



# Biossorção de Manganês presente em Drenagem Ácida de Mina (DAM)

Julia Carestiato Rodrigues

## **Projeto Final de Curso**

**Orientadores**

**Prof. Selma Gomes Ferreira Leite, D.Sc.**

**Cláudia Duarte da Cunha, D.Sc.**

Fevereiro de 2014

# **BIOSSORÇÃO DE MANGANÊS PRESENTE EM DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)**

*Julia Carestiato Rodrigues*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia de Bioprocessos.

Aprovado por:

---

Carlos André Vaz Junior - D.Sc.

---

Juacyara Carbonelli Campos – D.Sc.

---

Magali Christe Cammarota - D.Sc.

Orientado por:

---

Selma Gomes Ferreira Leite - D.Sc.

---

Cláudia Duarte da Cunha - D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Fevereiro de 2014

Rodrigues, Julia Carestiato.

Biossorção de manganês presente em drenagem ácida de mina (DAM). / Julia Carestiato Rodrigues. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014.

vi, 39 p.; il

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014.

Orientadores: Selma Gomes Ferreira Leite e Cláudia Duarte da Cunha

1. Biossorção. 2. Manganês. 3. Drenagem Ácida de Mina. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Selma Gomes Ferreira Leite, Cláudia Duarte da Cunha. I. Título

Dedico este projeto aos meus pais, Patrícia e Luis, meus maiores incentivadores.

## **AGRADECIMENTOS**

Às minhas orientadoras, Selma e Cláudia, por todo suporte, atenção e conhecimento providos.

À amiga Grace Maria de Britto, pela colaboração e auxílio ao projeto.

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), por todo suporte laboratorial.

Ao CNPq e à FINEP pela bolsa de iniciação científica.

À banca examinadora, pela disponibilidade para avaliar o projeto e contribuir com sua experiência acadêmica.

Aos meus amigos de turma, pelo companheirismo e amizade dentro e fora das salas de aula.

À minha família, por todo incentivo e amor concedidos.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia de Bioprocessos.

## **BIOSSORÇÃO DE MANGANÊS PRESENTE EM DRENAGEM ÁCIDA DE MINA (DAM)**

Julia Carestiato Rodrigues

Fevereiro, 2014

Orientadores: Prof Selma Gomes Ferreira Leite, D. Sc.  
Cláudia Duarte da Cunha, D.Sc.

O processo de beneficiamento do carvão mineral no Brasil, cujas reservas se concentram mais na região sul do país, gerou diversas minas abandonadas no final do século XIX e conseqüente poluição dos corpos hídricos pelos seus resíduos.

O principal efluente da atividade mineradora é a Drenagem Ácida de Mina (DAM), uma solução aquosa ácida com enorme concentração de metais pesados, resultante do contato de resíduos de mineração ricos em sulfeto com oxigênio e água.

Um dos contaminantes presentes na DAM em altas concentrações é o manganês, que, por ser extremamente tóxico, deve ser removido para que seja lançado nos cursos d'água sem maiores problemas.

Como o tratamento desses efluentes utilizando as tecnologias tradicionais são normalmente ineficientes e/ou muito caras, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas. A utilização de processos biológicos, vem ganhando importância em função do bom desempenho apresentado e aos baixos custos envolvidos.

A biossorção é um processo no qual existe a ligação passiva de íons de metal por uma biomassa, havendo a retenção desses metais ou elementos, neste material biossorvente. O resultado da ligação dos metais com a biomassa é a baixa concentração desses metais na solução depois de realizado o processo de biossorção, e isso faz com que o efluente possa ser descartado dentro dos limites estabelecidos pela legislação vigente.

O objetivo desse trabalho foi estudar e escolher materiais biossorventes com alta capacidade de remoção do manganês para tratar o efluente real em sistema contínuo (colunas de leito fixo). As biomassas analisadas foram: Casca de Caranguejo, Concha de Ostra, Casca de Banana, *Sccharomyces cerevisiae*, Casca de Noz-Pecã e Casca de Siri.

Os resultados mostraram que, dentre as biomassas estudadas, a Casca de Siri apresentou uma excelente capacidade de remoção de manganês ( $q_{MÁX}$  igual a 101,69 mg.g<sup>-1</sup>), em efluente sintético. Para os experimentos com o efluente real (DAM), a captação de manganês não foi tão satisfatória devido à também remoção de outros metais (ferro e alumínio).

## ÍNDICE

<b>Capítulo 1 – INTRODUÇÃO</b>	01
<b>Capítulo 2 – OBJETIVOS</b>	02
2.1 – Objetivos Gerais	02
2.2 – Objetivos Específicos	02
<b>Capítulo 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	03
3.1 – Drenagem Ácida de Mina	03
3.2 – Tratamentos Físico-Químicos para a DAM	04
3.2.1 – Minimização da formação de DAM	04
3.2.2 – Tratamento da DAM	04
3.3 – Tratamentos Biológicos para a DAM	05
3.3.1 – Biossorção	06
3.4 – Isotermas de Sorção	12
3.5 – Modelagem de Bohart-Adams	13
<b>Capítulo 4 – METODOLOGIA</b>	15
4.1 – Biomassas Utilizadas	15
4.2 – Preparo das biomassas e soluções sintéticas	16
4.3 – Ensaio de Sorção	16
4.4 – Isotermas de Langmuir	17
4.5 – Sistema Contínuo (Colunas de Leito Fixo)	17
4.6 – Análise em Microscópio Eletrônico de Varredura	18
4.7 – Determinação Analítica	18
<b>Capítulo 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	19
5.1 – Construção das Isotermas de Langmuir	19
5.2 – Determinação da Altura ideal da Coluna de Biossorção	27
5.3 – Pré-tratamento do Efluente: Neutralização	30
5.4 – Biossorção do manganês presente na DAM	35
<b>Capítulo 6 – CONCLUSÕES</b>	38
<b>Capítulo 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	38
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	39



## 1. INTRODUÇÃO

O carvão mineral no estado de Santa Catarina começou a ser explorado no final do século XIX sem qualquer planejamento, sendo garimpado em minas de encosta e às margens dos cursos de água. A escavação era feita manualmente. Com o avanço das galerias o carvão se tornava mais duro e difícil de ser removido e a boca da mina era então abandonada. Ao longo do tempo, muitas bocas de minas inativas foram surgindo nas encostas próximas a antigas vilas, que hoje se tornaram grandes cidades (AMARAL, KREBS e PAZZETO, 2009).

A exploração do carvão teve como consequência negativa a grande quantidade de resíduos sólidos ricos em sulfeto gerados a partir das operações de extração e processamento mineral. Esses resíduos são, muitas vezes, depositados de forma inadequada, causando um impacto ambiental significativo na biota local. No caso de Santa Catarina o principal problema é a contaminação de corpos hídricos superficiais e subterrâneos, uma vez que as minas foram abertas perto de cursos d'água. Estima-se que dois terços desses cursos estejam contaminados pela atividade mineradora (GALATTO *et al.*, 2007). Quando entram em contato com a água, os resíduos minerais ricos em sulfeto geram uma solução ácida (pH menor que 3,0) denominada drenagem ácida de mina (DAM). Esse fenômeno é ocasionado devido à oxidação dos sulfetos por bactérias. Além de ser extremamente ácida e conter grande quantidade de sulfato, a DAM é enriquecida em ferro, alumínio e metais pesados, como chumbo, manganês e cádmio, podendo conter até radionuclídeos como o tório e o urânio (RUBIO e SILVA, 2009).

Um desses metais contaminantes é o manganês, que em excesso pode ser tóxico. Seu excesso no organismo está diretamente relacionado com doenças degenerativas (Mal de Parkinson), pois afeta o sistema nervoso central. Outros problemas como fraqueza e dores musculares podem ser causados pelo excesso de manganês, além de afetar também o sistema respiratório (ROLLIN, 2011). Devido a sua grande toxicidade, o manganês contido nas drenagens ácidas de mina na forma de  $Mn^{+2}$  é um problema grave sendo encontrado em concentrações de 5 a  $50mg.L^{-1}$ . É um metal de transição com aspecto cinza brilhante, que possui alto grau de dureza e característica refratária, apesar de ser bem frágil. É encontrado naturalmente em solos, sedimentos, rochas, água e materiais biológicos. Combinado com outros elementos é constituinte de alguns minerais como a pirolusita ( $MnO_2$ ), psilomelana ( $MnO_2 \cdot H_2O$ ), manganita ( $MnO(OH)$ ), braunita ( $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ ), rodonita ( $MnSiO_3$ ), e rodocrosita ( $MnCO_3$ ) (DAS *et al.*, 2011). Uma das principais características do manganês está no fato de ser facilmente oxidado, sendo +2, +3, +4, +5, +6 e +7 seus estados de oxidação mais comuns. Em soluções aquosas, seu estado de oxidação mais estável é o +2, apresentando elevada solubilidade em uma ampla faixa de pH, estando presente nas águas ácidas das drenagens de minas e também em soluções com pH em torno de 10,0 (DAS *et al.*, 2011). O limite máximo aceitável para o lançamento de efluentes contaminados com manganês em cursos d'água estabelecido pela Legislação Brasileira (Lei nº 14.675/09 e Resolução CONAMA nº 430/11) é de  $1mg.L^{-1}$ .

Tendo em vista os problemas apresentados, a DAM deve receber um tratamento para então ser lançada nas águas da região carbonífera de Santa Catarina, já que a adução da água de rios para a irrigação de lavouras de arroz é comum nessa região e há a recarga artificial dos aquíferos freáticos com esse efluente contaminado, que são utilizados pelos residentes locais (AMARAL, KREBS e PAZZETO, 2009).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral:**

- Estudar o processo de remoção de manganês presente em DAM (drenagem ácida de mina) de áreas mineradas da Bacia Carbonífera de Santa Catarina, utilizando diferentes materiais biossorventes.

### **2.2. Objetivos específicos:**

- Construir as isotermas de sorção (Langmuir) para diferentes biomassas (casca de noz pecã, casca de banana, casca de caranguejo, concha de ostra, casca de siri e *Saccharomyces cerevisiae*).
- Avaliar o desempenho da biomassa selecionada (melhor valor de  $Q_{máx}$  obtido na etapa anterior) na remoção de manganês presente em efluente sintético em colunas de leito fixo (sistema contínuo).
- Avaliar o desempenho da biomassa selecionada na remoção de manganês presente em efluente real proveniente da região em estudo (Bacia Carbonífera de Santa Catarina), em colunas de leito fixo (sistema contínuo).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Drenagem Ácida de Mina (DAM)

Um dos principais impactos causados pela atividade mineradora é a poluição hídrica pela drenagem ácida de mina (DAM), uma solução aquosa ácida gerada quando minerais sulfetados presentes em resíduos de mineração são oxidados em presença de água, em um processo catalisado por micro-organismos. Há a formação de sulfatos, resultando em valores de pH extremamente baixos e elevadas concentrações de metais dissolvidos (TRINDADE e SOARES, 2004; RUBIO e TESSELE, 2002).

Diversos processos dos setores mineiro e metalúrgico geram resíduos líquidos contendo metais, sólidos em suspensão e elevada acidez. As DAMs mais frequentes são provenientes de transformações ocorridas no rejeito da mineração de minérios sulfetados e carvões. Assim, o sulfeto proveniente fundamentalmente da pirita e outros minerais sulfetados é oxidado em um processo catalisado por bactérias, formando sulfatos e resultando em valores de pH extremamente baixos (RUBIO e TESSELE, 2002).

Reações de oxidação e hidrólise produzem sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e íons livre de hidrogênio ( $\text{H}^+$ ), acidificando ainda mais o meio, quando a pirita entra em contato com água e oxigênio (GAIKWAD e GUPTA, 2008). A combinação do pH e das concentrações de metais associadas com a DAM podem ter efeitos toxicológicos nos ecossistemas aquáticos, como mortalidade, disfunções no crescimento e nas taxas de reprodução, deformidades e lesões (SILVAS, 2010).

Sendo catalisada por processos microbiológicos que atuam principalmente quando o pH da água atinge valores inferiores a 3,5, a oxidação dos sulfetos e conseqüente acidificação das águas que percolam as áreas de disposição de resíduos é inicialmente uma reação de cinética lenta e não é a única condição necessária à formação de drenagem ácida de mina. (BORMA e SOARES, 2002).

A principal espécie bacteriana envolvida diretamente na solubilização de metais e seus minérios é a espécie oxidante do enxofre e suas formas reduzidas (sulfetos metálicos, por exemplo) *Acidithiobacillus ferrooxidans*. (GARCIA JR e BEVILAQUA, 2008).

Para a formação da DAM há a necessidade de se satisfazer as seguintes condições: a quantidade de sulfetos deve ser superior a dos álcalis presentes no meio; a granulometria do substrato deve ser tal que seja capaz de infiltrar água e oxigênio; e o resíduo deve estar em ambiente úmido ou exposto à água, sendo esta capaz de percolá-lo, transportando a drenagem ácida ao meio ambiente (SILVAS, 2010)

A minimização da geração de DAM pode ser alcançada evitando-se que os resíduos sejam expostos à água em condições oxidantes (SOARES *et al.*, 2005). A matéria orgânica eventualmente presente nos rejeitos de mineração têm também potencial para retardar a DAM. Além de competir com os sulfetos pelo consumo de oxigênio, a matéria orgânica, ao se oxidar, produz gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), que tende a expulsar o oxigênio dos poros do resíduo. A reduzida precipitação pluviométrica é também um fator inibidor da DAM (BORMA e SOARES, 2002).

## **3.2. Tratamentos Físico-Químicos para a Drenagem Ácida de Mina**

### **3.2.1. Minimização da formação de DAM**

Existem vários tratamentos para solucionar o problema da DAM, porém pode-se combater a sua formação, evitando o contato entre a água, o oxigênio e os sulfetos. Esses processos de limitação do contato são chamados de coberturas úmidas e coberturas secas.

A cobertura úmida se caracteriza pela inundação controlada de áreas de disposição de resíduos ou da elevação de água dentro delas. Isso faz com que a entrada de oxigênio no sistema seja bloqueada, uma vez que seu coeficiente de difusão na água é cerca de quatro ordens de grandeza menor do que seu coeficiente no ar. Com o bloqueio do oxigênio, os sulfetos não são oxidados e não ocorre então, a formação da drenagem ácida de mina (MEND, CANMET, 1994, apud SOARES, SANTOS, POSSA, 2008, p.142).

A cobertura seca é utilizada quando a cobertura úmida não pode ser empregada devido a aspectos climáticos, topográficos, hidrológicos, ambientais ou econômicos que impedem a inundação da área de disposição dos resíduos. Camadas de solos com diferentes propriedades geralmente compõem a cobertura seca, que pode conter também materiais alternativos, como geossintéticos ou outros tipos de resíduos, desde que esses possuam as propriedades necessárias para isolar o resíduo do contato com o meio ambiente. A cobertura seca se constitui numa barreira, impedindo a formação da drenagem ácida. Essa barreira pode ser de três tipos: barreira de transporte de oxigênio, barreira hidráulica ou barreira capilar (BORMA e SOARES, 2002).

Evitar a formação da drenagem ácida de mina é o primeiro passo para a solução do problema. Porém, muitas vezes isso não é feito, existindo a necessidade de estudos para encontrar o tratamento mais adequado que visa minimizar os efeitos tóxicos da DAM.

### **3.2.2. Tratamento da DAM**

Vários métodos físico-químicos para a remoção dos metais e sulfatos em efluentes industriais podem ser empregados, como: precipitação, oxidação ou redução, filtração, troca iônica, coagulação, tratamento eletroquímico, processo de separação com membranas, adsorção física e adsorção química (LAVARDA, 2010).

Na região sul do Brasil existem unidades industriais de tratamento de DAM do carvão e a tendência é o aumento do número dessas instalações. Três principais tipos de processos de tratamento já estão em operação: neutralização, floculação e sedimentação em bacias; flotação com ar dissolvido (FAD); neutralização, floculação e sedimentação lamelar (NFSL) (RUBIO e SILVA, 2009). A aplicação da sedimentação lamelar foi estudada a nível piloto pelos pesquisadores mencionados para dois efluentes da região Carbonífera Catarinense. Um dos rejeitos possuía baixas concentrações de metais pesados (Fe, Al, Mn) e sulfatos, enquanto que o outro possuía altas concentrações. Uma correção de pH foi realizada pela adição de uma suspensão de cal comercial, visando a precipitação dos íons na forma de hidróxido. Os resultados da remoção dos íons de ferro e alumínio foram satisfatórios, em relação aos valores determinados de emissão de efluentes por resoluções nacionais e estaduais (CONAMA – resolução 430 de 2011), em pH 7,0 e para as duas DAM estudadas. No pH neutro, o resultado da remoção do íon manganês não se enquadrava no valor estabelecido pelas resoluções, estando o valor obtido muito acima do permitido para a emissão do efluente. Essa deficiente remoção do manganês ocorreu devido ao fato da precipitação desse metal ocorrer apenas em pH próximo a

9,0. Posteriormente os estudos foram desenvolvidos em pH 9,0 e os valores de remoção para os três íons se enquadraram nos limites de emissão de efluentes, mas com pH elevado o efluente não pode ser descartado sem antes sofrer algum tratamento para corrigir esse pH. Em relação aos sulfatos, os resultados não foram bons. Portanto, a sedimentação lamelar pode ser uma alternativa para o tratamento da DAM e o estudo para o aperfeiçoamento dessa técnica é um desafio na área.

