

Biossorção de íons Cr(III) de soluções aquosas sintéticas e efluente de curtume utilizando a macrófita aquática *Pistia stratiotes*

Biosorption of Cr(III) ions from synthetic aqueous solutions and tannery effluent using the macrophyte Pistia stratiotes

Cristiana Rocker^{1*} , Josiane Caetano¹ , Affonso Celso Gonçalves Júnior² ,
Juliana Bortoli Rodrigues Mees³ , Douglas Cardoso Dragunski¹ 

RESUMO

O cromo é um metal tóxico amplamente utilizado em processos industriais, por isso a constante preocupação com os efluentes líquidos gerados. Uma vez lançados sem o devido tratamento podem comprometer a qualidade do corpo receptor. Este trabalho teve por objetivo analisar o processo de biossorção na remoção de íons Cr(III) de soluções aquosas sintéticas e efluente de curtume utilizando como biossorvente a macrófita aquática *Pistia stratiotes in natura* (PN) e quimicamente modificada (PM) com hidróxido de sódio e ácido cítrico. Realizou-se o preparo, a caracterização dos biossorventes e os experimentos de biossorção. Os estudos de equilíbrio indicaram que a capacidade máxima de biossorção foi de 58,16 e 19,80 mg g⁻¹ para PM e PN, respectivamente. Nos testes utilizando efluente bruto de curtume, a remoção de cromo foi de 28,26% para ambos os biossorventes, e no efluente da lagoa de tratamento biológico, a maior taxa de remoção do metal foi obtida pelo biossorvente PM, com 65,44%. Os resultados demonstraram que a utilização de *P. stratiotes* como biossorvente apresenta-se como uma alternativa eficaz e de baixo custo, porém estudos complementares são necessários a fim de avaliar sua aplicação em escala real.

Palavras-chave: metais tóxicos; modificação química; tratamento de efluentes.

ABSTRACT

Chromium is a toxic metal widely used in industrial processes, so the concern with the liquid effluents generated is constant, that once released without proper treatment can compromise the quality of the receiver body. The study aimed at analyzing the process of biosorption in removing Cr(III) ions of synthetic aqueous solutions and tannery effluent using as biosorbent the *Pistia stratiotes* macrophyte *in natura* (PN) and chemically modified (PM) with sodium hydroxide and citric acid. The preparation, characterization of the biosorbents and the experiments of biosorption were performed. Equilibrium studies indicated that the maximum biosorption capacity for PM was 58.16 mg g⁻¹ and 19.80 mg g⁻¹ for PN. In the tests using raw effluent from tannery, chromium removal was 28.26% for both biosorbents, and in the effluent from biological treatment lagoon, the higher rate of metal removal was obtained by biosorbent PM with 65.44%. The results showed that the use of *P. stratiotes* as biosorbent may be an effective and low-cost alternative and that additional studies are needed to assess its full-scale application.

Keywords: toxic metals; chemical modification; wastewater treatment.

INTRODUÇÃO

Os efluentes líquidos contendo metais tóxicos, quando dispostos de maneira inadequada, podem causar a contaminação do corpo receptor. Tais metais não são biodegradáveis e, como resultado, podem se acumular nos seres vivos, causando toxicidade e problemas de saúde (WAN NGAH & HANAFIAH, 2008). Assim, quanto maior o nível trófico na cadeia alimentar, maiores os efeitos tóxicos causados (FAROOQ *et al.*, 2010).

Entre os metais tóxicos, o cromo é amplamente utilizado em processos industriais, com destaque para as indústrias automotivas e de curtimento de couro. O cromo pode ser encontrado em duas formas principais, cromo trivalente (III) e cromo hexavalente (VI). O primeiro atua no metabolismo da glicose, sendo um elemento essencial, e o segundo é tóxico (FETTER, 1993). No entanto, sob certas condições, o Cr(III) pode ser oxidado para o Cr(VI), por algumas bactérias ou pelo

¹Universidade do Oeste do Paraná - Toledo (PR), Brasil.

²Universidade do Oeste do Paraná - Marechal Cândido Rondon (PR), Brasil.

³Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Medianeira (PR), Brasil.

*Autor correspondente: cris_rocker@yahoo.com.br

Recebido: 18/02/2016 - Aceito: 28/02/2018 - Reg. ABES: 159636

óxido de manganês (MnO_2) presente no ambiente (SETHUNATHAN *et al.*, 2005).

As indústrias de couro, que promovem o curtimento das peles utilizando cromo, são significativas fontes de poluição em razão dos riscos gerados decorrentes da presença desse elemento em seus efluentes líquidos (ABREU & TOFFOLI, 2009). Diversos métodos são utilizados no tratamento desses efluentes, dos quais se destaca o método de biossorção. De acordo com Volesky (2007), a biossorção é definida como a propriedade de certas biomoléculas de biomassas mortas em se ligar e concentrar íons ou outras moléculas a partir de soluções aquosas, diferentemente do processo de bioacumulação, que tem por base o transporte metabólico ativo. Dessa forma, os biossorventes, materiais de origem biológica, mostram-se como uma alternativa por serem renováveis, possuírem baixos custos e apresentarem elevada eficácia na remoção de metais (FU & WANG, 2011).

Estudos têm demonstrado os resultados positivos obtidos por diferentes biossorventes, como algas, fungos, bactérias, resíduos agroindustriais, subprodutos agrícolas, macrófitas aquáticas, entre outros (GEROLA *et al.*, 2013; MENEGHEL *et al.*, 2013; DOS SANTOS *et al.*, 2010; DE SOUZA *et al.*, 2012; MAGRO *et al.*, 2013; MÓDENES *et al.*, 2009; BURATTO; COSTA; FERREIRA, 2012). O processo de biossorção pode ser melhorado com a realização de modificações químicas nos biossorventes, provocando mudanças em suas características originais, como a formação de poros para aumento da área de contato com a solução (WANG & CHEN, 2009).

Nesse sentido, a utilização de macrófitas aquáticas como biossorventes apresenta-se como uma estratégia para remediar os prejuízos causados por suas infestações (ESTEVES, 2011), além de sua comprovada eficácia na remoção de metais tóxicos, óleos, corantes e tensoativos (SCHNEIDER & RUBIO, 2003; MÓDENES *et al.*, 2013; ELANGOVA; PHILIP; CHANDRARAJ, 2008). A aplicação dos biossorventes no tratamento de efluentes líquidos industriais ainda é muito restrita, apesar de serem amplamente testados na remoção de íons metálicos presentes em soluções sintéticas. Um dos problemas é a variedade de contaminantes presentes nos efluentes, que podem interferir na eficácia do biossorvente (MIMURA *et al.*, 2010). Por isso, faz-se necessário verificar a capacidade das biomassas na remoção de metais presentes em efluentes reais.

O trabalho teve por objetivo analisar o processo de biossorção na remoção de íons Cr(III) de soluções aquosas sintéticas e de efluente de curtume utilizando a macrófita aquática *Pistia stratiotes in natura* (PN) e quimicamente modificada (PM).

METODOLOGIA

Preparo e modificação do biossorvente

Para o preparo do biossorvente, coletaram-se plantas jovens, que foram submetidas a lavagens com água corrente e destilada para eliminar

possíveis restos de sedimentos (MÓDENES *et al.*, 2013). Após escorrido o excesso de água, a macrófita (raiz e folha) foi submetida à secagem em estufa com circulação de ar a 70°C por um período de 48 h (VERMA; TEWARI; RAI, 2008). Em seguida, foram trituradas em moinho de facas e peneiradas (Bertel Peneira) com abertura de 48 mesh para obtenção de partículas homogêneas e menores que 0,300 mm. Os ensaios realizaram-se com parte da biomassa *in natura* (não submetida a nenhum tratamento), e em parte se realizou uma modificação química com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido cítrico, conforme metodologia proposta por Souza *et al.* (2012). As águas residuais dos processos da modificação química foram misturadas, uma vez que, em uma aplicação real, o tratamento não seria realizado separadamente, e analisaram-se os parâmetros físico-químicos pH, turbidez e matéria orgânica por meio de ensaios de demanda química de oxigênio (DQO), conforme APHA (2005). Para certificar que as biomassas não continham cromo, realizou-se uma digestão nitroperclórica (AOAC, 2005), e a concentração do metal foi obtida em espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/chama) (modelo GBC 932 AA), com limite de quantificação do cromo de 0,01 µg mL.

