ELENA KALININ TOSS

Estudo da biossorção de Cd^{2+} e Ni^{2+} por meio de consórcio bacteriano

**São Paulo
(2018)**

ELENA KALININ TOSS

Estudo da bioissorção de Cd^{2+} e Ni^{2+} por meio de consórcio bacteriano

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares
Tenório
Co-orientadora: Dra. Marcela dos Passos
Galluzzi Baltazar

**São Paulo
(2018)**

ELENA KALININ TOSS

Estudo da bio sorção de Cd^{2+} e Ni^{2+} por meio de consórcio bacteriano

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Área de Concentração: Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares
Tenório
Co-orientadora: Dra. Marcela dos Passos
Galluzzi Baltazar

São Paulo
(2018)

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Toss, Elena Kalinin

Estudo da bioabsorção de Cd^{2+} e Ni^{2+} por meio de consórcio bacteriano / E. K. Toss -- versão corr. -- São Paulo, 2018.
135 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Bioabsorção 2.Cádmio 3.Níquel 4.Consórcio bacteriano I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

TOSS, E.K. **Estudo da biossorção de Cd^{2+} e Ni^{2+} por meio de consórcio bacteriano**. São Paulo. 2018. 135 p. (Mestrado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

Dedico o presente estudo aos meus avós Valentine Kalinin,
Alexander Kalinin, e à minha mãe Eleonore Kalinin.
Vocês são minha vida, a melhor parte de mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório por ser meu orientador, pela paciência, atenção e por fazer parte da minha vida acadêmica, em um período tão importante como o mestrado.

À Dr^a. Marcela dos Passos Galluzzi Baltazar pelos ensinamentos transmitidos com sua experiência na área de biotecnologia e seus conselhos.

Ao apoio financeiro do CAPES PROEX nos processos 3300201 e pelo processo do Projeto Temático FAPESP 2012/51871-9.

À Prof^a. Dra. Denise Croce Romano Espinosa, pela atenção e paciência.

Meu agradecimento especial vai ao Gustavo Coelho Feijoo. Com você, meus dias se tornaram mais alegres, pois foi um companheiro que somava e completava. Você foi fundamental ao meu cotidiano. Apareceu de repente e mostrou a respeito de amizade, amor, cumplicidade e principalmente sobre o significado de caráter.

Ao Osmar Francisco Gomes; Jorge Luís Coleti; Tatiana Scarazzato; Solange Kazue Utimura; Viviane Tavares de Moraes; Ana Carolina Fadel Dalsin; Daniella Cardoso Buzzi; Mónica Maria Jiménez Correa; Victor Bridi Telles; Pedro Forastieri de Almeida Prado; Amilton Barbosa Botelho Junior; Mariana Alves de Carvalho; Flávia Paulucci Cianga Silvas; Felipe Santana; Letícia Cardoso; Louise Hase Gracioso; Elen Aquino Perpetuo; Nilson Roberto de Oliveira Roman; Rafaela Araújo; Luciano Marcos Maia Azevedo e Fátima Cristina de Oliveira pelo auxílio em laboratório; ou aos conhecimentos do âmbito da pesquisa ou com as atividades do mestrado.

Ao Hugo Hashimoto pela amizade, conselhos e apoios durante o mestrado.

À todas as pessoas e profissionais do CEPEMA Poli-USP; LAREX; e profissionais do Departamento de Engenharia Química por serem solícitos comigo.

Meu agradecimento eterno vai para a minha mãe, Eleonore Kalinin, e para os meus avós maternos, Valentina Kalinin e Alexander Kalinin. Vocês três são sem dúvida a minha base de fortalecimento, segurança, orgulho, amor, alegria. São os que mais torcem por minhas conquistas. Eu amo muito vocês, minha família.

Aos meus queridos tios maternos Alexander Kalinin e Eugênio Kalinin.

Ao meu pai, José Maria Toss, pelo auxílio, atenção e conselhos, e também às minhas irmãs por parte de pai, Denise Toss e Claudia Toss.

À Prof^a. Dr^a. Eleni Stark Rodrigues, que foi minha professora na graduação e que é uma amiga. Você me motiva muito. É o exemplo profissional que me inspira.

Obrigada a todos, vocês contribuíram para o meu desenvolvimento.

“Você tem que ter uma atitude positiva e
tirar o melhor da situação na qual se
encontra”.

Stephen Hawking

RESUMO

Um dos principais impactos causados pela indústria é a poluição hídrica por meio da eliminação de compostos metálicos em efluentes, gerando acúmulo destes na cadeia alimentar e causando efeitos toxicológicos na biota aquática e na saúde da população. O cádmio e o níquel são exemplos desses tipos de contaminantes, geralmente presentes na mineração de cobre e zinco. Novas tecnologias têm buscado reduzir a concentração destes metais em efluentes de uma forma mais sustentável. Entre elas, a adsorção utiliza adsorventes que apresentam em sua superfície sítios com cargas que podem ser ativadas, sendo capazes de reter íons em solução, como os cátions metálicos. Entre os bioadsorventes, micro-organismos como as bactérias podem apresentar características para recuperação dos metais, gerando assim o interesse por tecnologias sustentáveis que possam aproveitar rejeitos industriais. Essa técnica utiliza a interação entre os grupos funcionais presentes nos bioadsorventes com os íons metálicos. Para este estudo, parâmetros como pH, concentração de adsorventes e metais, tempo de contato e condições de tratamento de bioadsorventes foram avaliados por meio da utilização de consórcios bacterianos presentes no solo de uma região com histórico de contaminações industriais. Foi utilizado sistema em batelada por meio de erlenmeyers com soluções monoelementares de cádmio (II) e níquel (II). Com os resultados obtidos foi concluído que dentre os parâmetros mencionados, o que mais influenciou na bioadsorção foi o pH; a concentração de biomassa que apresentou maior captação metálica foi a de $0,1\text{g.L}^{-1}$; o adsorvente que apresentou a maior captação metálica de Cd^{2+} e Ni^{2+} foi a biomassa autoclavada, com captação metálica (q_e) em torno de 294 mg.g^{-1} para Cd^{2+} e 46 mg.g^{-1} para Ni^{2+} .

Palavras-Chave: Bioadsorção. Cádmio. Níquel. Consórcio bacteriano.

ABSTRACT

One of the main impacts caused by the industry is the water pollution by means of the elimination of metallic compounds in effluents, generating accumulation of these in the food chain and causing toxicological effects in the aquatic biota and the health of the population. Cadmium and nickel are examples of these types of contaminants, usually present in copper and zinc mining. New technologies have sought to reduce the concentration of these metals in effluents in a more sustainable way. Among them, the adsorption uses adsorbents that have on their surface sites with charges that can be activated, being able to retain ions in solution, such as metallic cations. Among biosorbents, microorganisms such as bacteria may have characteristics for metal recovery, thus generating interest in sustainable technologies that can take advantage of industrial waste. This technique uses the interaction between the functional groups present in the biosorbents with the metallic ions. For this study, parameters such as pH, concentration of adsorbents and metals, contact time and biosorbent treatment conditions were evaluated through the use of bacterial consortium present in the soil of a region with a history of industrial contamination. A batch system was used with erlenmeyers with monoelement solutions of cadmium (II) and nickel (II). With the results obtained it was concluded that among the mentioned parameters, what influenced biosorption most was the pH; the concentration of biomass that presented the greatest metallic uptake was that of 0.1g.L^{-1} ; the adsorbent that presented the highest Cd^{2+} and Ni^{2+} metal uptake was the autoclaved biomass, with metal uptake (q_e) of the values obtained in the Langmuir isotherms around 294 mg.g^{-1} for Cd^{2+} and 46 mg.g^{-1} for Ni^{2+} .