Um tratamento da DAM em conjunto com esgoto doméstico por coagulação foi desenvolvido para tentar minimizar os efeitos dos dois poluentes (NUNES *et al.*, 2009). O processo é baseado no fato de que a alcalinidade do esgoto pode neutralizar a acidez da DAM, enquanto que o ferro e o alumínio presentes na DAM podem servir como coagulante para a remoção dos sólidos suspensos no esgoto. Misturas de diferentes proporções e em valores de pH diversos foram estudados. O tratamento exclusivo da DAM (sem esgoto) foi bem sucedido para todos os parâmetros (metais, sulfatos e acidez), menos para o manganês. A mistura de 1:2 (DAM: esgoto) em pH 7,2 obteve os melhores resultados, excluindo-se novamente o manganês, cuja concentração após o tratamento era duas vezes maior do que o limite de emissão. Mesmo com a dificuldade da remoção do manganês, pode-se dizer que esse tratamento em conjunto é uma boa alternativa para a minimização de alguns efeitos negativos da DAM, em locais onde também exista esgoto doméstico (NUNES *et al.*, 2009).

A remoção do manganês de efluentes líquidos por precipitação, como visto acima, possui vários obstáculos. Em um estudo, soluções de manganês com concentração próxima a  $150\text{mg.L}^{-1}$  e uma amostra de DAM foram utilizadas para avaliar o poder de remoção desse íon pelos agentes precipitantes calcário calcítico e cal comercial, em diferentes valores de pH (CARVALHO, AGUIAR e LADEIRA, 2009). Resultados mostraram que na faixa de pH entre 4,0 e 8,0 a taxa de remoção do metal foi muito baixa. Somente para pH acima de 8,5 a remoção se apresentou considerável. Acima de 9,1 para o calcário, e 10,0 para a cal, a concentração final de manganês era aceitável para o descarte. Foi utilizado também um catalisador sólido ( $\text{MnO}_2$ ), que tornou mais efetiva a taxa de remoção do metal, possibilitando a precipitação do manganês em pH próximo à neutralidade. Portanto, utilizando o catalisador sólido foi possível chegar aos níveis de descarte exigidos por lei ( $\text{Mn} < 1\text{mg.L}^{-1}$ ) em pH próximo de 7,0, mostrando que a precipitação pode ser uma técnica eficiente na remoção de manganês presente em DAM. O único problema está no fato de que as quantidades utilizadas de cal e calcário são muito grandes e esses reagentes possuem um alto custo agregado (CARVALHO, AGUIAR e LADEIRA, 2009).

### **3.3. Tratamentos Biológicos para a Drenagem Ácida de Mina**

Tratamentos biológicos são alternativas interessantes frente às limitações apresentadas pelos métodos físico-químicos de remoção de manganês. Lixiviação heterotrófica; lixiviação autotrófica; bioissorção e acumulação intracelular; precipitação metálica por bactérias redutoras de sulfato; uso de peptídeos ligantes de metais, proteínas, polissacarídeos e outras moléculas; aplicação de carbonatos e oxalatos; são exemplos de tratamentos biológicos estudados. (LEMOS *et al.*, 2008).

A utilização de bactérias redutoras de sulfato com a finalidade de remover os metais pesados e os sulfatos presentes na DAM é um dos tratamentos biológicos mais estudados. Uma pesquisa utilizou soluções aquosas sintéticas com composições similares aos efluentes provenientes de minerações na região carbonífera catarinense (GAIDZINKI *et al.*, 2009). As bactérias redutoras de sulfato (BRS), em condições anaeróbias, reduzem os íons sulfato a sulfeto, facilitando a

remoção dos metais (na forma de sulfetos). Os resultados revelaram uma redução média de sulfato, logo, uma remoção deficiente dos metais, indicando que novos estudos nessa área devem ser feitos para alcançar uma eficiência maior (GAIDZINKI *et al.*, 2009).

### 3.3.1. Biossorção

Dentre as técnicas de tratamento biológico, a biossorção é uma das mais estudadas. A biossorção é um processo no qual existe a ligação passiva de íons de metal ou elementos radioativos por uma biomassa não necessariamente ativa, ou seja, ocorre uma retenção desses metais ou elementos na biomassa. Não deve ser confundida com a bio-acumulação, uma vez que nesta, o processo de acumulação dos metais é mediada metabolicamente por organismos vivos (biomassa ativa) (VOLESKY *et al.*, 2010). Os mecanismos de biossorção podem envolver ligação à superfície, absorção intracelular e outros mecanismos ainda indefinidos (PRADO ACOSTA *et al.*, 2005).

Materiais biossorventes podem ser derivados de microrganismos mortos, algas marinhas, cascas de frutas ou resíduos. Esses materiais, para serem aplicados como biomassa, devem ser resistentes à pressão, possuem permeabilidade em água e uma rigidez considerável. Os biossorventes podem ser quimicamente tratados antes do processo de biossorção para que seja obtida um melhor desempenho dos mesmos. São capazes de sorver diretamente íons metálicos de soluções aquosas. Essa habilidade da sorção direta é importante pois elimina a necessidade de um pré-tratamento químico custoso dos efluentes que contêm esses metais (VOLESKY, 2003).

Materiais biossorventes possuem sítios de ligação a metais na superfície e também através de todo o material (poros, fibras, etc). Vários grupamentos químicos foram propostos como contribuintes para ligação dos metais no processo de biossorção, tais como: hidroxila, carbonila, carboxila, sulfidril, tioéter, sulfonato, amina, imina, amida, imidazol, fosfonato e fosfodiéster. (VOLESKY, 2003). A importância de qualquer grupamento para a biossorção de um determinado metal por uma biomassa depende de fatores como:

- quantidade de sítios de ligação no material biossorvente;
- acessibilidade a esses sítios;
- estado químico do sítio, isto é, sua disponibilidade;
- afinidade entre o sítio e o metal, isto é, a força de ligação entre os dois.

Para uma ligação metálica covalente, mesmo um sítio já estando ocupado, este está teoricamente disponível. A competição entre qual metal irá se ligar se define pela força de ligação do metal e a sua concentração. A maioria dos sítios de ligação em biossorção é ácida. Vários grupos (hidroxila, carboxila, sulfidril, sulfonato, fosfonato) são neutros quando protonados e carregados negativamente quando desprotonados. Quando o pH da solução excede seus  $pK_A$ , esses grupos se tornam disponíveis principalmente para a atração de cátions. Grupamentos amina, imina, amida e imidazol, por outro lado, são neutros quando desprotonados e carregados positivamente quando protonados. Assim, eles atraem anions se o pH da solução é reduzido de tal modo que os grupos estejam protonados (VOLESKY, 2003).

O resultado da ligação dos metais com a biomassa é a baixa concentração desses metais na solução depois de realizado o processo de biossorção, e isso faz com que o efluente possa ser recuperado e reciclado para um possível reuso (VOLESKY, 2003).

Com isso, a bioissorção para a remoção de metais pesados tóxicos é muito adequada como um tratamento de “polimento” de águas residuais, pois pode produzir uma água com qualidade próxima da potável, desde que a concentração inicial de metal seja de 1 a 100mg.L<sup>-1</sup>. Uma das principais vantagens da bioissorção é o fato de que os bioissorventes podem ser regenerados após o processo de dessorção, que pode ser feito simplesmente por uma lavagem da biomassa com ácido, tornando-a reutilizável. Além disso, a bioissorção é mais vantajosa do que outras técnicas por ser economicamente atraente, já que as biomassas podem ser provenientes de resíduos industriais ou de produtos naturais abundantes e por ser realizada em amplas condições de operação (temperatura e pH) (VOLESKY, 2010).

Materiais bioissorventes conseguem funcionar normalmente em uma larga faixa de pH (3 a 8) e temperatura (10 a 80°C). Para uma melhor atuação dos materiais, testes preliminares nessas condições devem ser feitos antes do processo de bioissorção propriamente dito. Depois de utilizados diversas vezes nos processos de bioissorção/dessorção, esses materiais podem ser eliminados por incineração, processo que deixa os metais concentrados nas cinzas. Essas cinzas podem ser depositadas em locais seguros ou até passar por um tratamento para a recuperação dos metais (VOLESKY, 2003).

A bioissorção envolve a fase sólida (sorvente) e a fase líquida (solvente) que contém, dissolvidas, as espécies a serem sorvidas. Devido à grande afinidade entre o sorvente e as espécies do solvente, essas espécies são atraídas para dentro do sólido e ligadas por diferentes mecanismos. Esse processo ocorre até que o equilíbrio é estabelecido entre a quantidade de espécies do sorbato ligadas ao sólido e a sua porção que fica em solução (uma concentração residual, final ou de equilíbrio C<sub>f</sub>). O grau da afinidade do sorvente pelo sorbato determina a distribuição das espécies entre a fase líquida e a fase sólida. A qualidade do material sorvente é julgada de acordo com a quantidade de sorbato que ela pode atrair e reter em forma imobilizada. Para mensurar essa qualidade, a capacidade de retenção do metal pelo bioissorvente (q) é determinada a partir da quantidade de sorbato ligado pela unidade da fase sólida (por peso, volume, etc). O cálculo da capacidade de retenção do metal (mg de metal / g de biomassa seca) é baseado no balanço material do sistema de sorção: o sorbato que “desapareceu” da solução deve estar na fase sólida. Assim, a capacidade de retenção (q) pode ser escrita como:

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{M} \quad [\text{mg/g}]$$

Onde V é o volume da solução [L], C<sub>i</sub> é a concentração inicial do metal em solução [mg.L<sup>-1</sup>], C<sub>f</sub> a concentração final ou de equilíbrio do metal na solução [mg.L<sup>-1</sup>], e M a quantidade de biomassa seca [g]. Para que as capacidades de retenção (q) de diferentes materiais bioissorventes possam ser comparadas, isotermas de bioissorção são construídas. Com essa metodologia é possível então, comparar os diversos materiais bioissorventes e definir quais são os melhores para a bioissorção de um determinado metal. (VOLESKY, 2003).

Para a implementação de uma nova tecnologia de acumulação de metais pesados (bioissorção), uma série de requisitos deve ser estabelecida para a competitividade técnica e econômica do processo (LAVARDA, 2010):

- a biomassa deve ter uma capacidade de acumulação elevada, da ordem de 70 a 100mg metal/g biomassa seca;

- a bioissorção e a dessorção devem ser rápidas e eficientes;
- o material biológico deve apresentar baixo custo;
- o material biológico deve ser reutilizável;
- o material biológico deve ser adaptável a diferentes configurações de reatores;
- a separação do metal retido deve ser fácil e de baixo custo.

Como os requisitos não são difíceis de serem atendidos, vários estudos sobre bioissorção foram e estão sendo feitos para testar a capacidade de diversas biomassas de remover os metais pesados de águas contaminadas.

Algas marinhas (macro e microalgas) são umas das principais biomassas estudadas, por serem facilmente obtidas, e por já terem um histórico de acumulação de metais.

Além de serem muito disponíveis, existem três outras vantagens principais das algas marinhas bioissorventes. Primeiramente, algas marinhas possuem uma grande quantidade de biopolímeros que podem fazer ligação com metais pesados. Suas capacidades de retenção de metal (q) são, portanto, altas. A segunda vantagem é que a biomassa proveniente de algas é mais bem definida do que bioissorventes microbiológicos industriais (fungos e bactérias), pois as condições na água do mar são menos variáveis do que as condições na fermentação. A composição bioquímica dos microrganismos de uma fermentação pode variar consideravelmente e as impurezas residuais provenientes do caldo fermentado podem afetar a ligação com os metais. A terceira e mais importante vantagem é que algas marinhas são fortes o bastante para não precisarem de pré-tratamentos complicados de imobilização e trituração. Elas já foram aplicadas com sucesso na bioissorção em colunas de leito fixo sem nenhum pré-tratamento. Biomassas microbiológicas (fungos e bactérias), ao contrário, possuem um tamanho de partícula muito pequeno para a aplicação direta em colunas, e precisam ser imobilizadas, gerando alto custo no processo (VOLESKY, 2003).

A capacidade da microalga *Spirulina platensis* de acumular manganês foi verificada em um estudo (CHERNIKOVA *et al.*, 2006). A microalga foi cultivada em diferentes meios, com diferentes concentrações de manganês. Depois de 72 horas, foi analisada a quantidade de manganês presente na alga. Os resultados mostraram que a *Spirulina* tem uma alta capacidade de acumular manganês, tanto quando está viva, quanto em forma de biomassa seca e pode, portanto, servir como bioissorvente para o processo de bioissorção (CHERNIKOVA *et al.*, 2006).

A aplicação de macro algas do gênero *Sargassum* como biomassa para remover metais pesados de águas contaminadas também foi estudada (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2008). Uma solução sintética contendo os metais chumbo, cobre, zinco e manganês (todos com estado de oxidação +2) e duas amostras de águas pluviais foram utilizadas como efluente (pH 6,0). Os resultados foram bem satisfatórios em relação à bioissorção do chumbo, cuja eficiência de remoção alcançou quase 100%. A bioissorção do cobre foi expressiva também, atingindo uma eficiência de aproximadamente 80%. Porém os resultados para o zinco e o manganês não foram animadores, pois somente cerca de 60% do zinco e 50% do manganês foram removidos (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2008).

A bioissorção de metais pesados pelas comunidades de algas em cursos d'água afetados pela DAM na região de mineração de carvão de Santa Catarina foi tema de pesquisa (FREITAS, SCHNEIDER e SCHWARTZBOLD, 2011). Um mapeamento da área contaminada pela drenagem ácida de mina foi realizado para descobrir quais gêneros de algas ali viviam

naturalmente, e se tinham algum poder de bioissorção para metais pesados. Cinco gêneros de algas foram encontrados: *Microspora*, *Eunotia*, *Euglena*, *Mougeotia* e *Frustulia*. Os resultados mostraram que essas algas acumulam metais em sua biomassa. A concentração de ferro é especialmente significativa, atingindo valores que podem chegar até 6,3% da biomassa. Entre os outros elementos estudados, o alumínio, o cálcio e o magnésio possuem razoáveis níveis de acumulação, enquanto que os níveis de acumulação do zinco, do manganês e do cobre são baixos (FREITAS, SCHNEIDER e SCHWARTZBOLD, 2011).

Além das algas, resíduos atuam muito bem como bioissorventes, e são também estudados por pesquisadores em todas as partes do mundo, já que são de baixo custo.

Uma pesquisa foi realizada para que a cinética de adsorção dos íons Mn(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II) de soluções aquosas por resíduos de “cenoura-preta” (*Daucus carota* L.) fosse determinada (GÜZEL, YAKUT e TOPAL, 2008). Os resíduos, ou seja, as cascas da cenoura, passaram por um tratamento prévio, somente para eliminar componentes solúveis que poderiam interferir nos resultados. Soluções aquosas de concentrações conhecidas de cada íon foram submetidas ao teste de bioissorção em pH 5,25. Para todas as soluções, a remoção dos metais foi maior que 70%, tendo sido obtida com baixo tempo de contato (menos de 1 hora). Além disso, foi constatado que as cascas equivalem até 12% do peso original da cenoura, tornando-as um bioissorvente de baixíssimo custo (normalmente são jogadas fora) e alto potencial de bioissorção (GÜZEL, YAKUT e TOPAL, 2008).

Cascas de arroz também foram estudadas para a remoção de metais pesados (MOHAN e SREELAKSHMI, 2008). A capacidade desses resíduos de adsorver chumbo, cobre, zinco e manganês em colunas de leito fixo a partir de soluções aquosas sintéticas com  $10\text{mg.L}^{-1}$  de cada íon foi avaliada. Parte das cascas de arroz foi tratada com fosfatos, enquanto a outra parte se manteve natural. Os resíduos foram depositados na coluna e as soluções foram bombeadas para a coluna com um fluxo constante. O estudo se fundamentou no tamanho da coluna para que no final, as concentrações de metais de cada solução fossem as mesmas das de águas potáveis ( $0,05\text{mg.L}^{-1}$  para Pb(II), Cu(II), Zn(II) e  $0,1\text{mg.L}^{-1}$  para Mn(II)). Para a modelagem desse processo foi utilizada a abordagem de “profundidade do leito e tempo de serviço” (bed depth service time - BDST) baseada na equação de Bohrat e Adams. O modelo de Bohart-Adams considera que o equilíbrio na coluna não é instantâneo, sendo que a velocidade de adsorção depende da fração de sítios de adsorção livres presentes na superfície do adsorvente. Ao final dos experimentos, chegou-se a conclusão de que a casca de arroz tratada com fosfatos tinha um poder de adsorção quase duas vezes maior do que a casca de arroz crua. Para a casca de arroz tratada, todas as soluções atingiram as concentrações desejadas, com colunas de alturas pequenas: 2,0cm para o chumbo e o manganês, 2,2cm para o zinco e 5,6cm para o cobre. Portanto, a casca de arroz pode atuar como um ótimo bioissorvente, também pelo fato de representar 20-25% do peso total do arroz (MOHAN e SREELAKSHMI, 2008).

Quitina proveniente de casca de caranguejo foi avaliada como um substrato multifuncional para o tratamento de drenagem ácida de mina (DAM), em batelada e testes de coluna (3.81 cm de diâmetro e 121.9 cm de altura) em fluxo contínuo (ROBINSON-LORA e BRENNAN, 2009). Amostras de DAM foram coletadas junto com sedimentos bentônicos associados, ou seja, microorganismos foram incorporados aos testes, principalmente BRS. No ensaio em batelada, a quitina foi capaz de tratar DAM de três locais diferentes, com resultados semelhantes: o aumento do pH (3,5 para 7,5) dentro de 2 dias; alcalinidade aumentada a uma taxa de  $37,9 \pm 2,2$  mg dia  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  e sulfato foi reduzido a uma taxa de  $13,6 \pm 2,6$  mg  $\text{SO}_4^{-2} / \text{L}$  dia. Em colunas,

um tempo de retenção de 11,2 h foi suficiente para aumentar o pH de 3,5 para 7,5. Alcalinidade foi aumentada a uma velocidade de  $50 \pm 20$  mg CaCO<sub>3</sub>/dia, e prolongou-se durante toda a duração do teste (125 dias, 268 volumes de poro (PV)) sem mostrar sinais de esgotamento. Metais (Al, Fe e Mn) foram completamente removidos em 171 PV, e a modelagem geoquímica indicou que eles provavelmente precipitaram como hidrossolúveis (óxidos), sulfuretos e carbonatos. Estes resultados demonstram pela primeira vez que a quitina do caranguejo-concha pode remover completamente os metais e neutralizar o pH da DAM em condições de escoamento contínuo (ROBINSON-LORA e BRENNAN, 2009).