Caracterização dos biossorventes

Anterior aos experimentos de equilíbrio, realizou-se a caracterização dos biossorventes (*in natura* e modificado) no intuito de obter informações referentes à estrutura e à composição deles, utilizando técnicas para melhor entendimento dos mecanismos de interação entre o metal e os sítios dos biossorventes. A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para determinação dos grupos funcionais foi obtida por meio do equipamento Spectrometer Frontier. Para a caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizou-se o metalizador Baltec Scutter Coater SCD 050 e o microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 operando em voltagem de 30 kV.

Para o ponto de carga zero (PCZ), que é definido como o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra (MIMURA *et al.*, 2010), utilizou-se 0,5 g do biossorvente com 50 mL da solução aquosa de cloreto de potássio (KCl) na concentração 0,5 mol L⁻¹, com pH variando de 1,0 a 9,0. Após 24 horas de agitação em agitador orbital (modelo Lab-Line 3545) (250 rpm), temperatura ambiente (25°C), verificou-se o pH final e os valores obtidos foram expressos por meio do gráfico de pH final-pH inicial *versus* pH inicial, sendo que o PCZ corresponde ao valor que intercepta o eixo x para cada amostra ($pH_f - pH_i = 0$). A análise térmica foi realizada em um analisador termogravimétrico TGA 4000 Perkin Elmer, a fim de verificar a perda de massa com o aumento da temperatura, para obter informações sobre as faixas limites de temperatura de uso.

Experimentos de equilíbrio

Com o intuito de avaliar o melhor desempenho dos biossorventes, os experimentos de biossorção do Cr(III) foram realizados a partir de

soluções aquosas sintéticas, em sistema de batelada, utilizando 0,5 g do biossorvente para 50 mL da solução (RODRIGUES *et al.*, 2006) de nitrato de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, Vetec, 98%) com concentração inicial de 30 mg L^{-1} . Essa concentração foi definida com base nos valores aproximados de cromo, encontrados no efluente bruto de curtume, utilizado neste estudo, com exceção dos experimentos da isoterma, nos quais foram testadas diferentes concentrações do metal. As amostras foram agitadas em agitador orbital (modelo Lab-Line 3545) em 250 rpm e temperatura ambiente (25°C), exceto no experimento da termodinâmica, no qual houve variação da temperatura.

As amostras foram, então, filtradas em papel filtro qualitativo e a concentração do metal foi obtida em espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/chama) (modelo GBC 932 AA), com limite de quantificação do cromo de $0,01 \mu\text{g mL}^{-1}$. A quantidade de metal adsorvido por grama de biossorvente no estado de equilíbrio, q_{eq} (mg g^{-1}), foi calculada a partir da diferença da concentração do metal na fase aquosa antes e depois da biossorção utilizando a Equação 1:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Em que:

C_0 = concentração inicial dos íons do metal na solução (mg L^{-1});

C_{eq} = concentração de equilíbrio dos íons do metal na solução (mg L^{-1});

V = volume de solução de metal (L);

m = massa do biossorvente seco (g).

Todos os ensaios foram realizados em duplicata, e os dados expressos como média da duplicata. Para determinar o melhor valor de pH na biossorção do Cr(III) analisou-se a faixa de pH de 3,0 a 6,0, e os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), aplicando-se o teste de Tukey a 1% de nível de significância para comparação das médias, utilizando o programa BioEstat 5.0 (AYRES *et al.*, 2007).

No estudo cinético, o tempo de contato entre os biossorventes e a solução variou de 2 a 1.440 minutos, utilizando o melhor valor de pH definido anteriormente. Com os resultados obtidos, aplicaram-se os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

As isotermas de equilíbrio foram obtidas variando as concentrações de Cr(III) entre 10 e 1.500 mg L^{-1} , com tempo de contato de 840 minutos, definido no estudo cinético. A partir dos resultados, empregaram-se os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (DER) e Temkin. Nos estudos termodinâmicos, variou-se a temperatura em 25, 30, 40 e 50°C e, posteriormente, calcularam-se os valores da energia de Gibbs (ΔG), da entalpia (ΔH) e da entropia (ΔS) com as Equações 2 e 3:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

$$\ln(Kd) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3)$$

Em que:

Kd = coeficiente de distribuição do adsorbato (L g^{-1});

T = temperatura em Kelvin (K);

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

O gráfico de $\ln(Kd)$ versus $1/T$ deve ser linear com inclinação da reta ($-\Delta H/R$) e interceptar o eixo y em ($\Delta S/R$), fornecendo os valores de ΔH e ΔS .

Após os ensaios de biossorção, o biossorvente retido no papel filtro foi lavado com água destilada para remover o excesso de metal da superfície e, em seguida, foi seco em estufa com circulação de ar por 24 horas a 50°C . Posterior à secagem, adicionou-se ao biossorvente 25 mL da solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e colocado sob agitação orbital constante (250 rpm), a temperatura de 25°C , durante 24 horas, com o intuito de remover o metal biossorvido.

Determinadas as melhores condições nos ensaios com o efluente sintético (pH 5,0 e tempo de contato de 840 minutos), foram realizados os testes seguindo a mesma metodologia, utilizando o efluente bruto e da lagoa de tratamento biológico de um curtume que utiliza o couro *wet-blue*, denominação do couro quando curtido ao cromo, até o couro acabado. Antes e após os ensaios de biossorção, analisou-se a concentração de Cr(III) dos efluentes, e nos testes com o efluente bruto, verificou-se também a turbidez e a DQO (APHA, 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Preparo e modificação do biossorvente

Para assegurar que os biossorventes (PN e PM) não estavam contaminados com cromo, foram realizadas a digestão nitroperclórica e a análise de Cr(III) antes dos ensaios de biossorção, em que não se detectou a presença do metal, descartando possíveis interferências nos resultados.

A modificação química no biossorvente consistiu em aumentar a capacidade de biossorção de íons Cr(III) pelos grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. Além disso, por se tratar de um material de origem biológica, compostos orgânicos podem ser solubilizados no efluente a ser tratado (DOS SANTOS; PIRES; CANTELLI, 2011). Nesse sentido, espera-se que a modificação química proporcione a retirada desses compostos visando reduzi-los ou anulá-los. No entanto, a modificação química, além de aumentar os custos, dará origem a uma água residual, que poderá se tornar um agente contaminador, dependendo de como e onde for executado o descarte dessa substância (SILVA *et al.*, 2013).

O processo de modificação química e lavagem do biossorvente gerou o volume total de 2 L de água residual. Desse volume, obtiveram-se

os seguintes resultados dos parâmetros analisados: pH 2,73, turbidez 732 UNT e DQO 8.333,33 mg L⁻¹. De acordo com a Resolução nº 430/11 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), para lançamento de efluentes líquidos industriais, o pH deve estar na faixa de 5,0 a 9,0 (BRASIL, 2011). Nessa resolução, não foram realizadas ressalvas quanto aos valores de turbidez, mas na Resolução nº 357/2005 (BRASIL, 2005), que antecede a Resolução nº 430/11, as condições de águas doces de classe 2 e 3 para turbidez é de 100 UNT. Para a DQO, as resoluções citadas anteriormente não fazem referência aos padrões de lançamento, por isso se utilizou os limites estabelecidos nas legislações estaduais. No estado do Paraná, a Resolução do Conselho Estadual de Meio Ambiente (CEMA) nº 70/2009 prevê as condições e os padrões de lançamentos de efluentes líquidos industriais, nos quais o valor máximo da DQO é de 200 mg L⁻¹ para lançamento de efluentes de atividades diversas (PARANÁ, 2009). Considerando os resultados obtidos e as legislações vigentes, nenhum dos parâmetros atende aos limites estabelecidos e, com isso, a água residual do processo de modificação química e lavagem do biossorbente necessita de tratamento prévio, exigindo uma tecnologia adequada e viável, para posterior lançamento em um corpo receptor.

Caracterização dos biossorbentes

No que se refere à caracterização dos biossorbentes (PN e PM), a análise do FTIR teve por objetivo determinar os grupos funcionais responsáveis pela biossorção do metal e as alterações na estrutura dos grupos após a modificação química. As Figuras 1A e 1B apresentam os resultados obtidos com os biossorbentes PN e PM, antes e após o processo de biossorção do íon metálico, considerando a variação das frequências de vibrações.