Keywords: Biosorption. Cadmium. Nickel. Bacterial consortium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo pirometalúrgico e hidrometalúrgico da mineração de zinco e cádmio.....	24
Figura 2 - Processo de Hidrometalurgia e Pirometalurgia de minérios de níquel.....	28
Figura 3 - Fluxo geral de resíduos de metais	31
Figura 4 - Esquemático do Processo de Adsorção	34
Figura 5 - Adsorção de contaminantes em carvão ativado	35
Figura 6 - Dependência e independência de atividade metabólica na remoção de contaminantes	37
Figura 7 - Processo geral da bioadsorção	41
Figura 8 - Bioadsorção por meio de sistema de batelada	42
Figura 9 - Bioadsorção por meio de sistema de leito fixo	44
Figura 10 – Estruturas bacterianas	45
Figura 11 - Mecanismos de bioadsorção.....	49
Figura 12 - Sorção e dessorção de metais em função do pH	50
Figura 13 - Isoterma esquemática comparando sorventes	53
Figura 14 - Fluxograma do processo.....	57
Figura 15 - Localização da coleta das amostras <i>in situ</i>	58
Figura 16 - Diagrama de Pourbaix para 100 mg.L ⁻¹ de cádmio.....	63
Figura 17 - Diagrama de 100 mg.L ⁻¹ de cádmio	64
Figura 18 - Diagrama de Pourbaix para 100 mg.L ⁻¹ de níquel.....	64
Figura 19 - Diagrama de 100 mg.L ⁻¹ de níquel.....	65
Figura 20 - Consórcio utilizado na bioadsorção de Cd ²⁺	69
Figura 21 - Distribuição granulométrica de diversos adsorventes utilizados nos ensaios de bioadsorção de Cd ²⁺	70
Figura 22 - Espectro comparativo do FTIR do consórcio liofilizado antes e após a bioadsorção de Cd ²⁺	71
Figura 23 - Espectro comparativo do FTIR do consórcio autoclavado antes e após a bioadsorção de Cd ²⁺	73
Figura 24 - Espectro comparativo do FTIR do carvão ativado antes e após a bioadsorção de Cd ²⁺	76
Figura 25 - Efeito do pH na captação metálica de Cd ²⁺ utilizando 0,5 g.L ⁻¹ de diversos adsorventes	79

Figura 26 - Efeito do pH na % Remoção de Cd^{2+} utilizando $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ diversos adsorventes.....	80
Figura 27 - Influência da concentração de adsorventes na q_e de Cd^{2+} em pH 7	83
Figura 28 - Influência da concentração de adsorventes na porcentagem de remoção de Cd^{2+} em pH 7	84
Figura 29 - Aspecto visual do consórcio referente ao Cd^{2+} . a) Consórcio liofilizado. b) Consórcio autoclavado.....	86
Figura 30 - Ensaio de bioissorção utilizando $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de biomassa e 100 g.L^{-1} de Cd^{2+} em pH 3, pH 5 e pH7. a) Biomassa liofilizada. b) Biomassa autoclavada.	87
Figura 31 - Bioissorção de Cd^{2+} com biomassa liofilizada ao modelo de Langmuir Linearizado.....	89
Figura 32 - Bioissorção de Cd^{2+} com biomassa liofilizada aplicada ao modelo de Freundlich Linearizado	90
Figura 33 - Comparação entre a isoterma obtida experimentalmente e as isotermas ajustadas para biomassa liofilizado e Cd^{2+}	91
Figura 34 - Bioissorção de Cd^{2+} com biomassa autoclavada aplicada ao modelo de Langmuir Linearizado.....	92
Figura 35 - Bioissorção de Cd^{2+} com biomassa autoclavada aplicada ao modelo de Freundlich Linearizado	92
Figura 36 - Comparação entre a isoterma obtida experimentalmente e as isotermas ajustadas de Langmuir e Freundlich para biomassa autoclavada e Cd^{2+}	93
Figura 37 - Bioissorção de Cd^{2+} com carvão ativado aplicado ao modelo de Langmuir Linearizado.....	94
Figura 38 - Bioissorção de Cd^{2+} com carvão ativado aplicado ao modelo de Freundlich Linearizado	95
Figura 39 - Comparação entre a isoterma obtida experimentalmente e as isotermas ajustadas de Langmuir e Freundlich para carvão ativado e Cd^{2+}	96
Figura 40 - Consórcio utilizado na bioissorção de Ni^{2+}	97
Figura 41 - Distribuição granulométrica de diversos adsorventes utilizados nos ensaios de bioissorção de Ni^{2+}	98
Figura 42 - Espectro comparativo do FTIR do consórcio liofilizado antes e após a bioissorção de Ni^{2+}	99
Figura 43 - Espectro comparativo do FTIR do consórcio autoclavado antes e após a bioissorção de Ni^{2+}	101