Em outro estudo, as capacidades de remoção de manganês de duas quitinas puras provenientes de casca de caranguejo foram avaliadas sob diferentes condições de pH, por meio de testes de cinética e isotermas de sorção (ROBINSON-LORA e BRENNAN, 2010). Quitina desmineralizada (DM-SC20) e desmineralizada/ desproteïnizada (DMP-SC20) foram testadas e comparadas para avaliar a contribuição da quitina e suas proteínas associadas na biossorção. A cinética de adsorção de manganês para ambos os tipos de sólidos foi bem descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem. As isotermas de adsorção de equilíbrio foram melhores ajustadas pelo modelo de Langmuir. A capacidade de sorção ( $q_{MÁX}$  [mg.g<sup>-1</sup>]) dependeu muito do pH da solução, com mínima ou nenhuma sorção observada a pH menor que 5. Em regimes de pH mais elevados, os valores de  $q_{MÁX}$  variaram entre 0,165 (a pH 5,4) a 0,981 (em pH 8,7) para quitina "pura" (DMP-SC20) e aumentou de 0,878 (pH 5,2) a 5,437 (pH 8,6) quando tanto quitina e proteínas estavam presentes (DM-SC20). Segundo os autores, os resultados sugeriram claramente que as proteínas associadas a quitina oferecem locais adicionais para a sorção de manganês. Porém, esses valores de  $q_m$  são baixos quando comparados a outras literaturas (ROBINSON-LORA e BRENNAN, 2010).

Casca de tomate verde (*Physalis philadelphica* Lam) foi utilizada como biossorvente para a remoção dos metais ferro e manganês de soluções aquosas em um estudo (GARCÍA-MENDIETA, OLGUÍN e SOLACHE-RÍOS, 2011). Na pesquisa, foram utilizadas soluções sintéticas com diferentes concentrações dos metais (2,5-300 mg.L<sup>-1</sup>), em pH 6,0. A casca do tomate foi tratada com solução de formol a 0,2% para evitar a lixiviação orgânica. Os resultados mostraram que na solução simples de ferro, com concentração igual a 2,5 mg.L<sup>-1</sup>, esse metal foi totalmente removido. Com o aumento da concentração, a eficiência de remoção foi decrescendo, atingindo o valor de 47% na concentração máxima, de 300mg.L<sup>-1</sup>. Em relação às soluções de manganês, a eficiência de remoção atingiu o valor de 100% para várias concentrações: 2,5, 5,0, 7,5, 10, 20 e 30 mg.L<sup>-1</sup>. A partir desse valor a eficiência de remoção foi diminuindo, chegando, na concentração de 300mg.L<sup>-1</sup>, a 54%. Assim, concluiu-se que a casca de tomate verde pode ser utilizada como um ótimo biossorvente, tanto para remover ferro, quanto para manganês (GARCÍA-MENDIETA, OLGUÍN e SOLACHE-RÍOS, 2011).

Foi descoberto que as cascas de noz-pecã (*Carya illinoensis*), uma noz americana cultivada no Rio Grande do Sul, podem atuar como um ótimo biossorvente, pois possuem alto poder de biossorção e equivalem a 49% do peso das nozes. Foram utilizadas para a pesquisa, soluções sintéticas dos metais Cu(II), Mn(II) e Pb(II), com diferentes concentrações (VAGHETTI *et al.*, 2009).. Foi constatado que o pH para uma remoção eficiente dos metais deve estar na faixa de 5,0 a 6,0. Pelos resultados, foi possível determinar a capacidade de adsorção ( $q$ ) dos metais pesados: 85,9, 98,0 e 195,9 mg.g<sup>-1</sup> para Cu(II), Mn(II) e Pb(II) respectivamente. Esses valores, quando comparados a de outros estudos, são extremamente altos, comprovando que a casca de noz-pecã é um bom biossorvente. Vale ressaltar que, com a dessorção, a biomassa regenerada

pode ser reutilizada, possuindo ainda 75% de sua capacidade inicial de biossorção (VAGHETTI *et al.*, 2009).

As características da biossorção de partículas de casca de caranguejo para a remoção de manganês (II) e zinco (II) de soluções aquosas também foram estudadas (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2010). A espécie de caranguejo utilizada na pesquisa foi a *Portunus sanguinolentus*. As cascas foram previamente lavadas com água deionizada e ácido clorídrico, para remover impurezas que poderiam interferir no processo de adsorção. Com soluções de 500mg.L<sup>-1</sup> de cada metal, o pH ótimo para biossorção encontrado foi 6,0. Nesse pH, a eficiência de remoção do zinco chegou a aproximadamente 50%, enquanto que a do manganês atingiu quase 95%. A dessorção utilizando HCl 0,1M também foi muito satisfatória, com eficiência de 99,4% para Mn(II) e 99,1% para Zn(II), além de ter sido um processo relativamente rápido – concluído em 30 minutos. Esses resultados classificaram a casca de caranguejo como um biossorvente com alto potencial para a remoção de zinco e principalmente de manganês (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2010).

Fungos filamentosos e leveduras podem ser utilizados como biomassa por serem baratos e estarem prontamente disponíveis como produtos residuais. *Aspergillus niger* é usado na produção de ácido cítrico e da enzima glucamilase, *Saccharomyces cerevisiae* é empregada na indústria alimentícia e de bebidas e *Rhizopus arrhizuz* produz a enzima lipase. Esses são exemplos de fungos filamentosos e leveduras que já foram utilizados em estudos de biossorção. Alguns fungos filamentosos como *A. niger*, crescem em “pellets” que podem ser úteis na recuperação ou retenção dos metais. Vale ressaltar que para o processo de biossorção, os fungos são resíduos e não estão necessariamente vivos (VOLESKY, 2003).

Um pesquisa foi realizada para verificar a biossorção de manganês a partir de solução aquosa utilizando biomassa de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) e biomassa fúngica (*Aspergillus niger*) (PARVATHI *et al.*, 2007). Os tempos de equilíbrio de biossorção de manganês para *A. niger* e *S. cerevisiae* foram determinados em 60 e 20 minutos, com absorções (q) de 19,34 e 18,95 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente. A biossorção aumentou com o aumento da biomassa, pH, e concentração de manganês. Os dados de equilíbrio de biossorção foram ajustados com o modelo de Freundlich, que revelou que *A. niger* foi melhor biossorvente de manganês do que *S. cerevisiae* (PARVATHI *et al.*, 2007).

Bactérias, assim como os fungos, podem ser utilizadas como material biossorvente por serem obtidas como resíduo de indústrias fermentativas, o que as tornam um material barato. Nas bactérias, a micro-precipitação é um fenômeno comum para a ligação com o metal, mas a complexação por substâncias extracelulares ou N e O ligantes na parede celular, também podem ocorrer. A maior capacidade de ligação com metais das Gram-positivas, quando comparadas com as Gram-negativas, pode ser explicada pela sua composição da parede celular: as bactérias Gram-positivas possuem uma espessa camada de peptidoglicano, que faz a ligação com o metal (VOLESKY, 2003).

Isotermas de equilíbrio de biossorção de manganês no tratamento de água potável por lodo ativado e estirpes de *Bacillus* isoladas do mesmo foram construídas em uma pesquisa (HASAN *et al.*, 2012). As bactérias foram previamente isoladas do SAS (lodo ativado) e cultivadas, enquanto que o próprio SAS também passou por um tratamento prévio antes do ensaio de sorção. Os ensaios foram realizados em bateladas, onde os biossorventes foram suspensos, com diferentes concentrações iniciais de manganês: de 25 a 300mg.L<sup>-1</sup>. Existem vários modelos

de isothermas, e nessa pesquisa foram estudados os modelos de Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin, e o modelo R-P. Os resultados mostraram que a biossorção de manganês pela espécie de *Bacillus* se ajustou melhor ao modelo de Langmuir, enquanto que o melhor modelo para o SAS foi o D-R. Com isso, a capacidade máxima de biossorção de manganês pela bactéria foi de 43,5 mg Mn<sup>2+</sup>/g biomassa e pelo SAS foi de 12,7 mg Mn<sup>2+</sup>/g biomassa. Esses resultados, quando comparados com outros estudos, são muito bons, demonstrando a alta capacidade desses biossorbentes para a remoção de manganês (HASAN *et al.*, 2012).

A sorção de Mn (II) por células viáveis e inativadas de *Shewanella putrefaciens*, foi estudada em condições de aerobiose, em função do pH, da densidade bacteriana e do carregamento do metal (CHUBAR *et al.*, 2013). Durante um tempo de contato de curta duração (3-24 h), o comportamento da adsorção de bactérias vivas e mortas em relação ao Mn (II) foi semelhante. Continuando o experimento por um período adicional de 2-30 dias, os resultados demonstraram que a absorção de Mn (II) de suspensões de células viáveis e autoclavadas diferiram significativamente umas das outras. A sorção por células mortas foi caracterizada por um equilíbrio rápido e foi descrito por uma isoterma. Em contraste, a sorção por bactérias vivas apresentou uma complexa captação dependente do tempo. Esta captação começou como adsorção e processos de troca iônica, seguida por bioprecipitação, e foi acompanhado pela formação de substâncias poliméricas (EPS) e liberação de substâncias orgânicas dissolvidas. O fosfato de manganês (II) foi o precipitado principal formado, mostrando a capacidade microbiana de síntese deste fosfato. Não foi observada a oxidação do Mn(II) nem qualquer complexação aquosa de Mn (II) por ligantes orgânicos. Desse modo, a utilização dessa bactéria como material biossorvente para a remoção do manganês é viável (CHUBAR *et al.*, 2013).

Assim, a biossorção tem sido bastante explorada pelo seu potencial na remoção de metais tóxicos de soluções aquosas. É reconhecida como uma alternativa em potencial às tecnologias existentes para tratamento de efluentes industriais e águas. O uso de biomateriais residuais ou subprodutos industriais para a remoção de íons metálicos tem recebido considerável atenção, devido à eficiência e o menor custo (VOLESKY, 1998).

Desse modo, para o estudo da biossorção de manganês presente em drenagem ácida de mina, biomassas previamente estudadas foram escolhidas pelos seus desempenhos já apresentados na literatura e novas biomassas com características semelhantes também foram analisadas.

### 3.4. Isothermas de Sorção

O sucesso da aplicação industrial da biossorção requer tanto a existência de biossorbentes com alta capacidade e propriedades físicas adequadas como o conhecimento mais aprofundado do comportamento destes biossorbentes sob condições dinâmicas (VALDMAN e LEITE, 2000).

Isothermas são muito utilizadas para descrever resultados experimentais de captação de íons metálicos por biomassas (VOLESKY *et al.*, 1998).

As isothermas de adsorção (Langmuir) construídas a partir de ensaios em sistemas de batelada têm sido utilizadas para investigações preliminares na determinação de alguns parâmetros, como  $q_{MÁX}$ , por exemplo. Porém, somente através desse parâmetro não é possível ter dados suficientes para o aumento de escala em sistemas contínuos utilizando colunas de leito fixo (GUPTA *et al.*, 2005).

De acordo com o modelo de Langmuir, a sorção é limitada a uma monocamada e a energia de sorção é idêntica para cada sítio e independe da presença das espécies sorvidas nos sítios vizinhos. Assim, a constante  $q_{MÁX}$  da equação de Langmuir representa a capacidade de captação metálica máxima e a constante  $b$ , a afinidade entre a superfície do sorvente e o soluto (ANIRUDHAN e UNNITHAN, 2007).

Sob certas condições, a isoterma de Langmuir é bastante empregada. A abrangência do seu uso para ajuste de dados experimentais em estudos de sorção se deve à determinação da capacidade de sorção máxima ( $q_{MÁX}$ ). É também uma maneira de sistematizar dados a altas concentrações. O problema com o modelo é que ele não mostra o processo químico envolvido (FERREIRA, 1998).

A constante  $b$  serve como um indicador da ascensão da isoterma na região de baixas concentrações residuais que refletem a força ou afinidade do material sorvente pelo soluto. Quanto maior o valor de  $b$ , mais inclinada será a isoterma na região de baixas concentrações indicando alta afinidade pela espécie a ser sorvida (DAVIS *et al.*, 2000).

### 3.5. Modelagem de Bohart-Adams

Para experimentos de biossorção em sistemas contínuos, o modelo de Bohart-Adams (1) considera que o equilíbrio na coluna de leito fixo não é instantâneo, sendo que a velocidade de adsorção depende da fração de sítios de adsorção livres presente na superfície do adsorvente (MOHAN e SREELAKSHMI, 2008).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_B} - 1\right) = \ln(e^{KN_0(X/V)} - 1) - KC_0t \quad (1)$$

onde:

$C_0$  = concentração inicial do soluto ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C_B$  = concentração desejada do soluto no ponto de ruptura ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$K$  = constante da faixa de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ )

$N_0$  = capacidade de adsorção ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$X$  = profundidade da coluna (cm)

$V$  = velocidade linear do escoamento de alimentação da coluna ( $\text{cm h}^{-1}$ )

$t$  = tempo de operação da coluna (h)

A forma da Equação de Bohart-Adams pode ser usada para determinar o tempo de operação ( $t$ ) de uma coluna com profundidade  $X$ , dados os valores de  $N_0$ ,  $C_0$  e  $K$ . Estes valores podem ser determinados pela operação de colunas (três colunas no mínimo), com uma velocidade de escoamento,  $V$ . Ajustando  $t=0$  e resolvendo a equação para  $X$  tem-se uma nova equação (2):

$$X_0 = \frac{V}{KN_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_B} - 1\right) \quad (2)$$

onde:

$X_0$  = altura mínima da coluna necessária para produzir uma concentração de efluente  $C_B$  (altura crítica da coluna)

Pelo modelo BDST, que requer apenas três testes operacionais de coluna, a Equação de Bohart-Adams pode ser reescrita como (3):

$$t = aX + b \quad (3)$$

onde:

$$a = \frac{N_0}{C_0V} \quad b = -\frac{1}{KC_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_B} - 1\right)$$

Para determinar a altura ideal da coluna, basta definir o ponto de ruptura da mesma. O ponto de ruptura é o tempo no qual a concentração final da solução após a percolação atinge um valor desejado pré-estabelecido. Dessa maneira, para diferentes alturas de coluna, tem-se diferentes pontos de ruptura.

Portanto, os valores de  $N_0$  e  $K$  podem ser facilmente calculados a partir da equação da reta obtida e a altura (profundidade) ideal da coluna, definida a partir da concentração desejada do soluto no ponto de ruptura ( $C_B$ ).

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Biomassas utilizadas

Foram testadas seis diferentes biomassas para a realização dos experimentos de bioissorção. A escolha destas biomassas foi feita com base na literatura, cujos valores de remoção de manganês em solução foram bastante expressivos:

- Casca de Caranguejo (*Ucides cordatus*): Foram utilizados resíduos obtidos de um estabelecimento comercial na área alimentícia.
- Concha de Ostra: Obtidas do litoral da cidade do Rio de Janeiro.
- Casca de Banana (*d'água*): Foi utilizado resíduo proveniente de estabelecimento comercial na área alimentícia.
- *Saccharomyces cerevisiae*: utilizada a partir de fermento biológico (Fleischmann).
- Casca de Noz-Pecã: Foram obtidas como resíduos de indústria de processamento de nozes (Empresa Divinut), localizada no Rio Grande do Sul.
- Casca de Siri (*Callinectes sapidus*): Foram utilizados resíduos da indústria de pescado, obtidas no mercado de peixe de Niterói-RJ.

Anwar (2010) realizou um experimento em que cascas de banana foram utilizadas como bioissorvente para remoção de chumbo e cádmio, e os resultados foram muito satisfatórios. Baseado nestes resultados, a escolha da casca de banana foi feita no presente estudo para os testes de remoção de manganês, uma vez que os bioissorventes podem apresentar mecanismos semelhantes de bioissorção para diferentes metais. Outro fato importante na escolha está na facilidade de obtenção desta biomassa, que é um resíduo produzido praticamente no país inteiro, inclusive no Estado de Santa Catarina.

A escolha da levedura *Saccharomyces cerevisiae*, como bioissorvente, é justificada pelos resultados obtidos por Parvathi (2008) em que fica comprovada a alta capacidade de bioissorção de manganês por esta biomassa. A facilidade de obtenção e o fato de poder ser utilizado resíduo da indústria cervejeira (levedura residual de cervejaria) também influenciaram a escolha desta biomassa.

Vagheti (2009) estudou a capacidade de bioissorção de manganês utilizando cascas de noz pecã e obteve resultados muito expressivos. A opção por essa biomassa também pode ser justificada pelo fato de que a noz-pecã é uma fruta originária do sul do Brasil e que a casca da noz é um subproduto de cor avermelhada intensa, de difícil degradação, representando quase 50% do seu peso. Para a realização dos experimentos, cascas de noz-pecã foram cedidas pela Divinut, como resíduo do processamento das nozes.

Estudos realizados por Vijayaraghavan (2010) utilizando cascas de Caranguejo, mostraram sua alta capacidade de bioissorção. A escolha no presente estudo se justifica por ser uma biomassa de fácil obtenção em praticamente todo o litoral brasileiro, inclusive na área em estudo, localizada no Estado de Santa Catarina. A opção por Ostras e principalmente pelas cascas de Siri se deu devido à semelhança estrutural desses resíduos com a casca de Caranguejo.