Com base na análise dos espectros, foram identificados as bandas e os respectivos grupos funcionais. As bandas 3.410 e 3.420 cm⁻¹ são atribuídas ao alongamento vibracional da ligação (-OH - hidroxila); as bandas 2.926, 2.928, 2.856 e 2.850 cm⁻¹ representam a vibração assimétrica e simétrica do grupamento (C-H); as bandas 1.728 e 1.735 cm⁻¹ representam carbonila (grupo de ácidos carboxílicos); as bandas 1.632 a 1.624 cm⁻¹ correspondem à vibração do estiramento (C-N) e (C=O); a banda na faixa de 1321 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento (C-O); a banda na faixa de 1245 cm⁻¹ representa o alongamento C-O de ácidos carboxílicos; a banda na faixa de 1047 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento (C-O) em alcoóis e fenóis, também, ao estiramento (-COO). Constatou-se que a banda em 3.410 cm⁻¹ na PM ficou mais alargada, indicando um possível aumento nos grupamentos (-OH), proveniente da modificação com o ácido cítrico. As macrófitas aquáticas contêm lignina e celulose; quando o material celulósico é submetido a um tratamento com NaOH os compostos fenólicos solúveis são removidos e os sítios ativos ficam mais disponíveis (GURGEL, 2007).

A modificação química com ácido cítrico tem o objetivo de introduzir grupos carboxilato na estrutura do biossorbente. De acordo com Blázquez *et al.* (2009), os grupamentos carboxila são os principais grupos envolvidos na ligação de cromo por biomassas. Dessa forma, após a modificação química observa-se um acréscimo no pico 1.735 cm⁻¹, indicando aumento na quantidade de grupos carboxila (SOUZA *et al.*, 2012). A principal alteração observada é no pico 1.385 cm⁻¹, que corresponde ao grupamento (C-N), em que este aparece somente em PN sem estar carregada com Cr(III), e após a modificação química esse pico tem sua intensidade diminuída, indicando uma possível interação. Com base nos resultados, identifica-se que nas estruturas desses

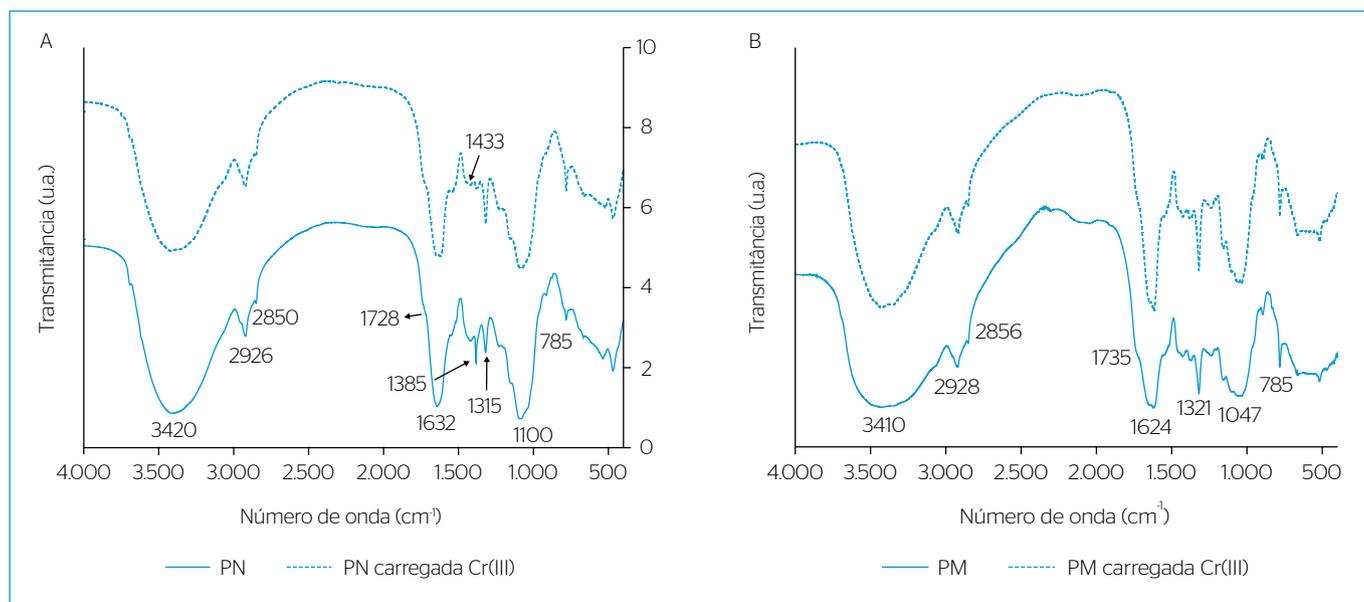


Figura 1 - (A) e (B) Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier dos biossorbentes *Pistia stratiotes in natura* (PN) e *Pistia stratiotes* quimicamente modificada (PM), respectivamente antes e após biossorção do íon metálico Cr(III).

biossorventes existem aminas, hidroxila e grupos carboxílicos, os quais poderão auxiliar na adsorção do íon cromo.

Com o propósito de conhecer a morfologia dos biossorventes, utilizou-se a MEV. As imagens da superfície da macrófita PN e PM são apresentadas na Figura 2, ampliadas 1.600 vezes. De modo geral, observa-se uma superfície irregular e heterogênea. Assim, acredita-se que tais características sejam favoráveis para adsorção. A modificação química com NaOH altera a cristalinidade da celulose. Além disso, de acordo com Fan, Gharpuray e Lee (1987), pode ocorrer um inchaço na estrutura, levando a um aumento da área superficial interna.

Após caracterizar morfologicamente os biossorventes, utilizaram-se os valores de PCZ para determinar a carga superficial de PN e PM, conforme demonstrados na Figura 3. O PCZ corresponde ao valor que intercepta o eixo X para cada amostra. Dessa forma, verificam-se o pH 6,0 para PN e o pH 2,5 para PM. Por meio dos valores distintos de PZC, é possível identificar mudança nos grupos funcionais após a modificação química, confirmado pelo FTIR.

Determinados os valores de PCZ, realizou-se também a análise termogravimétrica (TG), a qual permite estabelecer a perda de massa em função da temperatura. Toda biomassa vegetal é composta de hemicelulose, celulose e lignina (HAN *et al.*, 2010). Portanto, a perda de massa global pode estar relacionada com a umidade, a hemicelulose, a celulose e a lignina. A análise dos resultados (Figura 4) pode ser dividida em duas etapas principais.

A primeira perda de massa em até 100°C foi de 10,62% para PN e de 9,60% para PM. Essa perda refere-se à eliminação de água referente à umidade do material. Na segunda etapa, as perdas de massa para PN e PM ocorrem em temperaturas diferentes, indicando que houve alteração na estabilidade térmica do material. Para PN, a perda foi de 32%, na

faixa de temperatura de 205–257°C, e de 43% para PM, em uma faixa de temperatura de 245–400°C. Tais perdas indicam a decomposição da hemicelulose e da celulose. Observa-se que após a modificação química a biomassa tornou-se mais estável termicamente, pois se degrada em temperaturas maiores. Além disso, PM perdeu mais massa, podendo estar relacionada ao aumento da solubilidade de hemicelulose (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007). O início da decomposição de lignina ocorreu em temperaturas que variaram entre 350 e 450°C (HAN *et al.*, 2010), sendo observada para ambos os biossorventes, porém essa degradação ocorreu em temperaturas superiores para PM, confirmando sua estabilidade térmica.