Figura 44 - Espectro comparativo do FTIR do carvão ativado antes e após a biossorção de Ni^{2+}	104
Figura 45 - Efeito do pH captação metálica de Ni^{2+} utilizando $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de diversos adsorventes.....	106
Figura 46 - Influência da concentração de adsorventes na q_e de Ni^{2+} em pH 6	108
Figura 47 - Aspecto visual do consórcio referente ao Ni^{2+} . a) Consórcio liofilizado. b) Consórcio autoclavado.....	110
Figura 48 - Ensaio de biossorção utilizando $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de biomassa e 100 g.L^{-1} de Ni^{2+} em pH 2, pH 4 e pH 6. a) Biomassa liofilizada. b) Biomassa autoclavada.	111
Figura 49 - Biossorção de Ni^{2+} com biomassa autoclavada aplicada ao modelo de Langmuir Linearizado	113
Figura 50 - Biossorção de Ni^{2+} com biomassa autoclavada aplicada ao modelo de Freundlich Linearizado	114
Figura 51 - Comparação entre a isoterma obtida experimentalmente e as isotermas ajustadas de Langmuir e Freundlich para biomassa autoclavada e Ni^{2+}	115
Figura 52 - Biossorção de Ni^{2+} com carvão ativado aplicado ao modelo de Langmuir Linearizado.....	116
Figura 53 - Biossorção de Ni^{2+} com carvão ativado aplicado ao modelo de Freundlich Linearizado.....	116
Figura 54 - Comparação entre a isoterma obtida experimentalmente e as isotermas ajustadas de Langmuir e Freundlich para o carvão ativado e Ni^{2+}	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção mundial de Cd em 2017	26
Tabela 2 - Produção mundial de Ni em 2016	29
Tabela 3 - Diferenças entre os processos de bioissorção e bioacumulação.....	39
Tabela 4 - Captações de Cd^{2+} e Ni^{2+} por meio do modelo de Langmuir utilizando bioissorventes	47
Tabela 5 - Grupos de ligação no processo de bioissorção	48
Tabela 6 - Passantes acumulados das amostras de diversos adsorventes	70
Tabela 7 - Possíveis grupos funcionais presentes no consórcio liofilizado referente a bioissorção de Cd^{2+} obtidos com o espectro de FTIR	72
Tabela 8 - Possíveis grupos funcionais presentes no consórcio autoclavado referente a bioissorção de Cd^{2+} obtidos com o espectro de FTIR.....	74
Tabela 9 - Possíveis grupos funcionais presentes no carvão ativado referente a bioissorção de Cd^{2+} obtidos com o espectro de FTIR.....	76
Tabela 10 - Efeito do pH na porcentagem de remoção de Cd^{2+} por meio de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de adsorventes.....	78
Tabela 11 - Efeito da concentração de adsorventes na captação metálica de Cd^{2+} em pH 7.....	82
Tabela 12 - Efeito da concentração de diferentes lodos ativados (consórcios) na captação de Cd^{2+} por modelo de Langmuir.....	84
Tabela 13 - Dados das constantes das isotermas e coeficiente de regressão linear para biomassa liofilizada e Cd^{2+}	90
Tabela 14 - Dados das constantes das isotermas e coeficiente de regressão linear para biomassa autoclavada e Cd^{2+}	93
Tabela 15 - Dados das constantes das isotermas e coeficiente de regressão linear para carvão ativado e Cd^{2+}	95
Tabela 16 - Passantes acumulados das amostras de diversos adsorventes	98
Tabela 17 - Possíveis grupos funcionais presentes no consórcio liofilizado referente a bioissorção de Ni^{2+} obtidos com o espectro de FTIR	100
Tabela 18 - Possíveis grupos funcionais presentes no consórcio liofilizado referente a bioissorção de Ni^{2+} obtidos com o espectro de FTIR.....	102
Tabela 19 - Efeito do pH na porcentagem de remoção de Ni^{2+} por meio de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de adsorventes.....	105

Tabela 20 - Efeito da concentração de adsorventes na captação metálica de Ni^{2+} em pH 6.....	107
Tabela 21 - Efeito da concentração de diferentes lodos ativados (consórcios) na captação de metais por modelo de Langmuir.....	109
Tabela 22 - Dados das constantes das isotermas e coeficiente de regressão linear para biomassa autoclavada e Ni^{2+}	114
Tabela 23 - Dados das constantes das isotermas e coeficiente de regressão linear para carvão ativado e Ni^{2+}	117

LISTA DE SIGLAS

CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CEPEMA – Poli USP	Centro de Pesquisa em Meio Ambiente Poli-USP
LB	<i>Luria-bertani</i>
ICP-OES	Emissão óptica com plasma
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho
q_e	Capacidade de captação metálica
% R	Porcentagem de remoção
$CdCl_2$	Cloreto de cádmio II
$NiCl_2$	Cloreto de níquel II

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	7
RESUMO	10
ABSTRACT.....	11
LISTA DE FIGURAS.....	12
LISTA DE TABELAS.....	15
SUMÁRIO.....	18
1 INTRODUÇÃO.....	19
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1 METAIS.....	21
2.1.1 Cádmio.....	22
2.1.2 Níquel.....	27
2.2 TECNOLOGIAS CONVENCIONAIS PARA A REMOÇÃO DE METAIS.....	30
2.2.1 Precipitação química.....	31
2.2.2 Tratamento eletroquímico.....	32
2.2.3 Técnicas com membranas.....	32
2.2.4 Troca iônica.....	32
2.2.5 Adsorção.....	33
2.3 BIOTECNOLOGIA APLICADA NA REMOÇÃO DE METAIS.....	36
2.3.1 Biossorção.....	40
2.3.2 Sistemas de biossorção	42
2.3.3 Uso de bactérias como biossorvente na remoção de cádmio e de níquel.....	44
2.3.4 Mecanismos de biossorção	49
2.3.5 Fatores que influenciam na biossorção	50
2.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	51
2.4.1 Isoterma de Langmuir.....	53
2.4.2 Isoterma de Freundlich.....	55
3 OBJETIVOS	56
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
4.1 COLETA DAS AMOSTRAS CONTENDO MICRO-ORGANISMOS BACTERIANOS.....	58
4.2 PREPARAÇÃO DA BIOMASSA.....	59

4.2.1 Soluções metálicas monoelementares	59
4.2.2 Crescimento de micro-organismos	59
4.2.3 Pré-tratamentos em biomassas	60
4.3 Caracterização das amostras	61
4.3.1 Consórcios bacterianos	61
4.3.2 Análise granulométrica	62
4.3.3 Análise em espectroscopia de infravermelho	62
4.4 ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO	62
4.4.1 Ensaios de bioissorção	62
4.4.2 Valores de pH	63
4.4.3 Concentração de adsorventes	65
4.4.4 Concentração de metal	66
4.5 Quantificação da concentração de metal	66
4.5.1 Preparo de amostras com o inóculo bacteriano	66
4.5.2 Análise da concentração de metal	66
4.5.3 Quantificação da capacidade de bioissorção	66
4.5.4 Isoterma de Langmuir	67
4.5.5 Isoterma de Freundlich	68
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES UTILIZADOS NA BIOSSORÇÃO DE ÍONS DE CÁDMIO	69
5.1.1 Consórcio bacteriano referente a bioissorção de Cd^{2+}	69
5.1.2 Ensaios granulométricos dos adsorventes utilizados na bioissorção de Cd^{2+} ...	69
5.1.2 Análise comparativa em espectroscopia de infravermelho do consórcio liofilizado antes e após a bioissorção de Cd^{2+}	71
5.1.3 Análise comparativa em espectroscopia de infravermelho do consórcio autoclavado antes e após a bioissorção de Cd^{2+}	73
5.1.4 Análise comparativa em espectroscopia de infravermelho do carvão ativado antes e após a bioissorção de Cd^{2+}	75
5.1.5 Análise comparativa em FTIR entre consórcios bacterianos referentes á bioissorção de Cd^{2+} e o carvão ativado	77
5.2 ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO por meio de solução SINTÉTICA MONOELEMENTAR DE ÍONS DE CÁDMIO (II)	78
5.2.1 Influência do pH	78
5.2.2 Influência da concentração de adsorventes	81
5.2.3 Influência do preparo da biomassa	85
5.2.4 Influência da concentração de Cd^{2+}	88