## 4.2. Preparo das biomassas e soluções sintéticas

As biomassas foram submetidas a um pré-tratamento, e posteriormente trituradas e peneiradas de acordo com as referências correspondentes:

- Casca de Caranguejo, Casca de Siri e Concha de Ostra: As biomassas foram lavadas com água destilada, secas em estufa a 40°C por 3 dias e posteriormente trituradas e peneiradas na faixa de 1,18 - 0,425mm (14-35 mesh). Foi então feita uma segunda lavagem com HCl 0,1M por 4 horas, para a remoção do excesso de carbonato de cálcio e uma última lavagem com água deionizada. As partículas foram lavadas e secas em estufa a 60°C durante a noite (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2010).
- Cascas de Banana: Foram lavadas com água destilada e secas em estufa a 40°C por 3 dias. Depois de secas, foram trituradas e peneiradas. A fração de 1,18 a 0,25mm (14 a 60 mesh) foi escolhida para ser utilizada nos experimentos (ANWAR *et al.*, 2010).
- Leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*): A biomassa foi lavada 3 vezes com água destilada e filtrada em papel de filtro qualitativo. Depois foi seca em a estufa a 60°C por 5 horas (PARVATHI, *et al.*, 2007).
- Cascas de Noz Pecã: As cascas de noz foram lavadas com água destilada e fervidas durante 2 horas, para a remoção de compostos fenólicos. Posteriormente, foram novamente lavadas com água destilada e secas a 60°C por 8 horas. Foram trituradas e peneiradas na faixa de 1,18 a 0,25mm (14 a 35 mesh) e outra com partículas menores que 0,25mm (inferiores a 35 mesh) (VAGHETTI *et al.*, 2009).

Para os ensaios que envolviam a construção das isotermas de sorção foi utilizada uma solução sintética de manganês ( $Mn^{+2}$ ) usando sulfato de manganês  $MnSO_4 \cdot 6H_2O$ . A solução foi preparada através da dissolução em água purificada pelo sistema Milli-Q. A partir de diluições adequadas da solução estoque de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , preparou-se as soluções padrão com as concentrações necessárias para a realização dos ensaios experimentais. Essas concentrações foram de  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  –  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  –  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  –  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $Mn^{+2}$ , para a avaliação do processo de sorção do metal utilizando diferentes materiais sorventes.

## 4.3. Ensaio de Sorção

Os ensaios foram realizados em erlenmeyers de 250mL, com a massa de material biossorvente fixada em 0,1g e com 50mL de solução de  $Mn^{+2}$  nas diferentes concentrações acima citadas. Os frascos foram agitados em agitador rotatório a 150rpm, 30°C durante 20 horas, com pH 5,0 (pH ótimo para o processo de biossorção) (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2010). Após este tempo, amostras foram retiradas, filtradas em membrana Millipore de 0,45 $\mu$ m, acidificadas com  $HNO_3$  e armazenadas em frascos de vidro a 4°C para a análise da concentração residual do metal em questão por espectrometria de absorção atômica. Essas determinações quantitativas foram feitas pela Coordenação de Análises Químicas do CETEM.

Todos os experimentos foram feitos em duplicata. Para os ensaios utilizando cascas de banana e leveduras, soluções contendo 25 e 75  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $Mn^{+2}$  também foram utilizadas, seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente. Para os ensaios utilizando as cascas de noz pecã, além das novas concentrações, diminuiu-se o tempo de contato para 4 horas. A adição de mais duas concentrações é justificada pela melhora na construção das isotermas para essas biomassas.

Como o pH do efluente real é ácido, uma isoterma com a biomassa que apresentou os melhores resultados foi construída a partir de um ensaio com pH 2,0.

#### 4.4. Isotermas de Langmuir

A capacidade de sorção do metal pelo material sorvente pôde ser avaliada a partir de experimentos a uma dada temperatura sob condições de equilíbrio, onde o sorbato (metal) sequestrado pelo sorvente está em equilíbrio com o metal livre em solução.

Os resultados obtidos na captação do manganês pelos materiais sorventes citados anteriormente, foram apresentados em gráficos que relacionam a quantidade de metal removido pela biomassa ( $Q$ ) *versus* a concentração final do metal em solução ( $C_f$ ), obtendo-se assim, as relações de equilíbrio do  $Mn^{+2}$  com o material sorvente. As isotermas de equilíbrio de sorção (curvas relacionando a concentração do soluto na fase sólida em função da concentração do soluto na fase líquida) foram descritas utilizando o modelo clássico de Langmuir, pois é o modelo que melhor se adéqua a esse tipo de sorção, diferentemente do modelo de Freundlich.

Foi utilizado o software STATISTICA version 10 para o cálculo das constantes ( $b$  e  $q_{MÁX}$ ) segundo o Modelo de sorção de Langmuir ( $Q = b \cdot C_f \cdot Q_{max} / (1 + b \cdot C_f)$ ). Essas constantes foram calculadas para que se pudesse comparar a eficiência da remoção de manganês para todos os materiais sorventes testados. Um ponto importante a ser avaliado é a constante  $q_{MÁX}$  da isoterma de Langmuir que representa a captação máxima de metal para uma dada quantidade de sorvente.

#### 4.5. Sistema Contínuo (Colunas de Leito Fixo):

Foram utilizadas 3 colunas de vidro (4,0 x 30 cm) recheadas com a biomassa escolhida depois dos testes de sorção, em sistema contínuo, em diferentes alturas pré-determinadas (2,0, 6,5 e 11,0cm). Na montagem da coluna, foi adicionado o material sorvente simultaneamente com água MilliQ para o assentamento adequado da biomassa na coluna. A parte superior foi fechada com uma tela de aço inox para evitar arraste das frações sólidas. O sistema foi alimentado por bomba peristáltica em fluxo ascendente, na vazão média de 10 ml/min de solução sintética de  $Mn^{+2}$  a 40mg.L<sup>-1</sup> em pH 5,0.

Alíquotas foram coletadas após percolação pelo sistema em regime contínuo. Essa coleta foi feita em intervalos de quinze minutos inicialmente e de 30 minutos a partir da segunda hora de operação e posteriormente de hora em hora. As amostras foram filtradas, acidificadas e analisadas para verificar a concentração de manganês em solução.

##### Modelo BDST / Bohart-Adams

Para a análise dos resultados obtidos no sistema contínuo, o modelo que correlaciona profundidade (altura) da coluna *versus* tempo de operação (bed depth service time - BDST), baseado na Equação de Bohart-Adams foi utilizado.

O ponto de ruptura foi atingindo quando a concentração final de manganês na solução ( $C_B$ ) atingiu 1mg.L<sup>-1</sup>, o limite de emissão para efluentes desse metal.

Após a determinação da altura ideal da coluna, um ensaio em duplicata foi realizado para confirmar o comportamento do sistema de leito contínuo, com essa altura ideal. Depois, foi feito um ensaio utilizando uma solução de manganês com pH 2,0 (acidificada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para verificar o desempenho da biossorção nesse caso, já que o efluente real (DAM) possui esse pH. Como a eficiência se mostrou baixa, uma etapa de neutralização anterior à biossorção foi feita com NaOH. Posteriormente à verificação do desempenho da biossorção após a neutralização, o ensaio com o efluente real foi feito (em duplicata).

#### **4.6. Análise em Microscópio Eletrônico de Varredura**

Amostras da biomassa escolhida antes de depois dos ensaios contínuos realizados com solução sintética e DAM foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), com a geração dos gráficos em EDS.

#### **4.7. Determinação Analítica**

A determinação quantitativa do valor das concentrações de manganês residuais e finais obtidas nos experimentos foi determinada nas amostras por espectrometria de absorção atômica. Essas determinações quantitativas foram feitas pela Coordenação de Análises Químicas do CETEM.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Construção das Isotermas de Langmuir

Na Tabela 1 são apresentados os dados experimentais obtidos para construção das isotermas pelo modelo de Langmuir (pH=5,0).

$$Q = V(C_i - C_f)/M$$

onde

Q = capacidade de captação ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

V = volume da solução (L);

$C_i$  = concentração inicial de metal em solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_f$  = concentração final de metal em solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

M = massa de biossorbente (g);

RE =  $(C_i - C_f) * 100 / C_i$ , onde RE = A eficiência de remoção.

A, B, = réplicas; m = média;

DP = desvio padrão das medidas

**Tabela 1.** Dados experimentais obtidos, capacidade de captação e eficiência de remoção, calculados para as diferentes biomassas testadas.

Casca de Caranguejo									
Ci(A)	Ci(B)	DP	Ci(m)	Cf (A)	Cf (B)	DP	Cf(m)	Q	RE (%)
90,90	108,00	12,09	99,45	73,00	77,60	3,25	75,30	12,08	24,28
46,50	48,05	1,10	47,28	31,20	30,60	0,42	30,90	8,19	34,64
8,50	9,55	0,74	9,03	3,30	3,80	0,35	3,55	2,74	60,66
0,89	0,95	0,04	0,92	0,21	0,20	0,01	0,21	0,36	77,66
0,12	0,10	0,01	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	100,00

Casca de Banana									
Ci(A)	Ci(B)	DP	Ci(m)	Cf (A)	Cf (B)	DP	Cf(m)	Q	RE (%)
90,90	108,00	12,09	99,45	94,80	85,10	6,86	89,95	4,75	9,55
80,90	-	-	80,90	71,60	70,60	0,71	71,10	4,90	12,11
46,50	48,05	1,10	47,28	38,80	34,40	3,11	36,60	5,34	22,58
26,45	-	-	26,45	19,60	19,40	0,14	19,50	3,48	26,28
8,50	9,55	0,74	9,03	5,00	5,10	0,07	5,05	1,99	44,04
0,89	0,95	0,04	0,92	0,44	0,41	0,02	0,43	0,25	53,68
0,12	0,10	0,01	0,11	0,12	0,14	0,01	0,13	0,00	0,00

Ostra									
Ci(A)	Ci(B)	DP	Ci(m)	Cf (A)	Cf (B)	DP	Cf(m)	Q	RE (%)
90,90	108,00	12,09	99,45	105,00	107,00	1,41	106,00	-3,28	-6,59
46,50	48,05	1,10	47,28	45,90	46,30	0,28	46,10	0,59	2,49
8,50	9,55	0,74	9,03	8,40	9,20	0,57	8,80	0,11	2,49
0,89	0,95	0,04	0,92	0,65	0,67	0,01	0,66	0,13	28,07
0,12	0,10	0,01	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	100,00

<b>Levedura - <i>Sccharomyces cerevisiae</i></b>									
<b>Ci(A)</b>	<b>Ci(B)</b>	<b>DP</b>	<b>Ci(m)</b>	<b>Cf (A)</b>	<b>Cf (B)</b>	<b>DP</b>	<b>Cf(m)</b>	<b>Q</b>	<b>RE (%)</b>
90,90	108,00	12,09	99,45	95,40	95,20	0,14	95,30	2,08	4,17
80,90	-	-	80,90	69,50	70,10	0,42	69,80	5,55	13,72
46,50	48,05	1,10	47,28	38,10	40,20	1,48	39,15	4,06	17,19
26,45	-	-	26,45	19,00	19,30	0,21	19,15	3,65	27,60
8,50	9,55	0,74	9,03	4,80	5,00	0,14	4,90	2,06	45,71
0,89	0,95	0,04	0,92	0,27	0,27	0,00	0,27	0,32	70,57
0,12	0,10	0,01	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	100,00

<b>Casca de Noz Pecã - 14 a 35mesh 20h</b>									
<b>Ci(A)</b>	<b>Ci(B)</b>	<b>DP</b>	<b>Ci(m)</b>	<b>Cf (A)</b>	<b>Cf (B)</b>	<b>DP</b>	<b>Cf(m)</b>	<b>Q</b>	<b>RE (%)</b>
90,90	108,00	12,09	99,45	105,00	99,60	3,82	102,30	-1,43	-2,87
46,50	48,05	1,10	47,28	48,00	48,00	0,00	48,00	-0,36	-1,53
8,50	9,55	0,74	9,03	8,80	9,30	0,35	9,05	-0,01	-0,28
0,89	0,95	0,04	0,92	0,92	0,92	0,00	0,92	0,00	-0,27
0,12	0,10	0,01	0,11	0,22	0,21	0,01	0,22	-0,05	-95,45

<b>Casca de Noz Pecã - 14 a 35mesh 4h</b>									
<b>Ci(A)</b>	<b>Ci(B)</b>	<b>DP</b>	<b>Ci(m)</b>	<b>Cf (A)</b>	<b>Cf (B)</b>	<b>DP</b>	<b>Cf(m)</b>	<b>Q</b>	<b>RE (%)</b>
90,90	108,00	12,09	97,74	98,20	94,40	2,69	96,30	0,72	1,47
46,50	48,05	1,10	47,12	44,70	43,50	0,85	44,10	1,51	6,41
8,50	9,55	0,74	8,92	7,50	7,40	0,07	7,45	0,74	16,48
0,89	0,95	0,04	0,91	0,78	0,78	0,00	0,78	0,07	14,47
0,12	0,10	0,01	0,11	0,30	0,25	0,04	0,28	-0,08	-145,54

<b>Casca de Noz Pecã - inferior a 35mesh 20h</b>									
<b>Ci(A)</b>	<b>Ci(B)</b>	<b>DP</b>	<b>Ci(m)</b>	<b>Cf (A)</b>	<b>Cf (B)</b>	<b>DP</b>	<b>Cf(m)</b>	<b>Q</b>	<b>RE (%)</b>
99,20	98,50	0,49	98,85	95,60	88,20	5,23	91,90	3,47	7,03
73,60	71,80	1,27	72,70	69,60	69,20	0,28	69,40	1,65	4,54
47,00	47,40	0,28	47,20	45,20	45,30	0,07	45,25	0,98	4,13
24,60	24,20	0,28	24,40	21,10	20,80	0,21	20,95	1,73	14,14
9,20	9,60	0,28	9,40	8,60	8,60	0,00	8,60	0,40	8,51
0,90	0,87	0,02	0,89	0,76	0,80	0,03	0,78	0,05	11,86
0,10	0,10	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	100,00

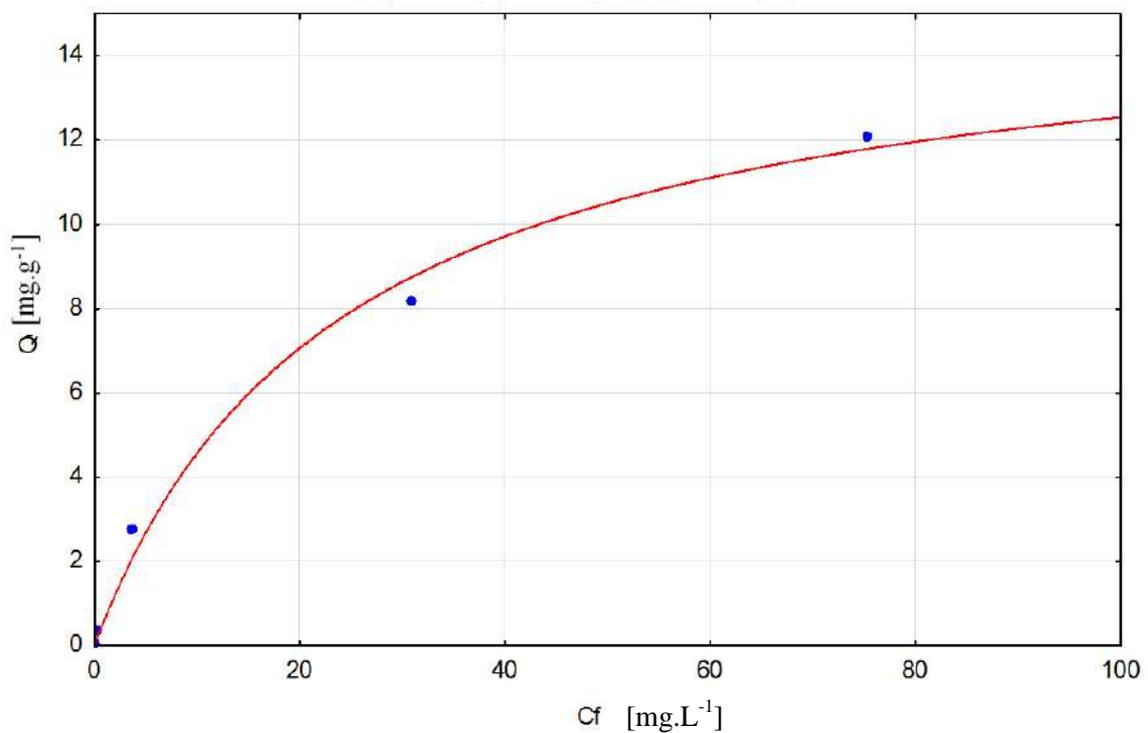
Casca de Noz Pecã - inferior a 35mesh 4h									
Ci(A)	Ci(B)	DP	Ci(m)	Cf (A)	Cf (B)	DP	Cf(m)	Q	RE (%)
99,20	98,50	0,49	98,85	89,10	84,80	3,04	86,95	5,95	12,04
73,60	71,80	1,27	72,70	63,10	62,90	0,14	63,00	4,85	13,34
47,00	47,40	0,28	47,20	40,30	42,20	1,34	41,25	2,98	12,61
24,60	24,20	0,28	24,40	17,20	17,10	0,07	17,15	3,63	29,71
9,20	9,60	0,28	9,40	7,00	7,30	0,21	7,15	1,13	23,94
0,90	0,87	0,02	0,89	0,54	0,54	0,00	0,54	0,17	38,98
0,10	0,10	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	100,00