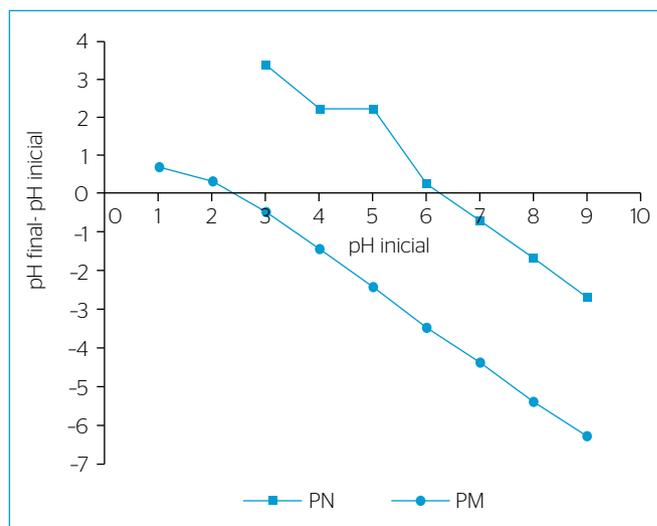


Figura 3 – Valores do pH inicial-pH final versus pH inicial no experimento do ponto de carga zero com concentração de 0,5 mol L⁻¹ de cloreto de potássio para *Pistia stratiotes in natura* (PN) e *Pistia stratiotes* quimicamente modificada (PM). Condições experimentais: tempo de agitação de 24 horas, 250 rpm, temperatura 25°C.

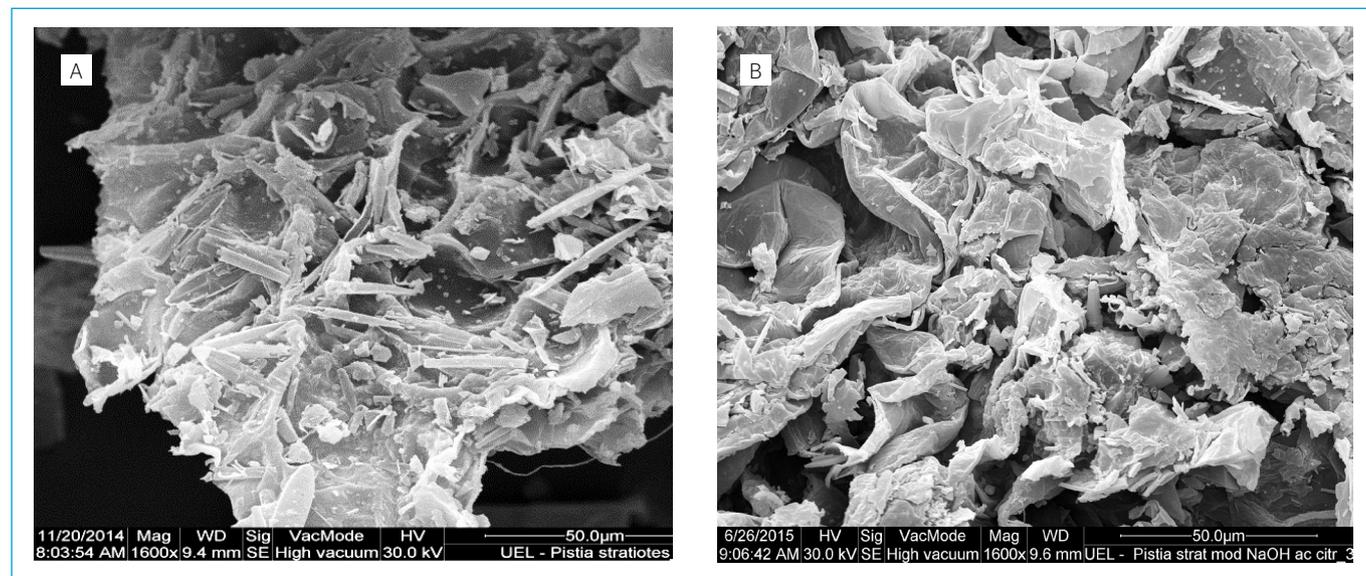


Figura 2 – Micrografias dos biossorventes *Pistia stratiotes in natura* (A) e *Pistia stratiotes* quimicamente modificada (B) ampliadas 1.600X.

Experimentos de equilíbrio

Realizada a caracterização dos bio sorventes, iniciaram-se os experimentos de bio sorção em função do pH, do tempo, da concentração do metal, da temperatura e da dessorção. O pH é um fator de extrema importância para os processos de bio sorção de metais. Na Figura 5, são apresentadas as taxas de remoção de Cr(III) na faixa de pH 3,0 a 6,0.

A análise de variância (Tabela 1), ao nível de significância de 1%, mostrou que os resultados obtidos para o bio sorvente PN não foram

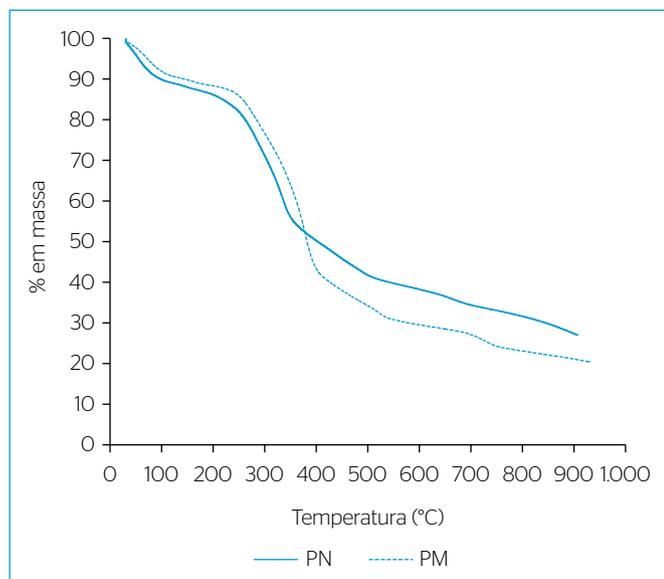


Figura 4 - Curvas da análise termogravimétrica para *Pistia stratiotes in natura* (PN) e *Pistia stratiotes* quimicamente modificada (PM). Condições experimentais: temperatura 30 a 900°C, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, atmosfera de nitrogênio (20 mL min⁻¹).

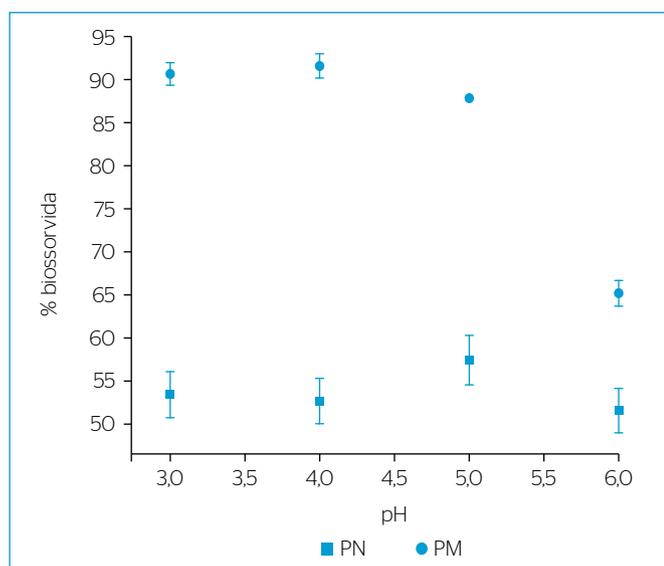


Figura 5 - Efeito do pH na bio sorção de Cr(III) pelos bio sorventes *Pistia stratiotes in natura* (PN) e *Pistia stratiotes* quimicamente modificada (PM). Condições experimentais: concentração do íon de 30 mg L⁻¹, tempo de 24 horas, 250 rpm, temperatura 25°C.

significativos. Dessa forma, qualquer um dos pHs testados poderiam ser utilizados nos experimentos. No entanto, os resultados para o bio sorvente PM influenciaram de forma significativa na eficácia da bio sorção.

Os resultados referentes à influência dos pHs testados foram confirmados por meio do teste de Tukey, o qual determina a diferença múltipla das medidas entre os parâmetros analisados, ao nível de 1% de significância. A menor média obtida foi no pH 6,0, que diverge dos outros três pHs. Por outro lado, os pHs 3,0, 4,0 e 5,0 não diferem entre si, conforme demonstrado na Tabela 2.

Com os resultados obtidos, os demais experimentos para ambos os bio sorventes foram realizados utilizando as soluções ajustadas em pH 5,0. A escolha levou em consideração a Resolução nº 430/2011 CONAMA (BRASIL, 2011), que estabelece para o lançamento de efluente líquido de qualquer fonte poluidora o pH na faixa de 5,0 a 9,0. Assim, a aplicação em larga escala tem seus custos minimizados por não requerer ajustes constantes de pH.