5.2.5 Isotermas de Langmuir e Freundlich referentes a bioissorção de Cd^{2+} por meio de biomassa apenas liofilizada.....	89
5.2.6 Isotermas de Langmuir e Freundlich referentes a bioissorção de Cd^{2+} por meio de biomassa autoclavada.....	91
5.2.7 Isotermas de Langmuir e Freundlich referentes a bioissorção de Cd^{2+} por meio de carvão ativado.....	94
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES UTILIZADOS NA BIOSSORÇÃO DE ÍONS DE NÍQUEL.....	96
5.1.6 Consórcio bacteriano referente a bioissorção de Ni^{2+}	96
5.1.7 Ensaios granulométricos dos adsorventes utilizados na bioissorção de Ni^{2+}	97
5.1.8 Análise comparativa em espectroscopia de infravermelho do consórcio liofilizado antes e após a bioissorção de Ni^{2+}	99
5.1.9 Análise comparativa em espectroscopia de infravermelho do consórcio autoclavado antes e após a bioissorção de Ni^{2+}	101
5.1.10 Análise comparativa em espectroscopia de infravermelho do carvão ativado antes e após a bioissorção de Ni^{2+}	103
5.1.11 Análise comparativa em FTIR entre consórcios bacterianos referentes à bioissorção de Ni^{2+} e o carvão ativado	104
5.4 ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO POR MEIO DE SOLUÇÃO MONOELEMENTAR DE ÍONS DE NÍQUEL (II).....	105
5.4.1 Influência do pH	105
5.4.2 Influência da concentração de adsorventes	106
5.4.3 Influência do preparo da biomassa	110
5.4.4 Influência da concentração de Ni^{2+}	111
5.4.5 Isotermas de Langmuir e Freundlich referentes a bioissorção de Ni^{2+} por meio de biomassa autoclavada.....	112
5.4.6 Isotermas de Langmuir e Freundlich referentes a bioissorção de Ni^{2+} por meio de carvão ativado	115
6. CONCLUSÃO.....	118
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

1 INTRODUÇÃO

A poluição do meio ambiente tornou-se um problema mundial devido à evolução industrial e o consequente aumento do volume de resíduos gerados das atividades industriais [1–4] como a mineração [5–7], metalurgia extrativa [5] e galvanoplastia [6,8]. Pode-se atribuir a denominação de Era da Remoção dos Metais, o momento que surgiu duzentos anos após a Revolução Industrial, caracterizado pela preocupação referente a presença de compostos de metais no solo, água ou ar [9]. O desenvolvimento das indústrias está relacionado ao comprometimento com a qualidade ambiental [10,11]. A poluição de águas superficiais é um dos problemas que afeta o meio ambiente [12].

Dentre os compostos que contribuem para a contaminação de efluentes estão os componentes orgânicos como solventes industriais [6], fenóis [13], pesticidas [6] e o excesso de fósforo e nitrogênio (causando a eutrofização) [13]. Mesmo assim, parte da deterioração da qualidade ambiental pode ocorrer com o descarte de efluentes que contém quantidades de íons metálicos potencialmente tóxicos [3], sendo assim uma das questões de preocupação pública [14]. Dessa forma, a recuperação e reciclagem de metais assume grande importância uma vez que a exploração mineral gera rejeitos que comprometem o meio ambiente caso descartado de forma indevida, demandando tratamento de acordo com regulações ambientais.

Além disso, há o interesse na recuperação de metais denominados “preciosos”, como por exemplo, ouro, prata e platina, por apresentarem disponibilidade limitada [15]. Ou seja, a recuperação dos metais não se deve apenas aos efeitos toxicológicos que podem apresentar à biota e saúde das pessoas [16].

Uma vez que existe a possibilidade de escassez de metais ao longo prazo, devido a exploração de seus depósitos minerais não serem renováveis [15] e o fato de existir a demanda dos metais primários, denominação dada aos minérios com uso pela primeira vez, que não foram reciclados [17], a recuperação desses metais se torna importante e interessante economicamente.

Segundo NORGATE; JAHANSHAH, 2010, as reservas de metais poderiam aumentar caso novas tecnologias de processamento fossem desenvolvidas [17]. Neste contexto, a bioextração é uma técnica que pode ser utilizada para recuperar

íons de metais por meio de interações de mecanismos passivos destes com a biomassa [3], que pode ser formada por micro-organismos, por exemplo [18].

Assim, a justificativa do presente trabalho é a contribuição para a aplicação de um processo viável para remoção de metais dos efluentes, permitindo também a melhoria da compreensão dos principais parâmetros que ocorrem no tratamento destes.

Para análise da contribuição da técnica, são fundamentais os estudos das interações entre os micro-organismos, bem como condições de pré-tratamento (ou seja, tratamentos que ocorrem na biomassa antes do processo de bioabsorção, podendo gerar maior eficiência de remoção dos contaminantes). Dessa maneira, a contribuição do presente estudo incluiu a avaliação de:

- Interações entre os adsorventes (denominação dada aos materiais que removem o contaminante) com a solução aquosa;
- Condições de pré-tratamento como liofilização, autoclavagem e secagem;
- Parâmetros como a concentração de biomassa, de metais e o pH do meio;

O local escolhido para obtenção dos micro-organismos para formação da biomassa está incluído numa cidade que já foi considerada a mais poluída do mundo [19]. Dessa maneira, a utilização do solo dessa região no estudo objetivou o reaproveitamento de solos ou rejeitos para crescimento de micro-organismos bioabsorventes capazes de remover e recuperar metais presentes em efluentes da mineração e metalurgia.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 METAIS

Os metais aparecem na denominação de principais épocas da história como idade do Bronze e idade do Ferro, além de terem contribuído em desenvolvimentos tecnológicos e econômicos [20]. Atualmente 20 elementos químicos, de aproximadamente 1.550 espécies minerais, são encontrados em estado nativo, enquanto o restante é associado a mais de um elemento [21], como por exemplo, minerais de óxidos ou sulfetos [17].

A presença de íons metálicos em efluentes não está relacionada apenas em decorrência de fontes naturais (rochas e minerais metálicos), mas também a fontes antropogênicas [22] como: resíduos industriais e agrícolas [12]; o uso de fertilizantes e pesticidas [22]; descarte de metais oriundos de indústrias de tintas à base d'água [23]; baterias [24]; metalurgia, com atividades de fundição [22]; mineração, a qual pode gerar a drenagem ácida de minas [25] por meio da lixiviação de minerais sulfetados [21].

Para que a extração de metais ocorra, pode-se utilizar a rota pirometalúrgica, que envolve etapas de concentração, fundição e refino do minério ou a rota hidrometalúrgica, que utiliza principalmente a lixiviação, normalmente com temperaturas inferiores em relação aos processos pirometalúrgicos [17]. No entanto, a concentração desses componentes metálicos, principalmente os das minerações, é ampliada por meio do acúmulo destes em plantas e animais na cadeia alimentar [21,26], e assim podem causar problemas gastrointestinais e neurológicos em pessoas [3].

Dentre os metais, o cádmio, chumbo e o mercúrio são conhecidos por “Trio Tóxicos”, devido à sua relação com envenenamentos e riscos à saúde humana, sem nenhuma função biológica conhecida [3,27,28]. Além disso, existem outros metais que embora essenciais em algumas doses, tornam-se prejudiciais se excederem concentrações limites [29], como por exemplo, o níquel que é benéfico na ativação de enzimas, no entanto, ao estar acima dos limites permissíveis pode causar danos à saúde [30,31].