Casca de Siri									
Ci(A)	Ci(B)	DP	Ci(m)	Cf (A)	Cf (B)	DP	Cf(m)	Q	RE (%)
94,20	93,00	0,85	93,60	15,70	18,50	1,98	17,10	38,25	81,73
41,40	44,90	2,47	43,15	5,90	5,90	0,00	5,90	18,63	86,33
8,70	8,30	0,28	8,50	1,50	1,50	0,00	1,50	3,50	82,35
4,80	4,80	0,00	4,80	0,83	0,80	0,02	0,82	1,99	83,02
1,20	1,20	0,00	1,20	0,13	0,13	0,00	0,13	0,54	89,17

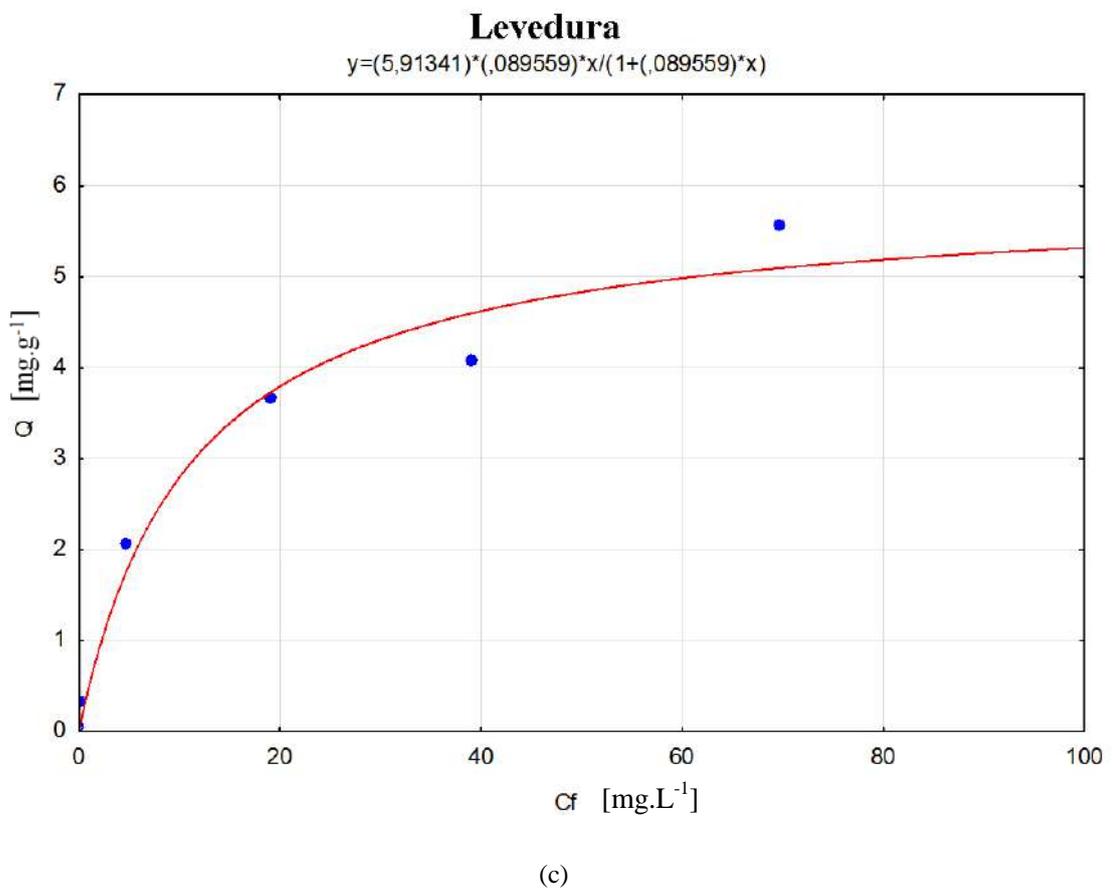
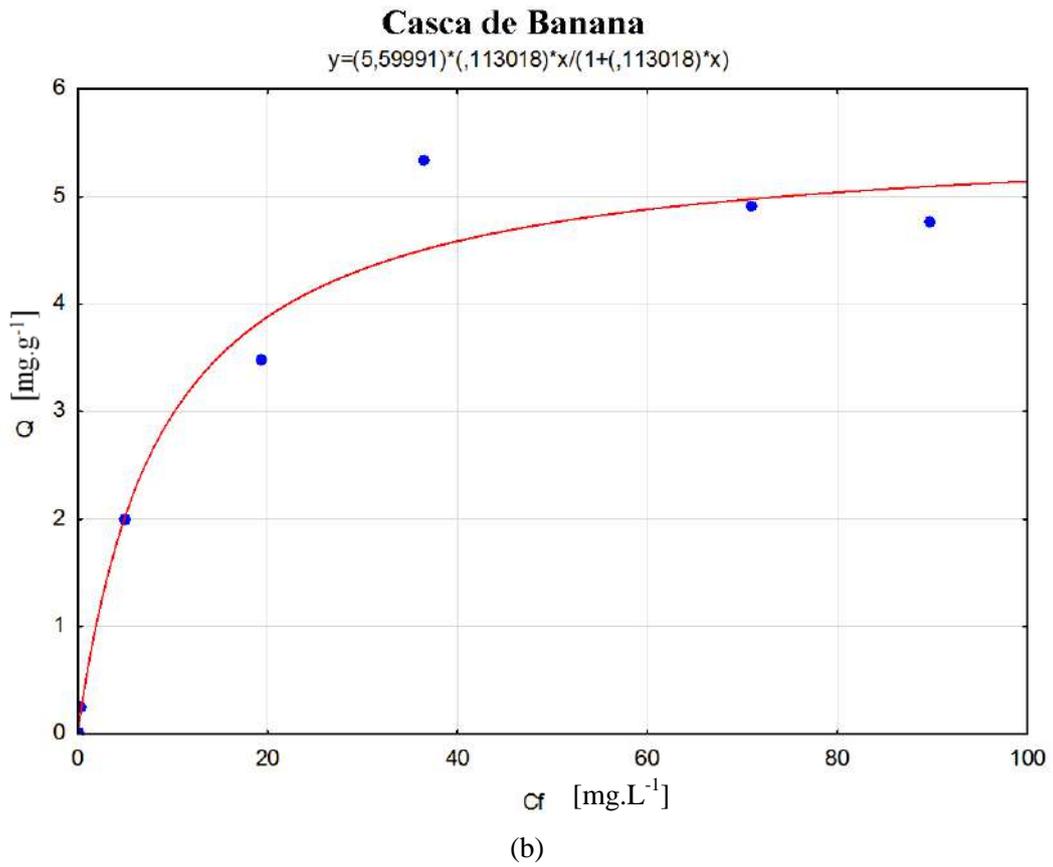
Na Figura 1 são apresentadas as isotermas para os diferentes biomateriais testados para a captação de manganês em solução, cujos resultados possibilitaram a criação das isotermas.

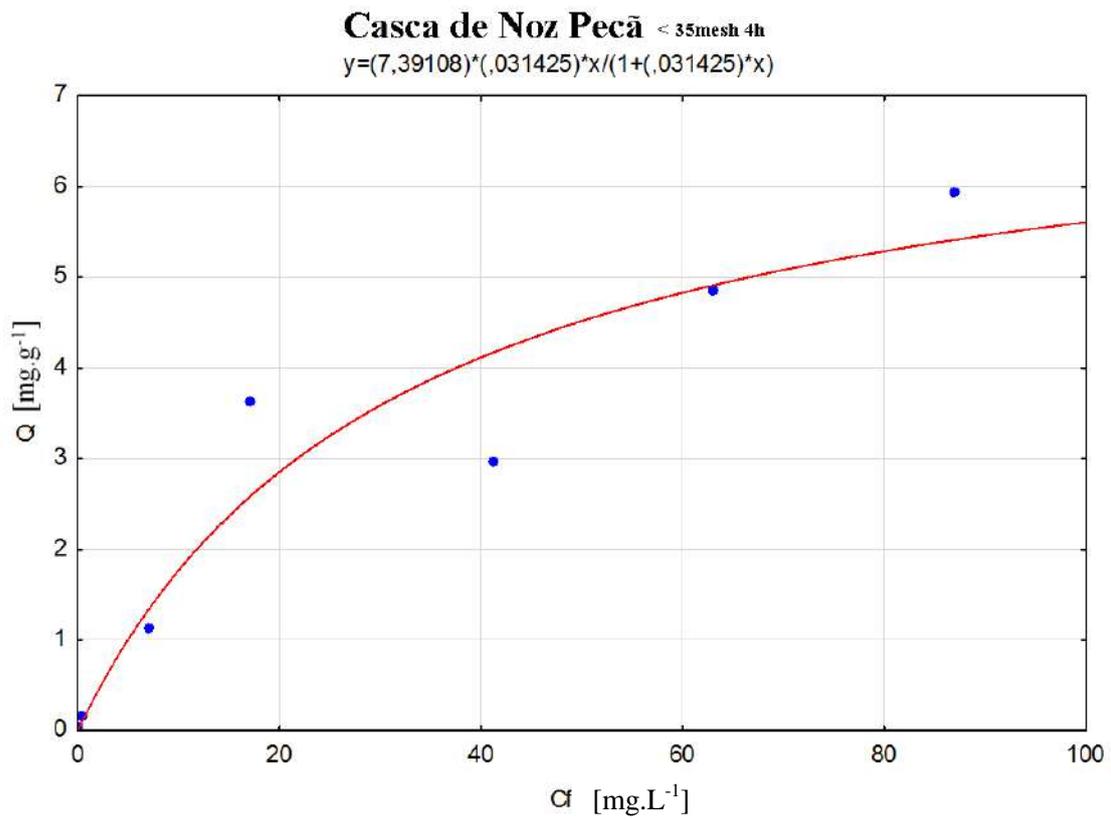
### Casca de Caranguejo

$$y = (15,5649) * (.041484)^x / (1 + (.041484)^x)$$

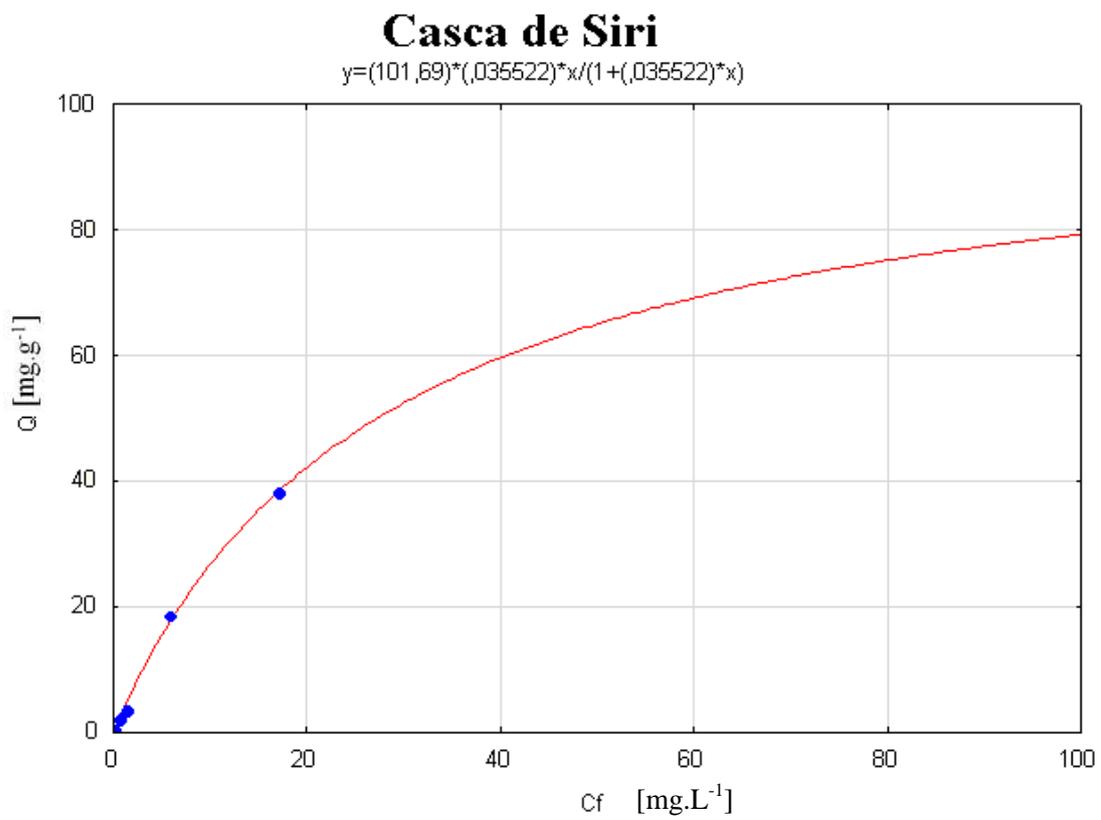


(a)





(d)



(e)

**Figura 1.** Isotermas para os diferentes materiais bioSORVENTES testados, segundo o modelo de Langmuir:  $Q = V(C_i - C_f)/M$ , onde  $Q$  = capacidade de captação ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $V$  = volume da solução (L) ;  $C_i$  = concentração inicial de metal em solução ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $C_f$  = concentração final de metal em solução ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

(a) Casca de Caranguejo - (b) Casca de Banana – (c) Levedura –  
(d) Casca de Noz Pecã – (e) Casca de Siri

Através dos gráficos das isotermas mostradas na Figura 1, pode-se sugerir que o modelo clássico de *Langmuir* se mostrou adequado para a maioria dos diferentes materiais testados. Não foram obtidos bons resultados com o uso da concha de ostra e da casca de noz pecã com granulometria acima de 35 mesh e tempo de contato superior a 4 h (tabela 1). Portanto, as isotermas para estes biomateriais, nas condições descritas, não foram construídas, sendo as biomassas, desconsideradas para a continuação do estudo.

O modelo de *Langmuir* aplica-se a um grande número de sistemas de sorção onde soluções diluídas estão envolvidas. Uma curva que apresenta uma elevação acentuada desde a origem, na faixa de baixas concentrações residuais de soluto é altamente desejável porque indica uma alta afinidade do material sorvente pelo soluto. Geralmente as isotermas são regulares, positivas e côncavas ao eixo das concentrações (VOLESKY, 2003).

A sorção inicial rápida dá espaço a uma lenta aproximação ao equilíbrio a concentrações mais altas de sorbato (VALDMAN e LEITE, 2000).

Os parâmetros do modelo de Langmuir aplicados para as diferentes biomassas encontram-se na Tabela 2.

**Tabela 2.** Parâmetros da equação de Langmuir resultante dos experimentos da captação de manganês em condições de equilíbrio.

MATERIAL BIOSSORVENTE	CONSTANTE $b$	$q_{MÁX}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Casca de caranguejo ( <i>Ucides cordatus</i> )	0,041	15,56
Casca de banana	0,113	5,60
<i>Sccharomyces cerevisiae</i>	0,090	5,91
Casca de noz pecã $< 35_{\text{mesh}}$	0,031	7,39
Casca de Siri ( <i>Callinectes sapidus</i> )	0,035	101,69

Analisando os gráficos mostrados na Figura 1 e os dados da Tabela 2, que apresenta os parâmetros  $b$  e  $q_{MÁX}$  calculados pelo modelo de *Langmuir*, observa-se que o maior valor da constante  $b$  ocorreu para a biomassa casca de banana, o que sugere, pelo modelo de *Langmuir*, uma maior afinidade pelo íon manganês. Porém, ao apresentar o menor valor para  $q_{MÁX}$  significa dizer que possui uma insatisfatória disponibilidade de sítios ativos, não sendo considerada a biomassa mais adequada para ser utilizada no sistema contínuo proposto. A casca de siri por sua vez, apresentou um valor de  $q_{MÁX}$  calculado extremamente maior que todas as outras biomassas. Assim, a casca de siri foi escolhida para a continuidade dos experimentos em

sistema contínuo. Todos os valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) obtidos foram próximos a 1, mostrando um bom ajuste dos dados experimentais.

O teste do ensaio de sorção em pH ácido, foi realizado então com a casca de siri (biomassa mais eficiente), e os resultados estão apresentados na tabela 3.

**Tabela 3.** Dados experimentais obtidos, capacidade de captação e eficiência de remoção, calculados para a casca de siri, em pH 2,0.

Casca de Siri									
Ci (A)	Ci (B)	DP	Ci (m)	Cf (A)	Cf (B)	DP	Cf (m)	Q	RE (%)
117,00	117,00	0,00	117,00	117,00	117,00	0,00	117,00	0,00	0,00
86,10	86,60	0,35	86,35	86,10	86,60	0,35	86,35	0,00	0,00
57,80	57,10	0,49	57,45	53,10	49,70	2,40	51,40	3,03	10,53
27,60	27,30	0,21	27,45	18,40	19,40	0,71	18,90	4,28	31,15
11,80	11,70	0,07	11,75	4,30	4,70	0,28	4,50	3,63	61,70
6,40	6,50	0,10	6,45	2,10	2,50	0,28	2,30	2,08	64,34

$Q = V(Ci - Cf)/M$ , onde  $Q$  = capacidade de captação ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $V$  = volume da solução (L);  $Ci$  = concentração inicial de metal em solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $Cf$  = concentração final de metal em solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $M$  = massa de biossorvente (g);  $RE = (Ci - Cf) * 100 / Ci$ , onde  $RE$  = A eficiência de remoção. A, B = réplicas; m = média; DP = desvio padrão das medidas

Conforme os dados demonstram, a biossorção em pH igual a 2,0 é muito menos eficiente do que em pH igual a 5,0. De acordo com Vijayaraghavan e colaboradores (2011), por ser o constituinte majoritário da casca de siri, o carbonato de cálcio favorece a micro-precipitação de íons metálicos, já que o mesmo se dissocia em  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ . Porém, a solubilidade do  $\text{CaCO}_3$  varia com o pH da solução, não se dissociando em pH ácido, e conseqüentemente não ocorrendo a micro-precipitação do manganês. Além disso, o processo de biossorção se dá pela ligação do então formado carbonato de manganês à quitina da casca de siri. Desse modo, caso não ocorra a micro-precipitação do metal, o processo de biossorção se torna inexistente.

