J., 2002. Microbial cell-surface display and the application in bioremediation of contaminated environment, *Chin Biotechnol.* 2,112-117.
- Wase, J., Forster, C., 1997. Biosorbents for metal Ions UK.
- Widada J, Nojiri H, Omori T. 2002. Recent developments in molecular techniques for identification and monitoring of xenobiotic-degrading bacteria and their catabolic genes in bioremediation. *Applied Microbiology and Biotechnology* 60, 45–59.
- Young, L., M.A. Koda-Kimble, M., 1995. *Applied Therapeutics. The Clinical Use of Drugs* 6th ed. Vancouver, WA., Applied Therapeutics.
- Yun, Y., e Volesky, B., 2003. Modeling of lithium interference in cadmium biosorption, *Environmental Science & Technology*, 16, 3601-3608.
- Zouboulis, A., Loukidou, M., e Matis, K., 2004. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal polluted soils, *Process Biochemistry*, 8, 909-916.

Apêndice A

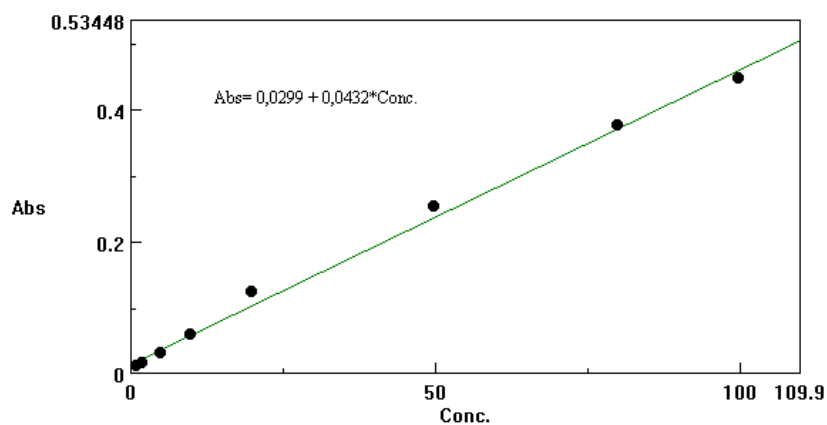


Figura A. 1 Curva de calibração para a determinação da concentração crómio por espectrofotometria de adsorção molecular.

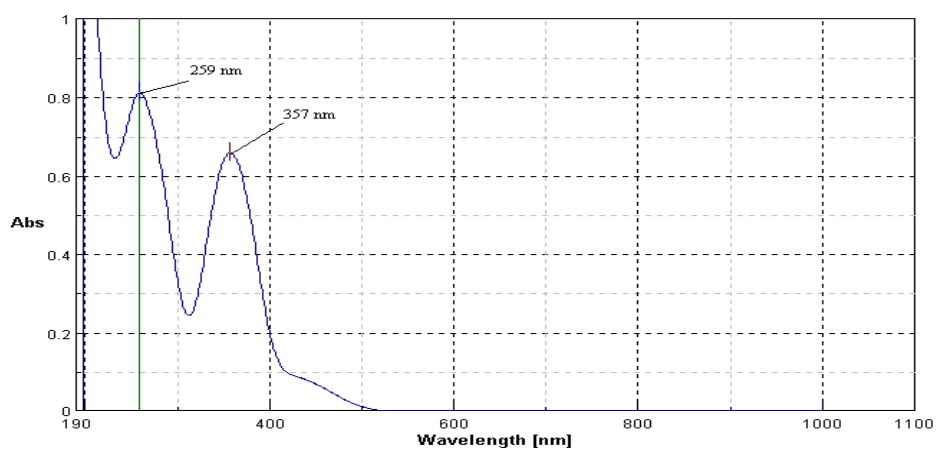


Figura A. 2 Varrimento da solução de crómio.

Apêndice B

Resultados experimentais dos ensaios cinéticos para uma concentração de $100 \text{ mg Cr}^{+6} \cdot \text{l}^{-1}$, num volume de 5 l variando o pH, mantendo constante a temperatura 20 ± 2 e uma massa de biossorvente de 10 g. O diâmetro das partículas de adsorvente encontrava-se na gama 110 a $250 \mu\text{m}$.

$$q = \frac{(\text{Concentração inicial} - \text{concentração final}) * \text{volume}}{\text{Massa de adsorvente}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}_{\text{ads}}} \right)$$