Os metais podem ser classificados como metais primários e metais secundários, sendo o primeiro grupo referente aos metais retirados de minérios

recém-extraídos em uso pela primeira vez, e o segundo grupo referente aos metais reciclados [17]. Ou seja, existem compostos de metais que são produzidos diretamente pela indústria, e outros compostos de metais que são as impurezas dos metais primários [9]. Um exemplo de contaminante primário é o níquel, que pode conter cobre ou cobalto [32]. Já o cádmio, pode ser considerado um contaminante secundário, pois está presente na exploração de zinco [9] ou de chumbo [33].

Regulamentos ambientais para o descarte de efluentes contendo metais foram o resultado da preocupação quanto aos efeitos que estes podem gerar [34,35]. O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabelece valores máximos de metais nos corpos d'água por meio da Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005, além da classificação dos corpos d'água e estabelecimento de condições e padrões de lançamento e tratamento de efluentes.

De acordo com a Resolução CONAMA nº 357, águas doces se referem a salinidade igual ou inferior a 0,5 %, e dentre alguns dos fatores que a classe 1 desse tipo de efluente inclui, estão águas com destino ao abastecimento para consumo humano após o tratamento; à proteção de comunidades aquáticas e recreação de contato primário. Dessa maneira, a concentração dos parâmetros inorgânicos presentes em efluente de águas doces de classe 1 devem respeitar os padrões de qualidade de água, sendo que o valor máximo para cádmio total é de 0,001 mg/L e para o níquel 0,025 mg/L [36].

2.1.1 Cádmio

2.1.1.1 Exposição e efeitos na saúde

Dentre as exposições e efeitos nos seres humanos, o cádmio é um elemento que não apresenta função biológica [37]. No ambiente o cádmio é um elemento não biodegradável, sendo tóxico quando bioacumulado em plantas e animais [38].

No corpo humano, esse metal compromete os rins, com excreção de proteínas na urina [37]; prejudica os pulmões [39], uma vez que o cádmio é um carcinógeno quando inalado [37], e também causa dano esquelético [39], como a osteoporose [37]. Alguns casos de contaminação por esse metal incluíram a contaminação em países como Japão, China e Brasil.

Dentre os relatos, está a epidemia da doença de *itai-itai* que ocorreu no Japão, na década de 1940, após a Segunda Guerra Mundial [37]. É uma doença

óssea, com fraturas relacionadas à exposição ao cádmio [33], pela ingestão de arroz contaminado [40]. No Japão, a causa da contaminação pela doença ocorreu com o descarte de efluente de uma mina de zinco no rio Jinzu, região muito utilizada para cultivo de arroz [40,41].

Outro relato de contaminação por cádmio ocorreu na China, em Dayu, na década de 1960, devido as águas residuais de minas de minério de tungstênio, que foram fonte de poluição por cádmio [42]. ZHANG et al., 2014 explica que pesquisas informaram que os residentes das áreas de Dayu foram expostos ao cádmio por aproximadamente 45 anos, sendo a causa da exposição a ingestão de arroz contaminado [43].

HU; CHENG; TAO, 2016 relatou que a contaminação de arroz por cádmio no sul da China, relacionado ao processamento e mineração de metais não ferrosos, e que a maioria dos depósitos metálicos estão localizados em regiões com produção de arroz [44].

Dentre os relatos de contaminação por cádmio no Brasil, Mirlean & Roisenberg, 2006, abordou a poluição desse metal na Lagoa dos Patos em Rio Grande do Sul, relacionado à indústria de fertilizantes [45]. Já o estudo de Machado et al., 2016, detectou alguns metais como alumínio, cádmio, cobre, manganês e zinco acima dos limites permitidos no Rio Pardo em São Paulo, podendo ser provenientes de mineração ou do uso de fertilizantes na agricultura [46].

2.1.1.2 Aplicações do cádmio

As aplicações do cádmio englobam a participação na produção de pigmentos [37]; para polímeros [47]; baterias de Ni-Cd [48]; galvanoplastia [49], células solares [48]; revestimentos em ferro e aço [37]; revestimentos anticorrosivos [48]; elemento para ligas de chumbo, cobre e latão [37]; fertilizantes [49] e 0,5 µg à 2 µg de cádmio também podem estar presentes em cigarros [5].

2.1.1.3 Produção

A produção de cádmio está associada ao fato desse metal ser um subproduto da mineração e fundição de zinco, chumbo e cobre [50]. O cádmio apresenta concentração na faixa próxima à 0,5 ppm desse metal na crosta terrestre [5], com teor médio desse metal em minérios de zinco é de 0,03 % [48], sendo o cádmio encontrado principalmente em esferaleritas (ZnS) [50].

O processamento do zinco e consequentemente do cádmio começa em minas subterrâneas, com a trituração, pulverização, transporte para beneficiamento, englobando moagem e flotação para separação dos sulfetos de zinco, chumbo e cobre, com geração de concentrado que segue para processamento metalúrgico [50]. O zinco pode ser processado por tratamento hidrometalúrgico, ou pirometalúrgico, conforme Figura 1 (Adaptado de FTHENAKIS, 2004 [50]).

Figura 1 - Processo pirometalúrgico e hidrometalúrgico da mineração de zinco e cádmio (Adaptado de FTHENAKIS, 2004 [50])

No processo metalúrgico mostrado na Figura 1 (Adaptado de FTHENAKIS, 2004 [50]), a etapa de aquecimento representa a queima oxidativa do concentrado,

liberando dióxido de enxofre (SO_2). Assim, ocorre a conversão do cádmio em óxidos [50], transportando o dióxido de enxofre para produção de ácido sulfúrico a ser utilizado na lixiviação. Nessa etapa o zinco e demais metais são dissolvidos gerando uma solução de sulfato de zinco e metais solúveis [50].

Continuando o processo hidrometalúrgico, o ferro precipitado é filtrado, e o lixiviado segue para purificação onde são removidos o ferro e compostos de metais como o cádmio, cobalto, níquel e cobre [50]. Após esta etapa a solução de sulfato de zinco contendo cádmio e demais metais segue para eletrólise. Posteriormente formam-se briquetes de cádmio, a fusão, e finalmente a refinação do cádmio até aproximadamente 99,95 % de pureza [50].

A recuperação do zinco metálico ocorre por eletrodeposição em cátodos de alumínio, sendo que posteriormente o zinco é retirado e levado para fornos de indução para fusão, fundição e liga [50].

As etapas do processo pirometalúrgico constam da queima de zinco, que emite quantidades de dióxido de enxofre, podendo ser recuperado em plantas de produção de ácido sulfúrico [50]. Os particulados gerados são os materiais que envolvem a base da planta de produção de cádmio e passam por precipitadores eletrostáticos [50]. As etapas finais envolvem a separação do cádmio e zinco ocorre por destilação.

FTHENAKIS, 2004, afirma ser limitada a informação na literatura a respeito da quantidade de cádmio em rejeitos, no entanto, comenta a respeito de uma mina de zinco e chumbo, da Groelândia, que apresentou 57 mg.L^{-1} de cádmio em 1978, e 14 mg.L^{-1} em 1.985 [50].