Definido o pH 5,0 e tendo como base os valores do PCZ, verifica-se que a carga superficial de PN é positiva, e de PM apresentou-se negativa. O Cr(III) é um íon catiônico, nesse caso a superfície de PM predominantemente negativa favorece a bio sorção, já a carga positiva na superfície de PN, em geral, pode desfavorecer o processo de bio sorção. No entanto, os resultados demonstram remoção do íon metálico por PN. Com isso, não é possível avaliar o processo de bio sorção do metal somente em relação à carga da superfície do bio sorvente (MIMURA *et al.*, 2010).

Os testes cinéticos possibilitam quantificar o tempo necessário para a reação de adsorção atingir o equilíbrio, prevendo a necessidade de efetuar a regeneração ou a troca do material. Na Figura 6, são apresentados os resultados dos testes cinéticos da bio sorção do íon Cr(III) pela biomassa de PN e PM. Para PN, a maior remoção

Tabela 1 - Análise de variância da resposta influência do pH na bio sorção de íons Cr(III) pelos bio sorventes da macrófita aquática *Pistia stratiotes in natura* (PN) e *Pistia stratiotes* quimicamente modificada (PM).

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F ₀	p-valor
PN	3	32,500	10,833	2,5490	0,1940
PM	3	90,6 e+01	301,833	201,2222	0,0007

F₀: quantidade de variância.

Tabela 2 - Médias para a variável influência do pH na bio sorção de íons Cr(III) pelo bio sorvente *Pistia stratiotes* quimicamente modificada a 1% de significância.

	pH			
	3,0	4,0	5,0	6,0
Média	90a	91a	87a	65b

Médias nas linhas, seguidas de mesmas letras, não diferem ($p > 0,01$) pelo teste de Tukey.

de Cr(III) (Q_{eq} 2,20 $mg\ g^{-1}$) ocorreu em 60 minutos, atingindo o equilíbrio a partir desse tempo. Para PM, a maior remoção do íon metálico foi 2,77 $mg\ g^{-1}$, e com 240 minutos o equilíbrio foi atingido. Quando comparados, PN atingiu o equilíbrio em um tempo menor; por outro lado, a remoção de Cr(III) também foi menor. Já a PM removeu cerca de 27% a mais do metal, mas requereu um tempo maior. Esse fato pode estar associado a alterações na superfície do biossorvente, por exemplo, aumento dos poros, verificado pelo modelo de difusão intrapartícula, em que o biossorvente levaria um tempo maior para penetrar nos poros disponibilizados após a modificação química.

De modo geral, os resultados nos estudos utilizando macrófitas aquáticas como biossorvente apresentam boas taxas de remoção de metais, visto que outros biossorventes não retratam a mesma eficácia, ou então o tempo requerido para atingir o equilíbrio é longo. Portanto, conforme descrito no estudo de Dhir e Kumar (2010), utilizando a macrófita aquática *Salvinia* sp. e resíduos agrícolas (palhas de trigo e arroz) na remoção de cromo, cádmio e níquel, a biomassa de *Salvinia* sp. apresentou maior potencial de remoção para os três metais testados.

Um estudo realizado por Chakraborty e Mukherjee (2013) utilizando *P. stratiotes* em um processo de bioacumulação (biomassa ativa — envolve o metabolismo da planta), na remoção de Cr(VI) em efluente de curtume, obteve remoção de 84% de uma concentração inicial de 2,17 $mg\ L^{-1}$, em um período de 144 horas. Nesse sentido, a utilização da macrófita como biossorvente mostra-se vantajosa, principalmente pelo tempo curto requerido e por permitir a remoção de cromo em concentrações maiores, uma vez que ao utilizar a biomassa ativa, concentrações elevadas podem ocasionar toxicidade à planta.

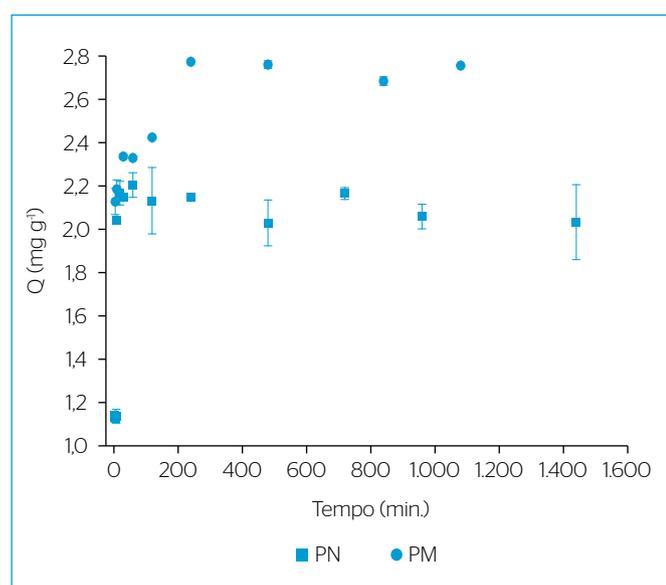


Figura 6 - Cinética da biossorção do Cr(III) para os biossorventes *Pistia stratiotes in natura* e *Pistia stratiotes* quimicamente modificada. Condições experimentais: concentração do íon 30 $mg\ L^{-1}$, pH 5,0, 250 rpm, temperatura 25°C.

Os resultados experimentais para ambos os biossorventes se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, com valores do coeficiente de determinação linear (R^2) próximos de 1, indicando forte interação entre o metal e os biossorventes. Além disso, os valores de Q calculados por esse modelo são próximos dos valores experimentais, conforme apresentado na Tabela 3.

O modelo de pseudo-segunda ordem, proposto por Ho e McKay (2000), supõe que o limitante da velocidade pode ser sorção química ou quimiossorção, envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou da troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. Para PM, o modelo de difusão intrapartícula também apresentou valor de R^2 próximo de 1 (Tabela 3). Esse modelo (WEBER & MORRIS, 1963) é utilizado para identificar as etapas que ocorrem durante o fenômeno da adsorção.

Os pontos experimentais dos dados obtidos na cinética de PM foram ajustados por uma reta (Q_t versus $t^{1/2}$), que representa a difusão nos macroporos. A cinética em uma linha reta também indica que a sorção é controlada apenas por difusão intrapartícula (HAN *et al.*, 2010). No entanto, o gráfico (não apresentado) para o modelo de pseudo-segunda ordem também apresentou uma única reta. Nesse contexto, o processo de biossorção pode ser de natureza complexa, com mecanismos de interação atuando ao mesmo tempo, consistindo tanto a biossorção de superfície quanto a de difusão intrapartícula (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010).

Mesmo depois de atingido o equilíbrio, observa-se, na Figura 6, que os biossorventes continuaram sua atividade adsorvativa, por isso definiu-se o tempo de contato de 840 minutos para garantir o equilíbrio dos sistemas e, em seguida, foram construídas as isotermas de biossorção.

A isoterma representa a quantidade de metal biossorvido em função da concentração de equilíbrio, na qual valor da capacidade máxima de biossorção é um fator importante para conhecer o desempenho da biomassa. Com os resultados, calculou-se a quantidade do metal

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos obtidos por meio da linearização dos modelos de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para Cr(III) utilizando *Pistia stratiotes in natura* (PN) e *Pistia stratiotes* quimicamente modificada (PM).

		PN	PM
q_{exp} ($mg\ g^{-1}$)		2,204	2,772
Pseudo 2ª Ordem $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}$	K_2 (10^{-3}) ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	0,307	3,698
	q_{eq} ($mg\ g^{-1}$)	2,054	2,749
	R^2	0,999	0,999
Difusão Intrapartícula $q_t = K_{id} t^{1/2} + C_i$	K_{id} ($mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$)	0,018	3,140
	C_i ($mg\ g^{-1}$)	1,600	2,461
	R^2	0,185	0,999

q_{exp} : quantidade máxima de metal adsorvido ($mg\ g^{-1}$) experimentalmente;
 q_t : quantidade de metal adsorvido ($mg\ g^{-1}$) no tempo t; K_2 : constante de velocidade de pseudo-segunda ordem; q_{eq} : capacidade de adsorção no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$);
 K_{id} : taxa de difusão intrapartícula; C_i : constante referente à espessura da camada limite.

biossorvido por grama de biossorbente, construindo um gráfico de Q_{eq} ($mg\ g^{-1}$) em função de C_{eq} ($mg\ L^{-1}$). A capacidade máxima para PN foi de $19,80\ mg\ g^{-1}$ e para PM de $58,16\ mg\ g^{-1}$, conforme demonstrado nas Figuras 7A e 7B, respectivamente.