Tabela B.1 Dados experimentais da cinética de biossorção de Cr(VI) por biomassa de resíduo de camarão para diferentes valores de pH ($C_0 = 100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $X_{\text{ads}} = 2 \text{ g l}^{-1}$, $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tempo (min)	Quantidade adsorvida por unidade de massa, qt ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)				
	pH=2	pH=3	pH=5	pH=7	pH=9
0	0	0	0	0	0
2	13,54	15,92	16,21	15,68	13,34
5	13,49	16,90	16,67	16,58	14,01
8	14,49	17,71	16,66	16,67	15,13
10	15,05	17,99	16,94	17,29	15,82
15	14,96	18,36	16,87	17,46	16,02
20	16,01	18,53	17,16	17,41	16,18
25	16,40	18,69	17,47	17,82	16,43
30	16,72	18,83	18,32	17,83	16,76
35	17,18	19,21	18,30	18,11	16,85
40	17,18	19,09	19,31	18,38	17,26
50	17,53	19,09	19,72	18,61	17,26
60	17,56	19,11	19,57	18,37	17,85
70	17,68	19,52	19,76	18,72	17,83
80	17,98	19,59	19,80	18,31	17,88
90	18,35	19,72	19,68	18,38	17,87
100	18,26	19,85	19,89	18,44	18,06
110	18,34	19,68	20,05	18,75	18,17
120	18,18	19,70	20,08	18,89	18,29
150	18,49	19,93	20,28	18,89	17,96
180	18,42	19,73	20,20	18,81	18,32
210	18,63	19,96	20,26	18,79	18,28
240	18,67	19,96	20,27	18,96	18,31
270	18,56	20,07	20,20	18,87	18,46
300	18,21	20,12	20,36	19,03	18,57
330	19,14	20,03	20,30	19,14	18,32
360	18,81	20,19	20,98	19,05	18,27
390	18,89	20,01	20,33	19,25	18,36

Apêndice C

C.1: Efeito da temperatura

Os resultados experimentais das isotérmicas de bioadsorção de cromo a diferentes valores de temperaturas (5, 20, 40, 60 °C) são apresentados nas Tabelas C.1 a C.4. Foram obtidos em adsorvedor fechado para uma concentração inicial de metal no intervalo de 20 a 500 mg l⁻¹ e nas seguintes condições: biomassa seca = 100 mg, V = 50 ml, velocidade de agitação = 240 rpm e pH = 5,0 ± 0,2

Tabela C.1 Resultados experimentais de equilíbrio para a bioadsorção de Cr(VI) por biomassa de resíduo de camarão, T = 5 °C.

C _i (mg l ⁻¹)	C _e (mg l ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)
20	16,15	1,92
50	40,77	4,61
100	81,27	9,36
200	159,32	20,34
300	241,82	29,09
500	420,00	40,00

C_i – concentração inicial de metal na solução, mg l⁻¹.

C_e – concentração de equilíbrio de metal na solução, mg l⁻¹.

q_e – quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de bioadsorvente no equilíbrio, mg g⁻¹.

Tabela C.2 Resultados experimentais da isotérmica de bioadsorção de cromo por biomassa de resíduo de camarão, T = 20 °C.

C _i (mg l ⁻¹)	C _e (mg l ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)
20	16,52	1,74
50	41,83	4,09
100	77,80	11,10
200	166,45	16,78
300	248,20	25,90
500	433,70	33,15

Tabela C.3 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de crómio por biomassa de resíduo de camarão, T = 40 °C.

C_i (mg l ⁻¹)	C_e (mg l ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
20	16,55	1,73
50	42,59	3,71
100	82,00	9,00
200	168,00	16,00
300	250,40	24,80
500	446,20	26,90

Tabela C.4 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de crómio por biomassa de resíduo de camarão, T = 60 °C.

C_i (mg l ⁻¹)	C_e (mg l ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
20	16,52	1,74
50	42,41	3,80
100	82,55	8,73
200	168,95	15,53
300	252,9	23,55
500	450,06	24,97

C.2: Efeito da concentração de biossorvente

Tabela C.5 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de crómio por biomassa de resíduo de camarão e concentração de biossorvente 2 g l⁻¹, T = 20 °C, pH=5.

C_i (mg l ⁻¹)	C_e (mg l ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
20	16,52	1,74
50	41,83	4,09
100	77,8	11,10
200	166,45	16,78
300	248,2	25,90
500	433,7	33,15

Tabela C. 6 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de crómio por biomassa de resíduo de camarão e concentração de biossorvente 20 g l⁻¹, T = 20 °C, pH=5.

C _i (mg l ⁻¹)	C _e (mg l ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)
20	10,34	0,48
50	32,77	0,86
100	60,68	1,97
200	127,25	3,64
300	202,50	4,88
500	362,40	6,88