Com relação ao preço, em outubro de 2017, o preço do cádmio foi em torno de US\$ 2,00 por quilograma, sendo que parte do cádmio secundário é recuperado de reciclagem de baterias de Ni-Cd [48].

Os principais produtores globais no ano de 2017 podem ser observados conforme Tabela 1 (U.S. Geological Survey, 2018) [48].

Tabela 1 - Produção mundial de Cd em 2017 (Adaptado de U.S. Geological Survey, 2018 [48])

<i>País</i>	<i>(toneladas de cádmio)</i>
<i>China</i>	8.200
<i>Coréia do Sul</i>	3.600
<i>Japão</i>	2.200
<i>Canadá</i>	1.700
<i>Cazaquistão</i>	1.500
<i>Rússia</i>	1.300
<i>México</i>	1.100
<i>Peru</i>	780
<i>Países Baixos</i>	630
<i>Estados Unidos</i>	-
<i>Outros países</i>	2.400
<i>Total no mundo</i>	23.410

Conforme apresenta a Tabela 1 (Adaptado de U.S. Geological Survey, 2018 [48]), é possível observar os os principais produtores globais de cádmio no ano de 2.017 foram a China, Coréia do Sul e o Japão, e o total da produção mundial desse metal foi de aproximadamente 23.410 toneladas de cádmio, excluindo a produção dos Estados Unidos.

2.1.1.4 Mecanismos de contaminação ambiental

Os mecanismos de contaminação ambiental de cádmio no solo e em sistemas aquáticos podem ser diversas, incluindo as naturais e as antropogênicas. As naturais incluem a mobilização natural do metal; atividades vulcânicas e erosão de rochas, enquanto as antropogênicas envolvem extração; descarte indevido de metais; aterros e rejeitos de pilhas; resíduos da combustão de carvão; fundição; e baterias de níquel-cádmio (NiCd) [37].

Um exemplo de contaminação por galvanoplastia, está uma fábrica de galvanização localizada em Nanjing, no leste da China, em que o cádmio foi encontrado numa concentração de 87,6 mg/kg [51].

Em solos agrícolas, os principais contribuintes para a presença do cádmio são o uso de fertilizantes de fosfatos, ocorrendo acúmulo do metal em plantas, solo e produtos alimentares [37].

Amostras de água, de drenagem ácida de mina, coletadas perto da mina de Clewer, na Província de Mpumalanga, localizada na África do Sul, apresentaram

íons metálicos em sua composição, incluindo o cádmio com concentração de 0,45 mg/L [52].

Em algumas áreas do Japão, com contaminação de cádmio, foram encontrados níveis que variam de 1 mg/kg à 69 mg/kg na superfície de arrozais, sendo que em áreas não poluídas a concentração de cádmio é inferior à 1 mg/kg [33].

Amostras de águas residuais dos canais de efluentes de três estações de tratamento de esgoto da Índia também apresentaram o cádmio em sua composição, estando na concentração de $3,28 \text{ mg.L}^{-1} \pm 0,09 \text{ mg.L}^{-1}$ na estação localizada em Bhagwanpur, $2,96 \text{ mg.L}^{-1} \pm 0,94 \text{ mg.L}^{-1}$ na localizada em Dinapur e de $1,78 \text{ mg.L}^{-1} \pm 0,32 \text{ mg.L}^{-1}$ na estação localizada em Diesel Locomotive Works [53].

2.1.2 Níquel

2.1.2.1 Exposição e efeitos à saúde

O níquel (Ni) não é um elemento essencial aos seres humanos. A exposição acima das concentrações permissíveis desse metal pode gerar dermatite de contato [54]; inibição de atividade enzimática [31]; problemas renais [30]; cardiovasculares [54]; pulmonares [30]; gastrointestinais [31] e câncer [54].

2.1.2.2 Produção e uso

O níquel (Ni) representa aproximadamente 3 % da composição da Terra [31], podendo ser encontrado em depósitos de minérios sulfetados e lateríticos. Os sulfetados representam em torno de 30% dos recursos mundiais e os lateríticos 70 % [17]. No entanto, o processamento de minérios lateríticos por pirometalurgia representa em torno de 35 %, enquanto a hidrometalurgia aproximadamente 65 % [17].

Os minérios sulfetados, que representam aproximadamente 53 % da produção total de níquel, são processados principalmente por pirometalurgia, enquanto minérios lateríticos, que representam em torno de 47 % produção mundial de níquel, contém processamento de pirometalurgia de aproximadamente 16 % e hidrometalurgia em torno de 31% [32].

A fundição direta de minérios de níquel laterítico é aplicada na produção de ferro-níquel, mas não comercialmente na produção de cobre ou níquel metálico [17].

Os minérios de níquel podem conter cobalto, cobre e prata [32]. O processamento convencional de minérios de cobre e sulfato de níquel por pirometalurgia e hidrometalurgia é esquematizado conforme Figura 2 (Adaptado de NORGATE; JAHANSHAH, 2010 [17]).

Figura 2 - Processo de Hidrometalurgia e Pirometalurgia de minérios de níquel
(Adaptado de NORGATE; JAHANSHAH, 2010 [17])

Conforme a Figura 2 (Adaptado de NORGATE; JAHANSHAH, 2010 [17]), é possível observar que a rota pirometalúrgica abrange a moagem do minério, em seguida ocorre o processamento de minerais por meio de flotação para produção de concentrado, e posterior produção de *blister* de cobre ou níquel [17].

A rota hidrometalúrgica, principalmente para processamento das frações oxidadas de minério, engloba a lixiviação pressurizada ou no local (*in situ*), sendo a que lixiviação pressurizada utiliza autoclaves a 250 °C, para melhorar o rendimento referente consumo de ácido sulfúrico, enquanto na lixiviação *in situ*, o minério moído é acomodado em pilhas com a inserção de ácido sulfúrico, permeando o minério e dissolvendo metais, para em seguida ser aplicada a extração por solvente, separando

o cobre e o níquel e realizada a eletrodeposição para obtenção dos metais em grau de pureza comercial [17].

As principais aplicações do níquel abrangem a produção de aço inoxidável [47]; eletrônicos [55]; ligas de níquel [56]; baterias [55]; e revestimentos resistentes à oxidação e à corrosão [57].

Em outubro de 2016, o preço do níquel esteve US\$ 10.262 por tonelada [58]. Por meio da Tabela 2 (Adaptado de U.S. Geological Survey, 2018 [58]), é possível observar os principais produtores globais de níquel no ano de 2017.

Tabela 2 - Produção mundial de Ni em 2016 (Adaptado de U.S. Geological Survey, 2017)

<i>País</i>	<i>Toneladas</i>
<i>Indonésia</i>	400.000
<i>Filipinas</i>	230.000
<i>Canadá</i>	210.000
<i>Nova Caledônia</i>	210.000
<i>Austrália</i>	190.000
<i>Rússia</i>	180.000
<i>Brasil</i>	140.000
<i>China</i>	98.000
<i>Guatemala</i>	68.000
<i>Cuba</i>	51.000
<i>África do Sul</i>	49.000
<i>Colômbia</i>	49.000
<i>Madagascar</i>	45.000
<i>Estados Unidos</i>	23.000
<i>Outros Países</i>	150.000
<i>Total no mundo</i>	2.093.000

De acordo com a Tabela 2 (Adaptado de U.S. Geological Survey, 2018 [58]), foi observado que os maiores produtores globais de níquel no ano de 2017 foram Indonésia, Filipinas, Canadá e Nova Caledônia.