A partir dos parâmetros obtidos e da aplicação dos modelos matemáticos, constatou-se que o modelo de Freundlich apresentou bons ajustes para PN e PM por apresentar valores de R^2 próximos de 1 (Tabela 4). Assim, o processo de biossorção ocorre em multicamadas (FREUNDLICH, 1906), e o valor de n superior a 1 indica que a biossorção é favorável e os locais são altamente energéticos (LINDINO *et al.*, 2014). Para PM, o modelo de Langmuir (1918) também apresentou valor de R^2 próximo de 1 (Tabela 4), podendo ambos os modelos ser utilizados para prever o comportamento de equilíbrio.

Para verificar o efeito da temperatura na biossorção foram obtidos os parâmetros termodinâmicos ΔH , ΔS e ΔG (Tabela 5).

Os valores negativos de ΔG demonstram que a biossorção do Cr(III) ocorre de forma espontânea, indicando viabilidade do processo. Os ensaios realizados nas diferentes temperaturas (25, 30, 40 e $50^\circ C$) demonstram que PN apresenta espontaneidade (ΔG) maior em razão do valor mais negativo. Já os resultados negativos nos valores de ΔH demonstram tratar-se de processos exotérmicos, que liberam calor, sendo maior para PM. Os valores positivos para ΔS indicam desordem na interface sólido-solução (VILAS BOAS *et al.*, 2012). Acredita-se que a modificação química provocou ordem na superfície do biossorbente, tendo como base o valor negativo de ΔS para PM.

A regeneração do biossorbente por meio da dessorção apresenta-se como um método importante, uma vez que diminui os custos do processo de tratamento e possibilita a recuperação dos metais extraídos da fase líquida (VOLESKY, 2001). Após a biossorção dos metais, a

biomassa foi submetida ao processo de dessorção. Por meio do mecanismo de troca iônica, espera-se que os íons H^+ possam substituir o cátion biossorvido (MIMURA *et al.*, 2010). Os resultados apresentaram dessorção de 36,80% para PN e de 91,80% para PM. A maior dessorção para PM indica a possibilidade de reutilização do biossorbente.

Tabela 4 - Isotermas do modelo de Langmuir e Freundlich para biossorção de Cr(III) pelos biossorbentes *Pistia stratiotes in natura* (PN) e *Pistia stratiotes* quimicamente modificada (PM).

		PN	PM
Constante de Langmuir $\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max}^b} + \frac{C_{eq}}{q_{max}}$	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	90,909	58,823
	b ($L\ mg^{-1}$)	0,001	0,008
	R^2	0,097	0,932
Constante de Freundlich $\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq}$	K_f ($mg\ g^{-1}$)	0,174	1,088
	n	1,072	1,679
	R^2	0,979	0,931

C_{eq} : concentração do soluto em equilíbrio ($mg\ g^{-1}$); q_{eq} : quantidade de soluto adsorvida por unidade por unidade de massa de sorvente ($mg\ g^{-1}$); q_{max} : medida da capacidade que indica a intensidade de adsorção; b : constante que indica a intensidade da adsorção; R^2 : coeficiente de determinação linear; K_f : constante de Freundlich; n : constante que relaciona a intensidade de adsorção.

Tabela 5 - Parâmetros termodinâmicos para a biossorção de Cr(III) utilizando *Pistia stratiotes in natura* (PN) e *Pistia stratiotes* quimicamente modificada (PM).

Material biossorbente	ΔH ($kJ\ mol^{-1}$)	ΔS ($JK^{-1}\ mol^{-1}$)	ΔG ($kJ\ mol^{-1}$)
PN	-9,19	74,41	-31,73
PM	-30,68	-42,65	-17,75

ΔH : entalpia; ΔS : entropia; ΔG : energia de Gibbs.

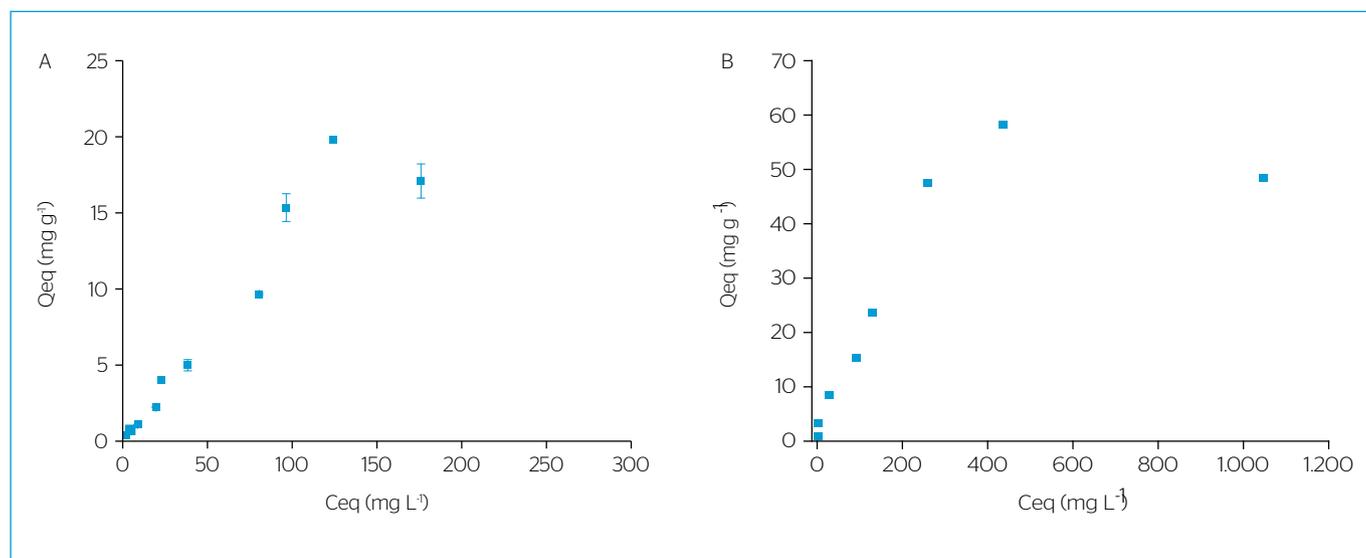


Figura 7 - (A) e (B) Isotermas de biossorção de Cr(III) por *Pistia stratiotes in natura* e *Pistia stratiotes* quimicamente modificada, respectivamente. Condições experimentais: pH 5,0, tempo de 840 minutos, 250 rpm, temperatura $25^\circ C$.

Nos casos de baixa dessorção, os biossorventes contendo o íon metálico poderão ser incorporados em blocos de concreto, tornando o metal cromo imobilizado e, conseqüentemente, evitar prejuízos ao ambiente (LINDINO *et al.*, 2014), ou ainda realizar a incineração do material (formação de óxidos), pois trata-se de um método com atrativo energético e possibilidade de recuperação do metal.

Em razão da presença de outros compostos no efluente, a remoção do metal pode ter sua eficácia reduzida, uma vez que estarão competindo pelos sítios disponíveis do biossorvente. Nesse sentido, conhecidas as melhores condições utilizando a solução aquosa sintética, realizaram-se os testes utilizando efluente de curtume bruto e da lagoa de tratamento biológico ou secundário, do tipo aeróbio.

No curtume, o qual se coletou o efluente para este estudo, no processo de curtimento do couro é utilizado sulfato básico de cromo, e o método de tratamento empregado é o de precipitação. O método de tratamento é eficiente na remoção da maioria dos poluentes gerados, fazendo com que o efluente se adeque à legislação, no entanto é gerada significativa quantidade de lodo contendo cromo.