Portanto, é esperado que o ensaio contínuo nesse pH também não tenha boa eficiência. Frente a isso, um possível ajuste do pH do efluente pode ser realizado para que o processo de biossorção possa ser melhor aproveitado.

A escolha da melhor biomassa para a realização do ensaio em sistema contínuo se deu pelo maior valor de  $q_{MÁX}$ . Assim, como o valor de  $q_{MÁX}$  da casca de siri foi extremamente superior aos valores dos outros materiais biossorventes testados, a mesma foi escolhida. Para comprovar essa enorme capacidade de retenção, um novo ensaio de sorção foi feito com outro lote de cascas de siri, e os resultados foram confirmados com  $b$  igual a 0.032 e  $q_{MÁX}$  99.57, mostrando que a casca de siri é a melhor biomassa para a biossorção de manganês, dentre as estudadas.

Os resultados obtidos de  $q_{MÁX}$ , parâmetro do modelo de Langmuir, para a biossorção de manganês pelas biomassas testadas neste trabalho podem ser comparados aos obtidos com outros materiais biossorventes descritos na literatura (Tabela 4).

**Tabela 4.** Capacidade de retenção máxima de manganês ( $q_{MÁX}$ ) por diversos materiais biossorventes.

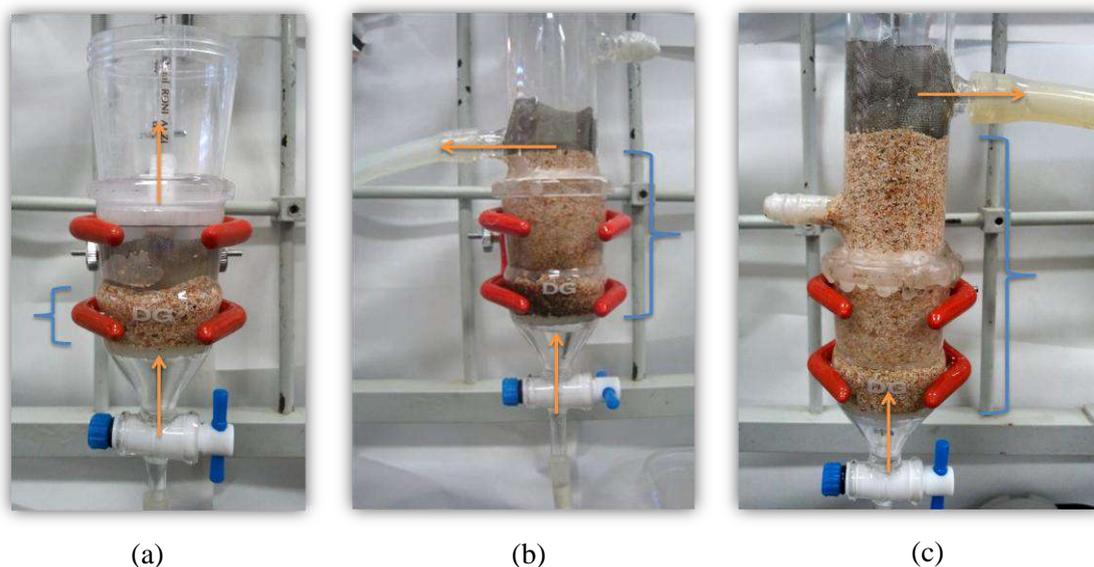
Material Biossorvente	$q_{MÁX}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	Referência
Casca de Caranguejo ( <i>Portunus sanguinolentus</i> )	69,9	Vijayaraghavan (2010)
Casca de Cenoura Preta ( <i>Daucus carota L.</i> )	3,871	Güzel (2008)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	18,95	Parvathi (2007)
<i>Aspergillus niger</i>	19,34	Parvathi (2007)
<i>Sargassum sp.</i>	20,2	Vijayaraghavan (2008)
<i>Bacillus sp.</i>	33,8	Hasan (2012)
Casca de Noz Pecã	98	Vaghetti (2009)
Casca de Siri ( <i>Callinectes sapidus</i> )	101,69	Presente estudo
Casca de Caranguejo ( <i>Ucides cordatus</i> )	15,56	Presente estudo
Casca de Noz Pecã	7,39	Presente estudo

É possível perceber uma divergência nos valores de  $q_{MÁX}$  da sorção pelas cascas de caranguejo da literatura e do presente estudo, mas isso pode ser justificado pela diferença entre as espécies. Porém, a casca de siri apresentou um valor excelente e foi, portanto, escolhida para a próxima etapa do projeto.

A biossorção/sorção contínua em leito fixo possui várias vantagens na engenharia de processos incluindo altos rendimentos operacionais e certa facilidade para o aumento de escala a partir do procedimento em escala de laboratório. Normalmente altos valores de remoção podem ser alcançados em uma única etapa (VALDMAN e LEITE, 2000). Alguns resultados de sorção metálica em biomassas utilizando reatores contínuos de leito fixo já foram previamente descritos (UTRILLA *et al.*, 2003), utilizando diferentes condições reacionais, como o sorvente utilizado e o metal em solução a ser tratado. Os resultados referentes ao ensaio utilizando coluna de leito fixo estão apresentados a seguir.

## 5.2. Determinação da Altura ideal da Coluna de Biossorção

As colunas de vidro de mesmo diâmetro com as diferentes alturas pré-determinadas (três alturas necessárias para a construção do modelo de Bohart-Adams) utilizadas para o ensaio contínuo com a biomassa selecionada, casca de siri, estão representadas na figura 2.



**Figura 2.** Colunas de vidro para teste em regime contínuo em fluxo ascendente utilizando casca de siri como material biossorvente, em diferentes alturas. (a): 2,0 cm. (b): 6,5 cm. (c): 11,0 cm.

Através da relação entre a concentração desejada ao final do sistema contínuo e a concentração inicial do efluente ( $C_B/C_0$ ), obtém-se o tempo de ruptura da coluna, que é o tempo que o sistema leva para que a concentração final atinja um valor desejado. Nesse caso,  $C_B/C_0$  deveria ter sido estabelecida 0,025 pois  $1\text{mg.L}^{-1}$  é o limite estabelecido por lei para descarte de efluentes contendo manganês e  $40\text{mg.L}^{-1}$  é a concentração do efluente real (DAM) proveniente de Santa Catarina.

Assim, para os experimentos com a casca de siri, a modelagem de Bohart-Adams foi utilizada, como descrito anteriormente. A Tabela 5 apresenta as alturas das colunas e seus respectivos tempos de ruptura calculados após os ensaios.

Porém, houve uma mudança na relação  $C_B/C_0$  de 0,025 (1/40) para 0,0125 (0,5/40) pois com o valor de  $C_B$  igual a  $1\text{mg.L}^{-1}$ , a coluna com a maior altura não atingiu o tempo de ruptura dentro do tempo total do experimento, que foi de 70 horas. Devido a esse fato, a concentração final de  $0,5\text{mg.L}^{-1}$  foi utilizada para a realização dos cálculos.

**Tabela 5.** Alturas dos leitos de casca de siri, seus tempos de ruptura e a relação  $C_B/C_0$

Altura (cm)	Tempo de ruptura (h)	$C_B/C_0$
2	0,0667	0,0125
6,5	27,5	0,0125
11	62	0,0125

Com os dados apresentados na tabela, obteve-se a equação da reta  $t = 6,8815 \cdot X - 14,874$ , com um coeficiente de correlação de 0,9957.

Assim, com a reta  $t = 6,8815 \cdot X - 14,874$ , pode-se calcular os parâmetros do Modelo BDST / Bohart-Adams:

$$N_0 = a \cdot C_0 \cdot V = 6,8815 \cdot 40 \cdot 47,748 = 13143,1144 \text{ mg.L}^{-1}$$

$$K = - (1/b \cdot C_0) \cdot \ln[(C_0/C_B)-1] = - (1/-14,874 \cdot 40) \cdot \ln[(40/0,5)-1] = 0,00734 \text{ L.mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$X_0 = (V/K \cdot N_0) \cdot \ln[(C_0/C_B)-1] = 2,161 \text{ cm}$$

Portanto, a altura mínima necessária para produzir um efluente com concentração igual a  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  após a percolação do mesmo é de 2,161 centímetros.

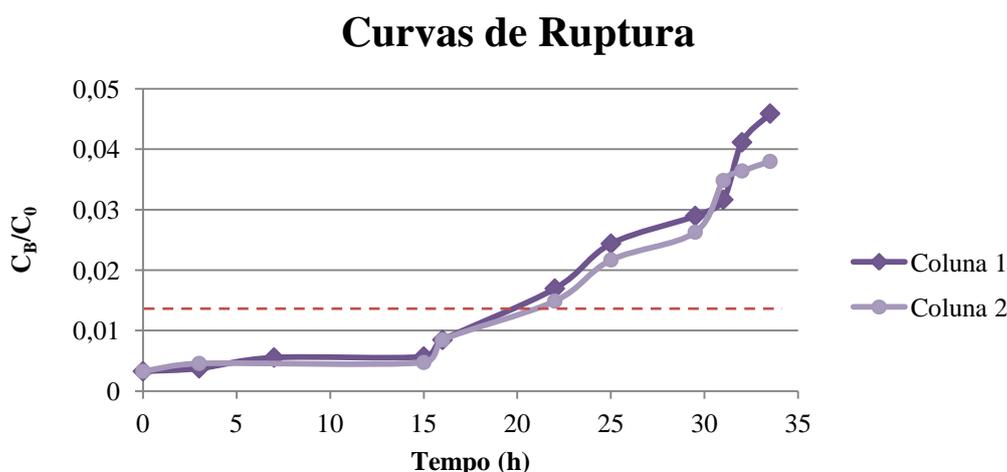
Para o cálculo da altura ideal da coluna, foi considerado o volume de efluente real a ser tratado (20 litros) proveniente da Bacia Carbonífera de Santa Catarina. Os experimentos com o efluente real serão realizados em duplicata, com isso teremos um volume de 10 litros para ser utilizado em cada coluna. O cálculo então foi feito para 9 litros, para que houvesse uma margem de erro, considerando as possíveis perdas.

Com um fluxo ascendente de  $10 \text{ mL.min}^{-1}$ , teremos com 9 litros, 15 horas de operação:

$$t = 6,8815 \cdot X - 14,874 \rightarrow 15 = 6,8815 \cdot X - 14,874 \rightarrow X = 4,34 \text{ centímetros de leito}$$

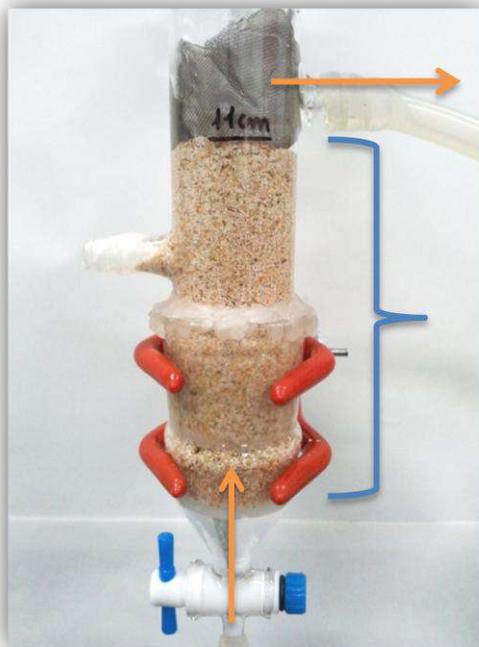
Assim, para o próximo experimento, duas colunas com 6,5cm (altura disponível mais próxima de 4,34cm) de leito de casca de siri foram utilizadas para comprovar o comportamento da biossorção.

Na figura 3 estão representadas as curvas de ruptura das duas colunas de 6,5cm (duplicata). Nela é possível visualizar que os dois ensaios obtiveram resultados equivalentes e comprovaram que essa altura é suficiente para tratar completamente os 9 litros de efluente ( $C_B/C_0=0,0125$  atingido em aproximadamente 20h, o que representa 12 litros).



**Figura 3.** Curva de ruptura para o manganês em sistema contínuo de biossorção.  $C_B$  é a concentração final de manganês medida depois da percolação da solução e  $C_0$  a concentração inicial de manganês na solução sintética, que foi estabelecida em  $40 \text{ mg.L}^{-1}$

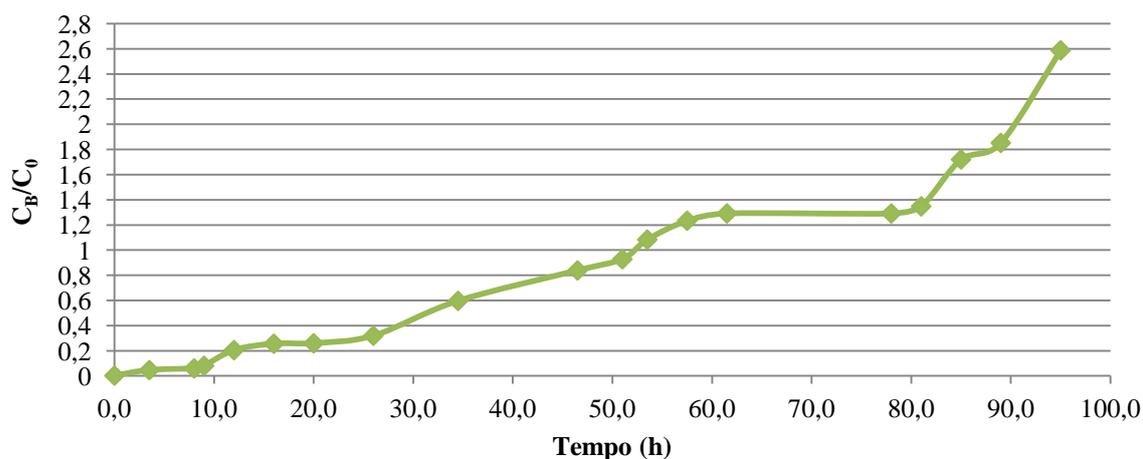
Para avaliar o desempenho da biossorção de manganês pela casca de siri com solução ácida (pH=2,0), uma coluna de 11cm foi utilizada. A escolha de uma altura maior é justificada pelo maior tempo de operação, podendo assim, serem mais bem analisados os resultados. A figura 4 mostra a coluna utilizada.



**Figura 4.** Coluna de vidro com 11cm de leito de casca de siri utilizada para verificar o comportamento da biossorção perante solução ácida.

A curva de ruptura desse ensaio de biossorção está representada na figura 5.

### Curva de Ruptura (pH 2,0)



**Figura 5.** Curva de ruptura para o manganês em sistema contínuo de biossorção.  $C_B$  é a concentração final de manganês medida depois da percolação da solução e  $C_0$  a concentração inicial de manganês na solução sintética, que foi estabelecida em  $40\text{mg.L}^{-1}$

O resultado obtido com a solução ácida não foi satisfatório, conforme esperado devido ao resultado do ensaio em batelada, na tentativa da construção da isoterma nesse mesmo pH. O ponto de ruptura foi atingido com menos de 4 horas de operação. Portanto, uma etapa anterior de ajuste de pH da DAM é necessária para que essa seja então tratada pelo processo de biossorção.

### 5.3. Pré-tratamento do Efluente: Neutralização

Para a correção do pH da DAM, um teste prévio utilizando agentes neutralizantes conhecidos foi feito. NaOH, CaCO<sub>3</sub> e Ca(OH)<sub>2</sub> foram lentamente gotejados em três alíquotas de 50mL de DAM cada até pH igual a 5.0. Foi feita a análise da concentração de manganês antes e após a neutralização. Os resultados estão apresentados na tabela 6.

**Tabela 6.** Concentrações de Mn<sup>+2</sup> antes e depois da neutralização da DAM

Efluente	Concentração de Mn <sup>+2</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )
DAM	42,0
DAM + NaOH	32,2
DAM + CaCO <sub>3</sub>	14,5
DAM + Ca(OH) <sub>2</sub>	30,8

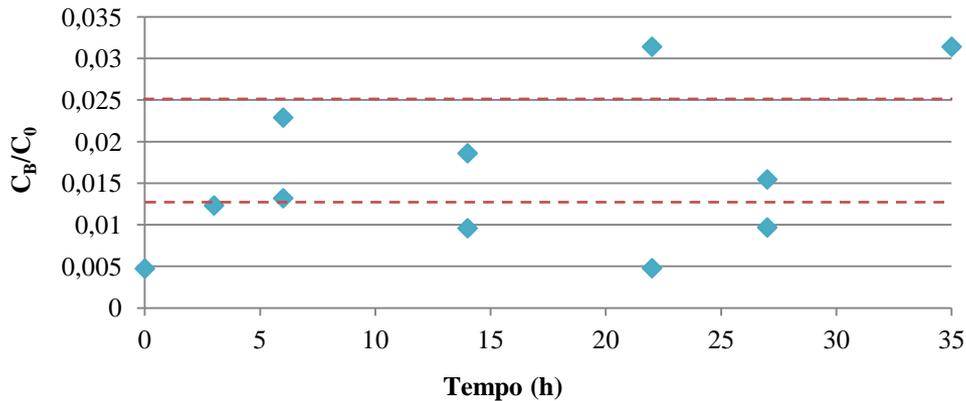
Como o objetivo do estudo é a aplicação da biossorção na remoção do manganês da DAM, o hidróxido de sódio foi escolhido para a etapa de neutralização por ser o composto que menos precipitou o manganês. Além disso, o NaOH é um neutralizante amplamente utilizado na indústria e possui um custo aceitável. Outro fator que contribuiu para a escolha do hidróxido de sódio foi a pouca solubilidade em água dos outros dois compostos de cálcio, o que dificulta a neutralização.

Dessa maneira, um ensaio com solução sintética acidificada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e posteriormente neutralizada com NaOH foi realizado, nas mesmas condições dos experimentos anteriores (altura da coluna igual a 6,5cm) para verificar o comportamento da biossorção nesse caso.