Além disso, a produção mundial de níquel foi de aproximadamente 2.093.000 toneladas, com o Brasil apresentando produção aproximada de 142.000 toneladas.

2.1.2.3 Mecanismos de contaminação ambiental

Os mecanismos de contaminação ambiental de níquel englobam fontes naturais como emissões atmosféricas por erupções vulcânicas [59], e também

antropogênicas, como o processamento de minérios de níquel [59], descarte de resíduos contendo esse metal [54]; e a combustão de combustíveis fósseis [59]

Na China, o níquel presente na composição de amostras de solo próximas a uma fábrica de galvanização localizada em Nanjing, apresentou concentração desse metal sendo de 16,7 mg/kg [51], além disso, na Tailândia, amostras de águas residuais de uma fábrica de galvanoplastia, localizada na província de Samutprakarn, com concentração de níquel de 145 mg.L⁻¹ [60].

Esse metal também está dentre os íons metálicos presentes na composição de amostras de água localizadas na África do Sul, com as amostras coletas próximo a mina em Orkney, na Província do Noroeste, com concentração aproximada desse metal de 1,52 mg/L, e também em torno da mina Clewer, localizada na Província da África do Sul, com concentração de níquel de aproximadamente 13,06 mg/L [52].

O níquel presente na composição de amostras de águas residuais dos canais de efluentes de três estações de tratamento de esgoto da Índia apresentou concentrações de 0,67 mg.L⁻¹ ± 0,09 mg.L⁻¹ na estação localizada em Bhagwanpur, 0,89 mg.L⁻¹ ± 0,94 mg.L⁻¹ na localizada em Dinapur, e de 0,48 mg.L⁻¹ ± 0,32 mg.L⁻¹ na estação localizada em Diesel Locomotive Works [53].

2.2 TECNOLOGIAS CONVENCIONAIS PARA A REMOÇÃO DE METAIS

As tecnologias convencionais utilizadas na remoção de metais de efluentes envolvem técnicas que necessitam avaliar fatores como o custo-benefício e a simplicidade no tratamento do efluente. A contaminação de efluentes por íons metálicos pode ocorrer de diversas maneiras. A Figura 3 (Adaptado de NATIONS, 2010 [37]), apresenta de maneira geral, algumas gerações de resíduos, e as possibilidades de tratamento final.

Figura 3 - Fluxo geral de resíduos de metais (Adaptado de NATIONS, 2010 [37])

Conforme a Figura 3 (Adaptado de NATIONS, 2010 [37]), na coleta e reciclagem de resíduos é possível citar o exemplo da reciclagem de baterias de Ni-Cd [37]. Os aterros podem gerar a preocupação da possibilidade de liberação de cádmio ou outros metais ao meio ambiente [37]. Em geral, o destino final é o aterro ou incineração, no entanto, aterros podem contaminar águas subterrâneas [6].

Técnicas convencionais como por exemplo, precipitação química [4,18,30,61–64], tecnologias de membrana [4,18,30,64], tratamento eletroquímico [18,30,64] e a extração por solvente [30,61,62], são usadas no tratamento das águas contaminadas por esses elementos.

2.2.1 Precipitação química

A precipitação química de íons de metais é uma das técnicas convencionais e geralmente ocorre em valores de pH próximos à 11, com a formação de hidróxidos insolúveis, por meio da utilização de agentes precipitantes como por exemplo, o hidróxido de cálcio [65].

As vantagens da precipitação química incluem concentrações de metais superiores à 1.000 mg.L^{-1} e a simplicidade do processo [65]. No entanto, geralmente a precipitação química é ineficiente para 1 mg.g^{-1} à 100 mg.g^{-1} de concentrações de metais [66] e, além disso, produz lama, gerando assim a necessidade de tratá-la antes do descarte, aumentando assim o custo envolvido no processo [67].

2.2.2 Tratamento eletroquímico

O tratamento eletroquímico é eficaz para tratar diversos efluentes com poluentes orgânicos [68], podendo envolver técnicas como a eletrólise [69]; eletrodeposição [70]; eletrocoagulação [70]; eletroflotação [70] e eletrooxidação [70].

A eletrólise, por exemplo, apresenta vantagens como a deposição de espécies metálicas [69]. No entanto, o tratamento eletroquímico depende de fatores como a condutividade do efluente, sendo que a adição de produtos químicos se torna necessária para efluentes com baixa condutividade, podendo encarecer o custo envolvido e gerar poluentes secundários [68].

2.2.3 Técnicas com membranas

Dentre as técnicas com membranas, está a osmose reversa, que pode tratar poluentes orgânicos e inorgânicos, por meio de membranas semipermeáveis com alta pressão (15 bar a 50 bar), ao qual separa o solvente que passa, rejeitando o soluto, partículas superiores a aproximadamente 50 daltons e íons monovalentes, ocorrendo assim o tratamento da água [47].

Outra vantagem está no fato dessa técnica geralmente ser eficaz para concentrações de metais que estejam na faixa de 21 mg.L^{-1} à 200 mg.L^{-1} e apresentar pH com valores da faixa de 3 à 11 [65]. No entanto, a osmose reversa acarreta na geração de um fluxo com resíduos concentrados [47]. Assim, ocorre a necessidade de um tratamento posterior.

A eletrodialise é uma técnica que utiliza membranas de troca iônica e aplicação de eletricidade [56], separando assim os íons metálicos presentes nos efluentes. Devido a eletrodialise ser um processo com membrana, necessita de manutenção periódica, com limitação de concentrações de metais superiores 1.000 mg.L^{-1} e sendo mais eficaz para concentrações inferiores a 20 mg.L^{-1} [65].

2.2.4 Troca iônica

A troca iônica na remoção de metais é datada desde 1940 [71]. Pode ocorrer por meio da utilização de resinas [47,72], e assim corre a transição de íons (positivos ou negativos), presentes entre o efluente e os de carga oposta da resina [73].

As resinas podem ser classificadas como aniônicas, catiônicas ou também catiônicas e ao mesmo tempo aniônicas [74] e materiais como copolímeros de estireno-divinilbenzeno podem ser utilizados na técnica de troca iônica [73].

Conforme equação (1) é possível observar a representação de resinas catiônicas [74].

Em que:

X é a unidade estrutural de troca iônica

A equação 1 esquematizou o processo em que cátions de cálcio são substituídos por cátions de sódio [74]. Desta maneira, ocorre a remoção de cálcio da solução aquosa.

Resinas aniônicas geralmente são empregas para a remoção de nitratos, e de acordo com a equação (2), também é possível observar a representação de resinas aniônicas, em que o sódio substituiu o cálcio que estava representado pela equação (1) [74].