O efluente bruto apresentou concentração inicial de Cr(III) de 23 mg L⁻¹, e na lagoa de tratamento biológico a concentração inicial foi de 0,68 mg L⁻¹. A Figura 8 apresenta os resultados obtidos na remoção de Cr(III) do efluente bruto (T1) e da lagoa de tratamento biológico (T2) utilizando os biossorventes PN e PM. As taxas de remoção de Cr(III) foram menores que as encontradas nas isotermas de equilíbrio. Além disso, ambos os biossorventes removeram a mesma quantidade do metal quando o efluente bruto foi alvo do estudo, diferentemente dos testes com o efluente sintético, nos quais PM removeu maior quantidade de Cr(III). Quando observados os resultados com o efluente do tratamento biológico, ambos os biossorventes conseguiram remover maior quantidade de Cr(III), sendo PM mais eficaz, com 65,44% de remoção.

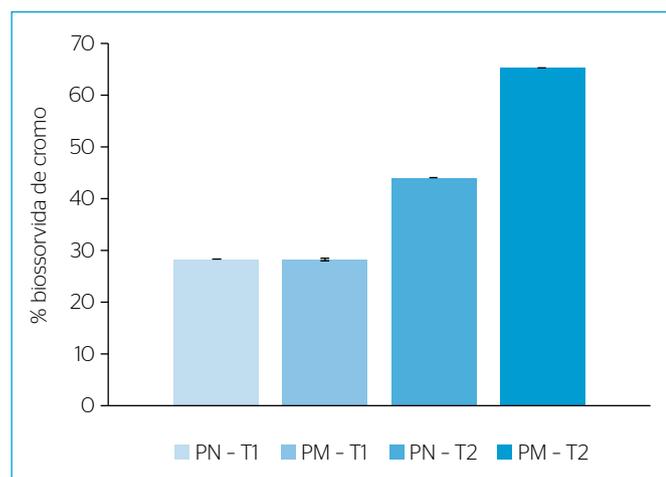


Figura 8 - Testes com efluente bruto (T1) e da lagoa de tratamento biológico (T2) de curtume, com os biossorventes *Pistia stratiotes in natura* e *Pistia stratiotes* quimicamente modificada. Condições experimentais: pH 5,0, tempo de 840 minutos, 250 rpm, temperatura 25°C.

Acredita-se que em razão da presença de outros contaminantes no efluente, os biossorventes podem ter tido sua eficácia reduzida, principalmente para o efluente bruto, assim como observado por Volzone e Garrido (2008) utilizando bentonita modificada com Al(OH)₃ para remoção de Cr(III) de soluções sintéticas e efluente de curtume. Os resultados para a capacidade de biossorção foram de 120 mg g⁻¹ para efluente sintético e de 24 mg g⁻¹ para o efluente real. Os autores concluíram que a diferença provavelmente ocorre em razão da existência de outros poluentes.

Ademais, no teste utilizando o efluente bruto, somente com o método de biossorção, não foi possível atender ao limite de 1,0 mg L⁻¹ de Cr(III) previsto na Resolução nº 430/2011 (BRASIL, 2011), tendo em vista a concentração final do metal para ambos os biossorventes (16,5 mg L⁻¹). Sendo assim, o método de biossorção necessitaria estar consorciado com outro método de tratamento. Com relação ao efluente da lagoa de tratamento secundário, quando observada a legislação, a concentração de metal já se encontra abaixo do limite permitido (0,68 mg L⁻¹), de qualquer forma o método de biossorção poderia ser empregado como um polimento de lagoa, uma vez que, mesmo baixa, a quantidade de cromo pode diminuir a eficiência das bactérias causando até mesmo toxicidade.

De acordo com Altundogan (2005), em processos de tratamento de efluentes com biossorventes orgânicos, alguns compostos podem ser solubilizados da fase sólida e ocasionar influência negativa, por exemplo, aumento na carga orgânica do efluente. Nesse sentido, verificou-se a influência dos biossorventes na qualidade final do efluente, analisando os parâmetros de turbidez e matéria orgânica (DQO) do efluente bruto, conforme apresentados na Tabela 6.

Observa-se que os valores de turbidez foram reduzidos: PN apresentou redução de 91,15%, e PM, de 93%. Já os valores de DQO para PN foram diminuídos e para PM aumentados. Acreditava-se que com a modificação química a DQO para PM seria menor ou se manteria constante, mas os resultados indicaram o inverso. Conforme destacado por Li, Tabil e Panigrahl (2007), o desenvolvimento de uma teoria definitiva para o mecanismo de ligação nas modificações químicas é ainda muito complexo.

Frente aos resultados obtidos, PM não se mostra tão vantajosa para utilização no tratamento do efluente real como nos ensaios com o

Tabela 6 - Valores de turbidez e demanda química de oxigênio do efluente bruto e após a biossorção por *Pistia stratiotes in natura* (PN) e *Pistia stratiotes* quimicamente modificada (PM).

Parâmetro	Efluente bruto	Após biossorção PN	Após biossorção PM
Turbidez (NTU)	288	25,5	20
DQO (mg L ⁻¹)	791,11	700,86	941,40

DQO: demanda química de oxigênio.

efluente sintético, uma vez que removeu a mesma quantidade de Cr(III) que PN e ainda causou impacto negativo no efluente com o aumento da DQO. Ressalta-se que a modificação química aumenta os custos do processo e que para sua utilização é necessário apresentar eficácia superior aos biossorventes *in natura*.

CONCLUSÕES

Constatou-se melhor eficácia do biossorvente *P. stratiotes* após a modificação química nos testes utilizando o efluente sintético. Essa melhora pode estar relacionada ao baixo valor de PZC (2,5), indicando que a superfície a pH 5 causa atração para o metal, e também à inserção de novos grupos carboxilas.

Nos ensaios cinéticos, o equilíbrio foi alcançado em pouco tempo e com altas taxas de remoção de Cr(III). O modelo cinético que melhor ajustou os dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, e para PM, o modelo de difusão intrapartícula também apresentou bons ajustes. Os dados experimentais das isoterms de equilíbrio para PN seguiram o modelo de Freundlich, e para PM, os modelos de Langmuir e Freundlich, cuja capacidade máxima de biossorção para PN foi de 19,80 mg g⁻¹ e para PM de

58,16 mg g⁻¹. O processo de biossorção caracterizou-se como espontâneo e exotérmico, e na reversibilidade da biossorção, PM apresentou maior dessorção.

Os estudos utilizando o efluente bruto e da lagoa de tratamento biológico, por meio da biossorção de PN e PM, mostraram-se mais eficazes na remoção de Cr(III) em concentrações menores, e mostraram que a presença de outros poluentes interfere na capacidade máxima dos biossorventes. Além disso, os resultados de DQO e turbidez do efluente bruto indicaram a utilização de PN. Ressalta-se ainda que a macrófita aquática *P. stratiotes* está disponível em grande quantidade. Em muitos casos, apresenta-se como uma planta invasora e, ainda, possui baixo custo, e seu preparo para uso é de simples operação, no entanto estudos complementares são necessários a fim de avaliar sua aplicação em escala real.

FONTE DE FINANCIAMENTO

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES); Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *Campi* Toledo e Marechal Cândido Rondon; Universidade Estadual de Londrina; Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira.

REFERÊNCIAS

- ABREU, M.A.; TOFFOLI, S.M. (2009) Characterization of a chromium-rich tannery waste and its potential use in ceramics. *Ceramics International*, v. 35, n. 6, p. 2225-2234. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.12.011>
- ALTUNDOGAN, H.S. (2005) Cr(VI) Removal from aqueous solution by iron (III) hydroxide-loaded sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 3, p. 1443-1452. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2004.06.027>
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). (2005) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington, DC.: Apha. v. 19. 1220 p.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). (2005) *Official Methods of Analysis of the AOAC*. 18a. ed. Gaithersburg: Association of Official Analytical Chemists.
- AYRES, M.; AYRES-JR., M.; AYRES, D.L.; SANTOS, A.A.S. (2007) *Bioestat: aplicações estatísticas nas áreas das Ciências Biomédicas*. Versão 5.0. Belém: Sociedade Civil Mamirauá, MCT-CNPq. 324 p.
- BLÁZQUEZ, G.; HERNÁINZ, F.; CALERO, M.; MARTIN-LARA, M.A.; TENORIO, G. (2009) The effect of pH on the biosorption of Cr(III) and Cr(VI) with olive stone. *Chemical Engineering Journal*, v. 148, n. 2-3, p. 473-479. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.026>
- BRASIL. (2005) Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília.
- _____. (2011) Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília.
- BURATTO, A.P.; COSTA, R.D.; FERREIRA, E.S. (2012) Aplicação de biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus* em processo de biossorção de íons cobre (II). *Revista Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 17, n. 4, p. 413-420.
- CARVALHO, T.E.M.; FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C. (2010) Adsorção do corante reativo Laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. *Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 358-363.
- CHAKRABORTY, R.; MUKHERJEE, S. (2013) Kinetic Studies of Chromium Phytoremediation for Polishing Treated Tannery Effluent by Water Lettuce (*Pistia stratiotes*). *Asian Journal of Experimental Biological Sciences*, v. 4, n. 2, p. 179-184.
- DE SOUZA, J.V.T.M.; DINIZ, K.M.; MASSOCATTO, C.L.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D.C. (2012) Removal of Pb (II) from aqueous solution with orange sub-products chemically modified as biosorbent. *BioResources*, v. 7, n. 2, p. 2300-2318.