A concentração inicial da solução sintética de manganês foi de 46,0 mg.L<sup>-1</sup>. Após a adição de NaOH até pH igual a 5,0, a concentração caiu para 40,2 mg.L<sup>-1</sup>. Com essa nova concentração inicial foi possível então determinar o perfil da remoção de manganês pela casca de siri.

A figura 6 apresenta a curva de ruptura do ensaio em sistema contínuo neutralizado.

## Curva de Ruptura



**Figura 6.** Curva de ruptura para o manganês em sistema contínuo de bioissorção.  $C_B$  é a concentração final de manganês medida depois da percolação da solução e  $C_0$  a concentração inicial de manganês na solução sintética.

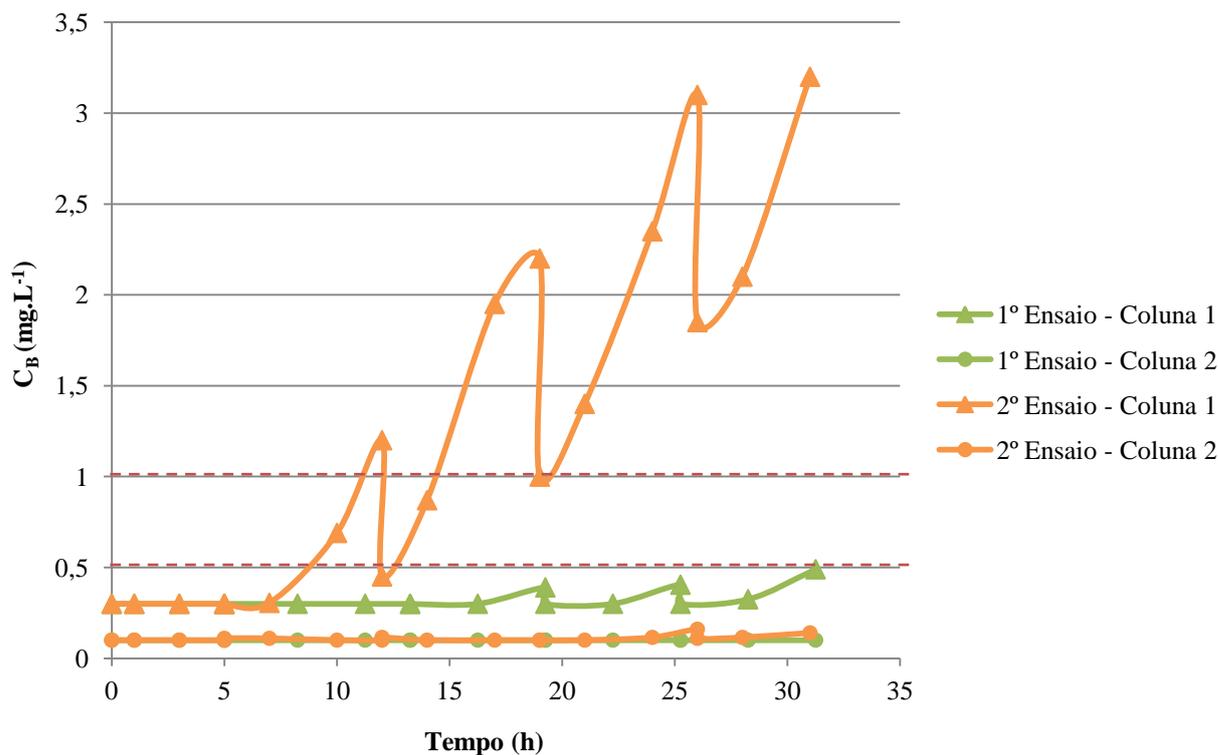
É possível verificar pela curva de ruptura que a concentração de manganês ao final do ensaio não teve um crescimento constante, caindo consideravelmente nos períodos de parada do experimento (durante a noite). Esse fato é uma característica interessante, já que auxiliou o processo de bioissorção e aumentou a remoção do manganês presente no efluente. Como houve a parada do experimento, pode-se dizer que o tempo de exposição do metal frente à biomassa aumentou e que isso pode ter sido o motivo pelo qual a remoção tenha sido maior durante esse período.

Se a concentração final de manganês desejada for  $0,5\text{mg.L}^{-1}$  ( $C_B/C_0 = 0,0125$ ), o ponto de ruptura se dá em aproximadamente 4 horas de operação, o que equivale a 2,4 litros, não sendo um resultado muito bom. Porém, se a concentração final de manganês for igual a  $1,0\text{mg.L}^{-1}$  ( $C_B/C_0 = 0,025$ ), que é o limite imposto para o descarte, o ponto de ruptura se dá primeiramente em 17 horas (10,2 litros) e depois em 32h de operação (19,2 litros).

Como o volume de DAM a ser tratada por uma coluna é igual a 9 litros, pode-se concluir que o ensaio apresentou resultados satisfatórios. Para a confirmação desses resultados e na tentativa de melhorá-los, um novo experimento foi realizado: duas colunas em série e em duplicata. Ao todo foram utilizadas 4 colunas, todas com as mesmas dimensões. A segunda coluna de cada série foi utilizada para o polimento do efluente, garantindo que a concentração final de manganês esteja sempre abaixo dos limites ambientais.

No primeiro ensaio, após a neutralização, a concentração inicial de manganês na solução sintética foi de  $32,9\text{mg.L}^{-1}$ . No segundo ensaio foi de  $30,2\text{mg.L}^{-1}$ . Como os ensaios foram realizados com as colunas em série, e a concentração inicial não foi mais igual a  $40\text{mg.L}^{-1}$ , a curva de ruptura fica melhor apresentada com a ordenada igual a  $C_B$ . A figura 7 apresenta a curva de ruptura das 4 colunas.

## Curvas de Ruptura

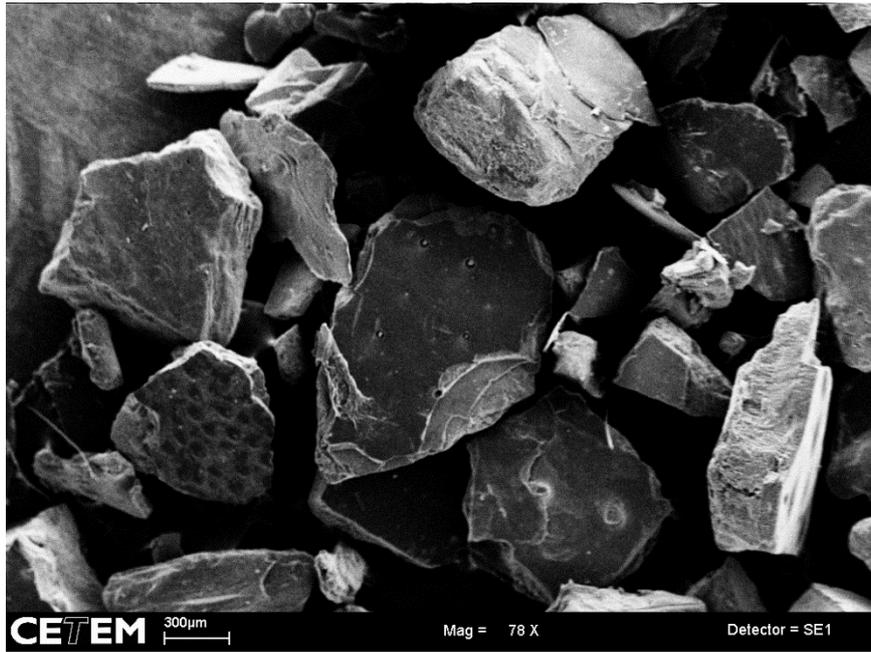


**Figura 7.** Curva de ruptura para o manganês em sistema contínuo de biossorção.  $C_B$  é a concentração final de manganês medida depois da percolação da solução.

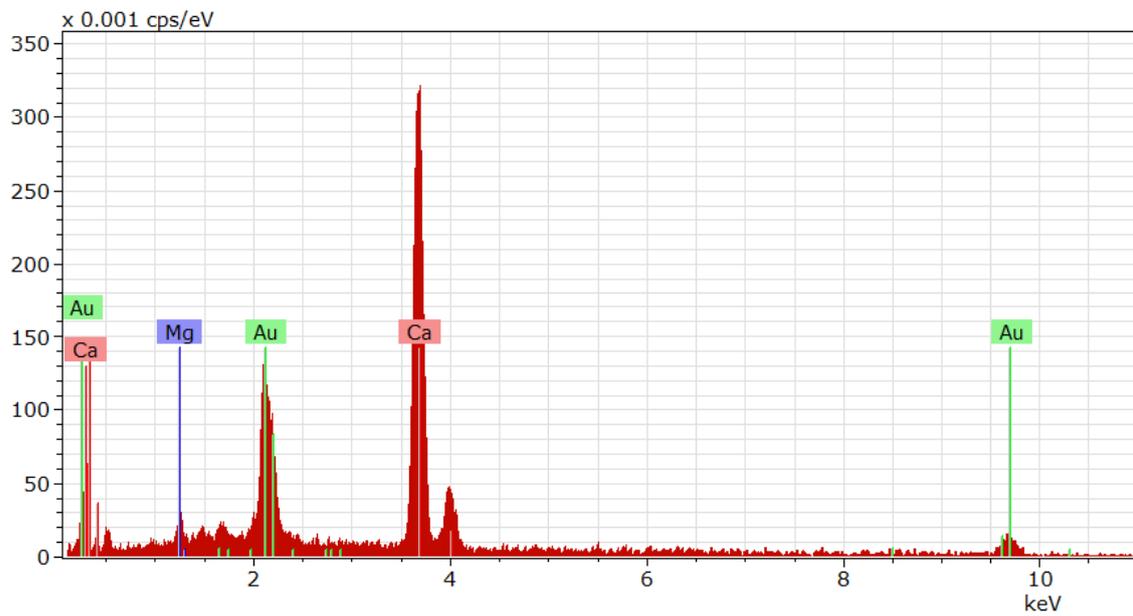
Os resultados do primeiro ensaio foram excelentes, visto que a concentração final de manganês não ultrapassou  $0,5\text{mg.L}^{-1}$  em nenhum momento. No segundo ensaio, a primeira coluna atingiu os pontos de ruptura, porém com a segunda coluna em série foi possível manter a concentração de manganês abaixo do nível de  $0,5\text{mg.L}^{-1}$ . Nota-se que o padrão do decaimento da concentração de manganês durante os períodos de parada do experimento se manteve.

É importante ressaltar que o 2º ensaio teve problemas operacionais, como entupimento de mangueira e queda de luz durante o experimento, e que isso pode ser a justificativa pela qual as colunas desse ensaio não tiveram o comportamento de biossorção esperado. Além disso, é provável que a solução tenha seguido um caminho preferencial durante a percolação e que por isso a biossorção não foi tão eficiente.

Para confirmar o mecanismo de biossorção previamente explicado (micro-precipitação seguida da ligação à quitina), amostras de casca de siri antes (figuras 8 e 9) e depois (figuras 10 e 11) do ensaio contínuo foram visualizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e em gráficos EDS.



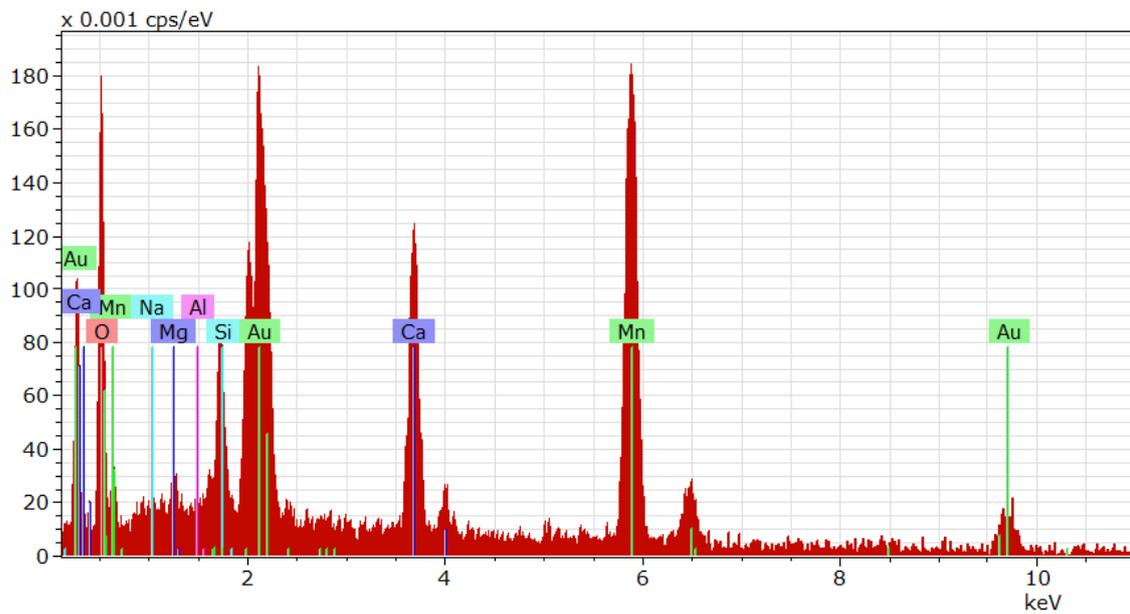
**Figura 8.** Casca de Siri antes de ser utilizada como recheio da coluna de biossorção.  
(Aumento: 78x)



**Figura 9.** Gráfico EDS da Casca de Siri antes de ser utilizada como recheio da coluna de biossorção.



**Figura 10.** Casca de Siri depois de ser utilizada como recheio da coluna de biossorção.  
(Aumento: 79x)



**Figura 11.** Gráfico EDS da Casca de Siri depois de ser utilizada como recheio da coluna de biossorção.

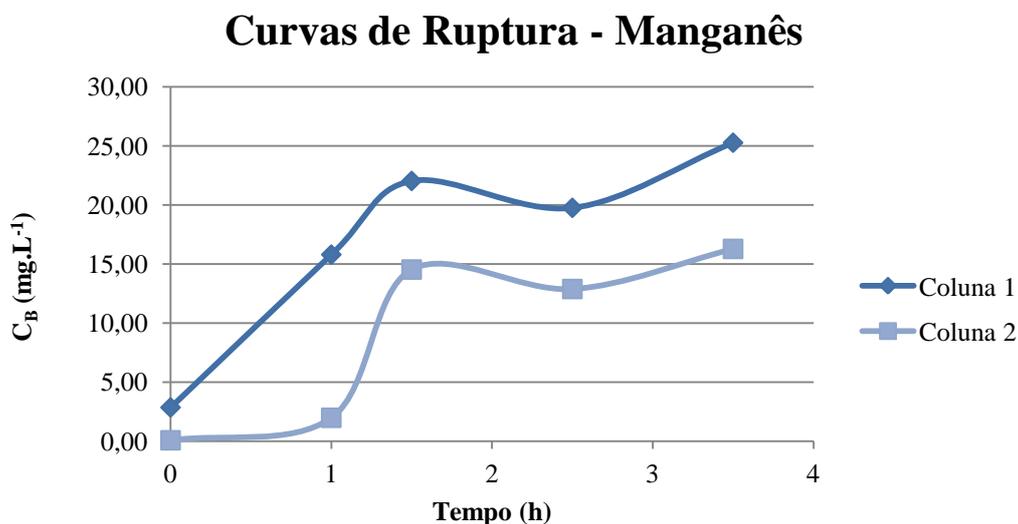
Pelos gráficos EDS pode-se confirmar claramente que houve uma dissociação do carbonato de cálcio presente nas cascas, e que o ânion se ligou ao manganês, sendo bioissorvido pela quitina posteriormente.

Sendo assim, é possível então considerar os resultados satisfatórios para a próxima etapa, a bioissorção em efluente real. A configuração em série foi mantida para garantir a remoção do manganês no nível desejado.

#### 5.4. Bioissorção do manganês presente na DAM

O experimento para remoção do manganês em efluente real iniciou-se com a adição de NaOH na DAM até pH 5,0. Como um precipitado foi formado, a solução foi filtrada em papel de filtro para a remoção do mesmo. Então, a solução límpida foi utilizada para o ensaio contínuo, e sua concentração de  $Mn^{+2}$  ficou igual a  $28,16mg.L^{-1}$ . Novamente, duas colunas em série foram utilizadas, com alturas iguais a 6,5cm de leito de casca de siri.

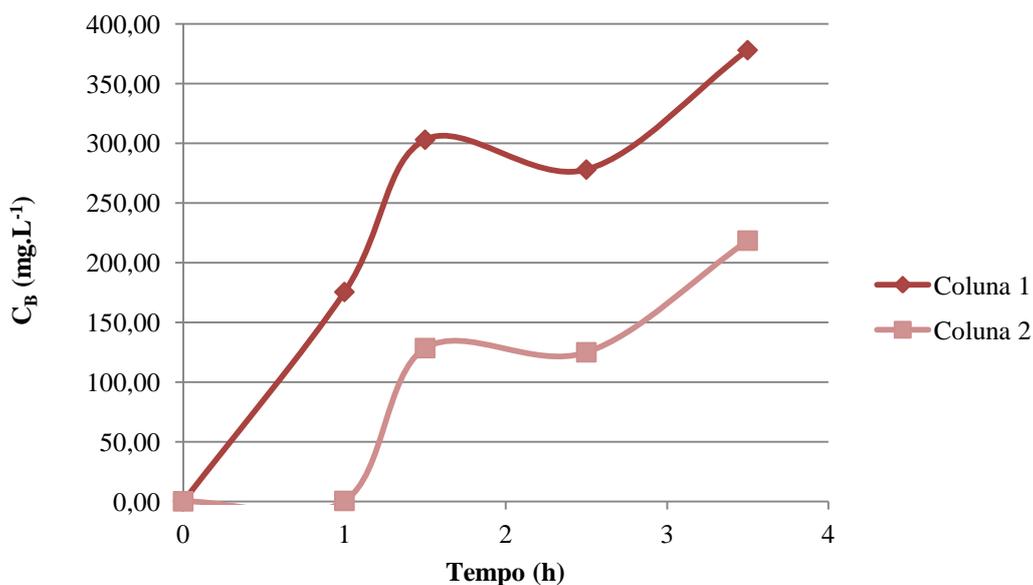
Os resultados, a princípio, não foram satisfatórios em relação à bioissorção de manganês. O perfil de remoção do metal não se comportou como esperado, e está representado na figura 12.