- DHIR, B.; KUMAR, R. (2010) Adsorption of heavy metals by *Salvinia* biomass and Agricultural Residues. *International Journal Environmental Research*, v. 4, n. 3, p. 427-432. <https://dx.doi.org/10.22059/ijer.2010.61>
- DOS SANTOS, F.A.; PIRES, M.J.R.; CANTELLI, M. (2011) Tratamento de efluente de galvanoplastia por meio da biossorção de cromo e ferro com escamas da pinha da *Araucaria angustifolia*. *Revista Escola de Minas*, v. 64, n. 4, p. 499-504. <http://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672011000500016>
- DOS SANTOS, V.C.G.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D.C. (2010) Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. *Water Science & Technology*, v. 62, n. 2, p. 457-465. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2010.291>
- ELANGOVAN, R.; PHILIP, L.; CHANDRARAJ, K. (2008) Biosorption of chromium species by aquatic weeds: Kinetics and mechanism studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, n. 1, p. 100-112. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.067>
- ESTEVEZ, F.A. (Org.). (2011) *Fundamentos de Limnologia*. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência.
- FAN, L.T.; GHARPURAY, M.M.; LEE, Y.-H. (1987) *Cellulose Hydrolysis Biotechnology Monographs*. Berlin: Springer.
- FAROOQ, U.; KOZINSKI, J.A.; KHAN, M.A.; ATHAR, M. (2010) Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 14, p. 5043-5053. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.030>
- FETTER, C.W. (1993) *Contaminant hydrogeology*. Nova York: MacMillan Publishing Company.
- FREUNDLICH, H.M.F. (1906) Über die adsorption in lasungen. *Journal of Physical Chemistry*, v. 57, p. 385-470.
- FU, F.; WANG, Q. (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 3, p. 407-418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- GEROLA, G.P.; VILAS BOAS, N.; CAETANO, J.; TARLEY, C.R.T.; GONÇALVES JR., A.C.; DRAGUNSKI, D.C. (2013) Utilization of passion fruit skin by-product as lead(II) ion biosorbent. *Water Air Soil Pollution*, v. 224, p. 1446. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1446-z>
- GURGEL, L.V.A. (2007) *Mercurização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
- HAN, R.; ZHANG, L.; SONG, C.; ZHANG, M.; ZHU, H.; ZHANG, L. (2010) Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. *Carbohydrate Polymers*, v. 79, n. 4, p. 1140-1149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.054>
- HO, Y.S., MCKAY, G. (2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss flat. *Water Research*, v. 34, n. 3, p. 735-742. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8)
- LANGMUIR, I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- LI, X.; TABIL, L.G.; PANIGRAHI, S. (2007) Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 15, n. 1, p. 25-33. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0042-3>
- LINDINO, C.A.; MARCINIÁK, A.A.; GONÇALVES JR., A.C.; STREY, L. (2014) Adsorption of cadmium in vegetable sponge (*Luffa cylindrica*). *Ambiente e Água*, v. 9, n. 2, p. 212-223. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1340>
- MAGRO, C.D.; DEON, M.C.; THOMÉ, A.; PICCIN, J.S.; COLLA, L.M. (2013) Biossorção passiva de Cromo(VI) através da microalga *Spirulina platensis*. *Química Nova*, v. 36, n. 8, p. 1139-1145. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000800011>
- MENEGHEL, A.P.; GONÇALVES JR., A.C.; RUBIO, F.; DRAGUNSKI, D.C.; LINDINO, C.A.; STREY, L. (2013) Biosorption of Cadmium from Water Using *Moringa (Moringa oleifera Lam.)* Seeds. *Water Air and Soil Pollution*, v. 224, n. 3, p. 2-13. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-012-1383-2>
- MIMURA, A.M.S.; VIEIRA, T.V.A.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F. (2010) Utilization of rice husk to remove Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ from wastewater. *Química Nova*, v. 33, n. 6, p. 1279-1284. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000600012>
- MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; LAVARDA, F.L.; COLOMBO, A.; BORBA, C.E.; LEICHTWEIS, W.A.; MORA, D.M. (2013) Remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de biossorção utilizando a macrófita *Eichhornia crassipes*. *Revista Escola de Minas*, v. 66, n. 3, p. 355-362. <http://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672013000300013>
- MÓDENES, A.N.; PIETROBELLI, J.M.T.A.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; SUZAKI, P.Y.R.; ALFLEN, V.L.; KLEN, M.R.S.F. (2009) Potencial de biossorção do zinco pela macrófita *Egeria densa*. *Revista Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 4, p. 465-470. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522009000400006>
- PARANÁ. (2009) Resolução nº 70. Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA). *Diário Oficial do Estado*.
- RODRIGUES, R.F.; TREVENZOLI, R.L.; SANTOS, L.R.G.; LEÃO, V.A.; BOTARO, V.R. (2006) Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 11, n. 1, p. 21-26. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522006000100004>
- SCHNEIDER, I.A.H.; RUBIO, J. (2003) Plantas Aquáticas: Adsorventes Naturais para a Melhoria da Qualidade das Águas. In: PRÊMIO JOVEM CIENTISTA, 19.

- SETHUNATHAN, N.; MEGHARAJ, M.; SMITH, L.; KAMALUDEEN, S.P.B.; AVUDAINAYAGAM, S.; NAIDU, R. (2005) Microbial role in the failure of natural attenuation of chromium(VI) in long-term tannery waste contaminated soil. *Agriculture Ecosystems Environment*, v. 105, p. 657-661. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agee.2004.08.008>
- SILVA, M.S.P.; RAULINO, G.S.C.; VIDAL, C.B.; LIMA, A.C.A.; NASCIMENTO, R.F. (2013) Influência do método de preparo da casca do coco verde como biossorvente para aplicação na remoção de metais em soluções aquosas. *Revista DAE*, n. 193, p. 66-73. <http://dx.doi.org/10.4322/dae.2014.114>
- SOUZA, J.V.T.M.; MASSOCATTO, C.L.; DINIZ, K.M.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D.C. (2012) Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja *in natura* e quimicamente modificados. In: *Semina - Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 33, n. 1, p. 3-16. <http://dx.doi.org/10.5433/1679-0375.2012v33n1p3>
- VERMA, V.K.; TEWARI, S.; RAI, J.P.N. (2008) Ion exchange during heavy metal bio-sorption from aqueous solution by dried biomass of macrophytes. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 6, p. 1932-1938. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.03.042>
- VILAS BOAS, N.; CASARIN, J.; CAETANO, J.; GONÇALVES JR., A.C.; TARLEY, C.R.T.; DRAGUNSKI, D.C. (2012) Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 16, n. 12, p. 1359-1366. <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662012001200014>
- VOLESKY, B. (2001) Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, v. 59, n. 2-3, p. 203-216. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00160-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00160-2)
- VOLESKY, B. (2007) Biosorption and me. *Water Research*, v. 41, n. 18, p. 4017-4029. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.062>
- VOLZONE, C.; GARRIDO, L. (2008) Use of modified hydroxy-aluminum bentonites for chromium(III) removal from solutions. *Journal of Environmental Management*, v. 88, n. 4, p. 1640-1648. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.08.003>
- WAN NGAH, W.S.; HANAFIAH, M.A.K.M. (2008) Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 10, p. 3935-3948. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.011>
- WANG, J.; CHEN, C. (2009) Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, v. 27, n. 2, p. 195-226. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002>
- WEBER JR., W.J.; MORRIS, J.C. (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v. 89, n. 2, p. 31-60.