**Figura 12.** Curva de ruptura para o manganês em sistema contínuo de bioissorção.  $C_B$  é a concentração final de manganês medida depois da percolação da solução.

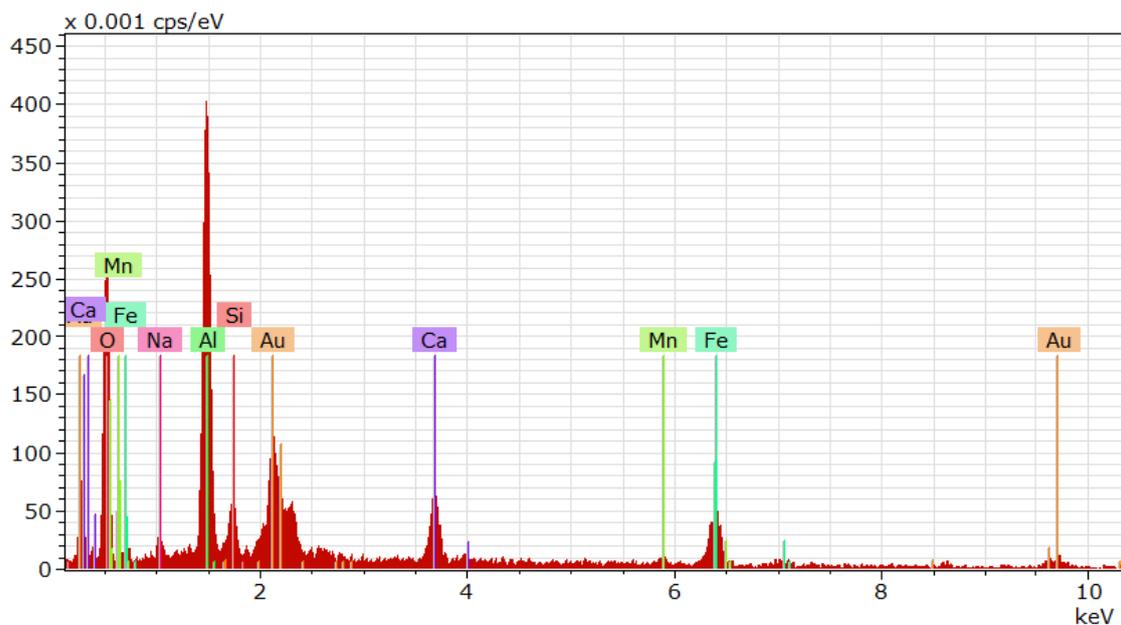
Para tentar explicar esse comportamento, outro metal presente na DAM foi dosado para verificar se a casca de siri também possuía um poder de remoção para tal. Na amostra de drenagem ácida de mina original, foi constatada a presença de ferro em uma concentração acima de  $1000mg.L^{-1}$ . Após a adição de NaOH e filtração, caiu para  $602mg.L^{-1}$ , ainda muito superior ao limite imposto pelo CONAMA (nº 430/11), que é de  $15mg.L^{-1}$  para o ferro. As amostras recolhidas após a percolação da DAM nas colunas também foram analisadas, e o perfil de remoção é apresentado na figura 13.

### Curvas de Ruptura - Ferro



**Figura 13.** Curva de ruptura para o ferro em sistema contínuo de biosorção.  $C_B$  é a concentração final de manganês medida depois da percolação da solução.

Conforme a curva de ruptura mostra, houve também uma biosorção significativa do ferro pela casca de siri, o que explica a baixa remoção de manganês. Amostras dessa casca de siri foram analisadas em microscópico eletrônico de varredura e seu gráfico EDS foi gerado (figura 14).



**Figura 14.** Gráfico EDS da Casca de Siri depois de ser utilizada como recheio da coluna de biosorção para tratamento do efluente real (DAM).

Pode-se notar claramente a ausência de manganês na casca de siri (a figura 14 mostra os indicadores de Mn, mas não há nenhum pico nesses indicadores), e uma certa presença de ferro. Há uma quantidade significativa de alumínio, o que sugere uma bioissorção desse metal também. Foi feita então, uma caracterização completa da amostra de DAM, conforme a tabela 7 apresenta:

**Tabela 7.** Caracterização da Drenagem Ácida de Mina

<b>Parâmetro</b>	<b>Amostra A</b>	<b>Amostra B</b>
pH	0,964	0,951
Acidez	290 mg.L <sup>-1</sup>	291 mg.L <sup>-1</sup>
<i>Al</i>	<b>224 mg.L<sup>-1</sup></b>	<b>233 mg.L<sup>-1</sup></b>
Cu	0,06 mg.L <sup>-1</sup>	0,07 mg.L <sup>-1</sup>
<i>Fe</i>	<b>1.900 mg.L<sup>-1</sup></b>	<b>1.900 mg.L<sup>-1</sup></b>
Zn	16,4 mg.L <sup>-1</sup>	16,4 mg.L <sup>-1</sup>
<i>Mn</i>	<b>40,7 mg.L<sup>-1</sup></b>	<b>40,5 mg.L<sup>-1</sup></b>
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	7,8 g.L <sup>-1</sup>	7,8 g.L <sup>-1</sup>

Pela análise das concentrações dos metais na DAM, pode-se concluir que a casca de siri também removeu o alumínio, explicando o comportamento inesperado para a remoção do manganês.

## 6. CONCLUSÕES

O objetivo principal do projeto, o estudo acerca do processo de remoção de manganês presente em DAM de áreas mineradas da Bacia Carbonífera de Santa Catarina, utilizando diferentes materiais biossorbentes foi alcançado. Dentre as biomassas testadas, a casca de siri foi a que melhor apresentou potencial de biossorção para o manganês. Esse potencial foi provado pela construção das isotermas de sorção e do seu comportamento em ensaio contínuo frente à solução sintética. Com o modelo de Bohart-Adams foi possível determinar a altura ideal do leito das colunas, que foi confirmada pelo ensaio em duplicata.

Foi possível constatar que o pH é fator determinante para a remoção do metal pela biomassa, uma vez que em pH ácido a biossorção não acontece. O processo de neutralização da solução sintética e do efluente real foi ponto crítico para a continuidade do projeto. Após a determinação do NaOH como melhor agente neutralizante, o perfil de biossorção foi levemente alterado para a solução sintética, mas nada que comprometesse os resultados.

Em relação ao efluente real, a Drenagem Ácida de Mina, o estudo demonstrou que a presença de outros metais influencia o desempenho da biossorção de manganês pela casca de siri.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para uma melhor avaliação da capacidade de remoção de  $Mn^{+2}$  na DAM por essa biomassa, seria necessário um tratamento prévio para a remoção dos outros metais pesados, como o ferro e o alumínio. Uma alternativa seria também estudar a biossorção da casca de siri para esses outros metais, fazendo as isotermas com o efluente real e posteriormente determinando uma nova altura de leito para que todas as concentrações finais estejam nos limites impostos pela Legislação Brasileira. Outra opção seria retrabalhar todas as biomassas para verificar a capacidade de biossorção de cada uma frente aos metais presentes na DAM.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARAL, J.E., KREBS, A.S.J., PAZZETO, M.B. Bocas de minas de carvão abandonadas em Santa Catarina. In: **XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (ENTMME)**. Gramado: UFRGS, 2009.
- ANIRUDHAN, T. S., UNNITHAN, R. H., Arsenic (V) removal from aqueous solutions using anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery. **Chemosphere**, Vol.66, pp.60-66, 2007.
- ANWAR ,J., SHAFIQUE, U., SALMAN ,M., DAR, A., ANWAR ,S. Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana, **Bioresource Technology**, Vol.101, pp.1752–1755, 2010.
- BORMA, L.S., SOARES, P.S.M. **Resíduos sólidos de mineração e drenagens ácidas**. In: TRINDADE, R.B.E; BARBOSA FILHO, O. In: Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente. Rio de Janeiro: CETEM/MTC, 344p, 2002.
- CARVALHO, G. X., AGUIAR, A.O, LADEIRA, A.C.Q. Estudo da remoção do manganês de efluentes líquidos por precipitação. In: **XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (ENTMME)**. Gramado: UFRGS, 2009.
- CHERNIKOVA, A. A., TSOGLIN, L. N., MARKELOVA, A. G., ZORIN, S. N., MAZO, V. K., PRONINA, N. A. Capacity of *Spirulina platensis* to Accumulate Manganese and Its Distribution in Cell. **Russian Journal of Plant Physiology**, Vol. 53, n. 6, p. 800–806, 2006.
- CHUBAR, N., VISSER, T., AVRAMUT, C., WAARD, H. de. Sorption and precipitation of Mn<sup>2+</sup> by viable and autoclaved *Shewanella putrefaciens*: Effect of contact time. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. Vol 100, pp 232–250, 2013.
- CONAMA - **CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE**. Resolução Conama nº 430. de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: abr. 2012.
- DAS, A.P., SUKLA, L.B., PRADHAN, N., NAYAK, S. Manganese biomining: A review. **Bioresource Technology** - Volume 102, Issue 16. pp 7381–7387. 2011.
- DAVIS, T. A., VOLESKY, B., VIEIRA, R. H. S. F., *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. **Water Research**, Vol.34, pp. 4270-4278, 2000.
- FERREIRA , A. B. M., Biossorção de cádmio e zinco por biomassas residuais. **Tese de mestrado, Escola de química/ UFRJ**, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 1998.

- FREITAS, A.P.P.F., SCHNEIDER, I.A.H., SCHWARTZBOLD, A. Biosorption of heavy metals by algal communities in water streams affected by the acid mine drainage in the coal-mining region of Santa Catarina state, Brazil. **Minerals Engineering**, Vol. 24, ed. 11, p. 1215–1218, 2011.
- GAIDZNSKI, R., MELLO, M. C. de, SOUZA, V.P., SOARES, P.S.M. Utilização de Bactérias Redutoras de Sulfato para o Tratamento Biológico de Efluentes Contaminados pela Drenagem Ácida de Mina. . In: **XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (ENTMME)**. Gramado: UFRGS, 2009.
- GAIKWAD, R. W., GUPTA, D.V. Review on removal of heavy metals from acid mine drainage. **Applied Ecology and Environmental Research**, v. 6, p. 81-98, 2008.
- GALATTO, S.L., BACK, A.J., LOPES, R.P., BIF, D.Z, SANTO, E. L. Emprego de coberturas secas no controle da drenagem acidade mina – estudos em campo. In: Engenharia Sanitária e Ambiental. v.12, n.2, p. 229-236, 2007.
- GARCIA JR, O., BEVILAQUA, D. Microrganismos, Minerais e Metais. In: **Microbiologia Ambiental** - EMBRAPA. 2ª Ed. 2008.
- GARCÍA-MENDIETA, A., OLGUÍN, M.T., SOLACHE-RÍOS, M. Biosorption properties of green tomato husk (*Physalis philadelphica* Lam) for iron, manganese and iron–manganese from aqueous systems. **Desalination**, vol. 284, p. 167–174, 2011.
- GUPTA, V. K., SAINI, V. K., JAIN, N., Adsorption of As (III) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol.288, pp. 55-60, 2005.
- GÜZEL, F., YAKUT, H., TOPAL, G. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota* L.) residues. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 153, p. 1275–1287, 2008.
- HASAN, H. A., ABDULLAH, S. R. S., KOFLI, N. T., KAMARUDIN, S. K. Isotherm equilibria of Mn<sup>2+</sup> biosorption in drinking water treatment by locally isolated Bacillus species and sewage activated. **Journal of Environmental Management**, vol. 111, pp. 34-43, 2012.
- LAVARDA, F.L. **Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela Macrófita *Eichhornia crassipes***. Dissertação de Mestrado (em Engenharia Química). Toledo, PR. 2010.

- LEMOS, J.L.S.; CARLOS, M. C.; FARIAS, Y.P.M.M. e Santos, R.L.C.dos. **Revisão acerca da utilização de microrganismos na biorremediação de rejeitos industriais contendo metais pesados**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 65p., 21cm. (Série Tecnologia Ambiental, n. 43), 2008.
- MEND/CANMET – Technical Report: Evaluation of alternative dry covers for inhibition of acid mine drainage from tailings, Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Program, ed. By Canada **Centre for Mineral and Energy Technology – CANMET**, Ottawa, Canada, 1994.
- MOHAN, S., SREELAKSHMI, G. Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 153, p. 75–82, 2008.
- MPSC, **Ministério Público de Santa Catarina**. Lei Estadual nº 14.675, de 13 de abril de 2009. Institui o Código Estadual do Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina e estabelece outras providências. Florianópolis, 13 de abr. 2009. Disponível em: [http://www.institutohorus.org.br/download/marcos\\_legais/codigo\\_ambiental\\_SC.pdf](http://www.institutohorus.org.br/download/marcos_legais/codigo_ambiental_SC.pdf) > Acesso em: Jan. 2012
- NUNES, M.A., LOPES, F.A., SCHNEIDER, I.A.H. Tratamento conjunto de drenagem ácida de minas com esgoto doméstico. In: **XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (ENTMME)**. Gramado: UFRGS, 2009.
- PARVATHI, K., NARESHKUMAR, R., NAGENDRAN, R. Biosorption of manganese by *Aspergillus niger* and *Saccharomyces cerevisiae*. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, vol 23, p.671–676, 2007.
- PRADO ACOSTA M, VALDMAN E, LEITE SGF, BATTAGLINI F, RUZAL SM. Biosorption of copper by *Paenibacillus polymyxa* cells and their exopolysaccharide. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, vol. 21, p.1157-1163, 2005.
- ROBINSON-LORA, M. A., BRENNAN, R. A. Efficient metal removal and neutralization of acid mine drainage by crab-shell chitin under batch and continuous-flow conditions. **Bioresource Technology**. Vol 100, pp 5063–5071, 2009.
- ROBINSON-LORA, M. A., BRENNAN, R. A. Biosorption of manganese onto chitin and associated proteins during the treatment of mine impacted water. **Chemical Engineering Journal**. Vol 162, pp 565–572, 2010.
- RÖLLIN, H.B. Manganese: Environmental Pollution and Health Effects. **Encyclopedia of Environmental Health**. pp 617–629, 2011.

- RUBIO, J., SILVA, R.D.R. Tratamento ativo de drenagem ácida de minas de carvão: situação atual e tendências tecnológicas. In: **XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (ENTMME)** Gramado: UFRGS, 2009.
- RUBIO, J., TESSELE, F. Processos para o tratamento de efluentes na mineração. In: **Tratamento de Minérios**. CETEM-CNPq-MCT,. P. 637-697, 3ªEd. Rio de Janeiro/RJ, 2002
- SILVAS, F. P. C. **Biotechnology aplicada ao tratamento de Drenagem ácida de mina**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). São Paulo, SP. 2010.
- SOARES. P.S.M., SANTOS, M.D.C, POSSA, M.V. **Carvão Brasileiro: tecnologia e meio ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 380 p. ISBN: 85-61121-18-1. 2008.
- SOARES, P.S.M., YOKOYAMA, L., FREIRE, D. D. C. – **Transporte de metais pesados no solo no contexto da disposição de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 45p., 2005.
- TRINDADE, R.B.E., SOARES, P.S.M. **Tecnologia de sistemas passivos para o tratamento de drenagem ácida de minas**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. 52p. (Série Gestão Ambiental, 30).Série Tecnologia Ambiental, nº. 30; 52p. 2004. CETEM/MCTI.
- UTRILLA, J.R., TOLEDO, B.I., GARCÍA, F., CASTILLA, C.M., Bioadsorption of Pb (II), Cd (II) and Cr (VI) on activated carbon from aqueous solutions. **Carbon**, Vol.41, pp.323-330, 2003.
- VAGHETTI, J.C.P., LIMA, E.C., ROYER, B., CUNHA, B.M., CARDOSO, N.F., BRASIL, J.L., DIAS, S.L.P. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 162, p. 270–280, 2009.
- VALDMAN, E., LEITE, S.G.F., Biosorption of Cd, Zn and Cu by *Sargassum sp.* waste biomass. **Bioprocess Engineering**, Vol.22, pp.171-173, 2000.
- VIJAYARAGHAVAN, K., TEOB, T.T., BALASUBRAMANIANC, R., JOSHI, U.M. Application of Sargassum biomass to remove heavy metal ions from synthetic multi-metal solutions and urban storm water runoff. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 164, p. 1019–1023, 2008.
- VIJAYARAGHAVAN, K., WINNIE, H. Y. I., BALASUBRAMANIANC, R. Biosorption characteristics of crab shell particles for the removal of manganese(II) and zinc(II) from aqueous solutions. **Desalination**, vol. 266, ed. 1-3, p. 195–200, 2010.

VOLESKY, B. **Sorption and Biosorption**. Canada: Montreal-St.Lambert: BV Sorbex. 1ed. 316p., ISBN 0-9732983-0-8. 2003.

VOLESKY, B., KRATOCHVIL, D. Advances in the biosorption of heavy metals. **Trends Biotechnology**, Vol.16, pp. 291-300, 1998.

VOLESKY, B., MURPHY, V., NAJA, G. Biosorption, Metals. **Encyclopedia of Industrial Biotechnology, Bioprocess, Bioseparation, and Cell Technology**, 2010.