Sendo:

X a unidade estrutural de troca iônica

Reações iônicas são reversíveis [75]. No entanto, dentre as desvantagens da troca iônica, está o custo envolvido para remover metais de efluentes com baixas concentrações não sendo utilizada por esse motivo em larga escala [66]. Baixas concentrações podem ser relacionadas a concentrações inferiores a 100 mg.L^{-1} . O custo operacional envolvido na técnica inclui a utilização de resinas [76] e produtos químicos para a regeneração destas [5].

2.2.5 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa, sendo fase líquida e a outra sólida um dos tipos de interface da técnica [77]. Além disso, pode apresentar processos como a fisissorção e quimissorção.

A fisissorção ocorre por meio de forças de van der Waals [77] e apresenta entalpia na faixa de 0,5 kcal/mol a 5 kcal/mol [78]. Desta maneira, a fisissorção é reversível [77], enquanto a quimissorção, apresenta entalpia em torno de 10 kcal/mol a 100 kcal/mol [78], apresenta processo irreversível [78] e ocorre em monocamada [77].

Ou seja, as forças de ligação da quimissorção são mais intensas se comparada à da fisissorção. Na quimissorção também ocorre a formação de nova estrutura eletrônica devido a superposição de nuvens eletrônicas [78]. O processo de adsorção é esquematizado na Figura 4 (Adaptado de LATA; SAMADDER, 2016 [79]).

Figura 4 - Esquemático do Processo de Adsorção (Adaptado de LATA; SAMADDER, 2016 [79])

Conforme observado na Figura 4 (Adaptado de LATA; SAMADDER, 2016 [79]), é possível verificar que a adsorção ocorre devido à presença de poros disponíveis (ativos). O carvão ativado, um dos adsorventes utilizados na adsorção [80], pode apresentar, por exemplo, o enxofre, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio ligados quimicamente à sua estrutura. Por meio dos grupos funcionais e tratamentos químicos [81], a captação de contaminantes pode ser aumentada.

A adsorção com o carvão ativado tem sido estudado desde o século XIX [71], e o uso desse adsorvente nessa técnica apresenta diversas aplicações, entre as quais está a filtração de contaminantes do ar ou da água [82], incluindo assim a

remoção de compostos orgânicos [47,83]; remoção de odor [47,83]; de sabor [47] e de pesticidas [47]. Esse adsorvente é derivado de materiais que contêm carbono, como madeira ou carvão, e apresenta área superficial interna ativada por combustão [84].

A superfície do carvão ativado pode variar de $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à $1.500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [85,86], apresentando grupos funcionais entre os quais estão a carboxila [85,87]; fenóis [85,87]; quinonas [87]; carbonina [85] além de geralmente também apresentar o enxofre, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio na superfície dos poros, sendo todos esses fatores os responsáveis pela capacidade de sorção de orgânicos [87].

Cada tipo de carvão apresenta uma característica com o contaminante, e para a escolha do carvão a ser usado, considera-se o custo benefício e a quantidade de adsorvente envolvidos no processo [47].

Dentre os tipos comerciais de carvão ativado, está o em pó e o granular. O uso do carvão em pó se destina à aplicações em águas superficiais antes de ser removido com o lodo em outros processos [47]. Já o carvão granular, além de ser utilizado em um ou mais colunas de leitos fixos ou tanques [47], muitas vezes também é empregado entre as etapas de processo dos filtros de gravidade rápida e a desinfecção final [47,88]. O carvão granular pode ser esquematizado conforme Figura 5 (Adaptado de EPA, 2012 [82]).

Figura 5 - Adsorção de contaminantes em carvão ativado (Adaptado de EPA, 2012 [82])

Por meio da Figura 5 (Adaptado de EPA, 2012 [82]), foi possível observar que conforme o contaminante passa pelo carvão ativado, ocorre retenção deste nas

superfícies dos poros internos e externos do carvão, limpando assim o fluxo que sai [82].

Carvões ativados podem apresentar diferentes adsorções, uma vez que existem vários métodos de produção desse adsorvente [71]. No estudo de ASUQUO et al., 2017 [80], foi realizada a análise de espectroscopia de raios X por dispersão em energia no carvão ativado comercial, que apresentou 89% de carbono e 10 % de oxigênio [80].

Um dos motivos para o carvão ativado ser empregado na remoção de metais se deve à sua capacidade de adsorção, e à resistência à abrasão [89]. Além disso, o tratamento alcalino pode adsorver mais espécies de cargas negativas [87].

Dentre as informações que auxiliam na seleção do reator a ser utilizado no processo, está a resistência ao desgaste do adsorvente [80], sendo que a vida útil do carvão depende por exemplo, do tempo de contato deste com o efluente [47].

No entanto, o carvão ativado comercial apresenta limitações devido ao custo associado com a qualidade do adsorvente [80,89], sendo considerado elevado [4,90–92], principalmente na remoção de metais com baixas concentrações [66], como por exemplo abaixo de concentrações metálicas de 100 mg.L^{-1} . Além disso, a disposição do adsorvente após o uso é outra limitação da técnica [91].

2.3 BIOTECNOLOGIA APLICADA NA REMOÇÃO DE METAIS

A biotecnologia aplicada ao tratamento de ambientes, é uma das tecnologias que objetiva processos mais sustentáveis, ou seja, com menos geração de resíduos e mais alternativas de reutilização de materiais considerados econômicos. A aplicação da biotecnologia evoluiu na área da pesquisa e na área industrial [93].

Na mineração, é crescente a demanda de investimento em pesquisa, que permita o desenvolvimento de processos menos agressivos ambientalmente [21], utilizando por exemplo, a adsorção.

O carvão ativado um dos adsorventes mais difundidos na adsorção [90], no entanto, pesquisas com alternativas de materiais menos dispendiosos na remoção de metais vem sendo realizadas [39] por meio da utilização de outros materiais, entre os quais estão os materiais de origem biológica (denominados de bioadsorventes), que também descontaminam efluentes [23], e que tem mostrado eficácia na remoção de contaminantes de metais [18].

Assim, os íons metálicos como, por exemplo, Mn, Cd, Cr, Ni, Cu e Zn, podem ser removidos de águas residuais de indústrias por meio de bioissorventes [3] como biomassas no estado nativo, ou após um processamento [26]. No entanto, a regeneração dos bioissorventes ainda é um dos problemas para determinadas aplicações [39].

No estudo de KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1995 [4], foi apresentada uma comparação aproximada dos custos de biomassa para o propósito da bioissorção e do carvão ativado, sendo respectivamente apresentada em torno de \$ 1-5 por kg de bioissorvente, e \$ 2,0-5,5 por kg de carvão ativado [4].

A remoção de metais pode ocorrer por bioacumulação ou bioissorção. A Figura 6 (Adaptada de NANCHARAI AH; MOHAN; LENS, 2016; NANCHASETHURAJAN; VAN HULLEBUSCH; NANCHARAI AH, 2018 [94,95]) apresenta a esquematização desses processos ao utilizar micro-organismo.

Figura 6 – Dependência e independência de atividade metabólica na remoção de contaminantes (Adaptado de NANCHARAI AH; MOHAN; LENS, 2016; NANCHASETHURAJAN; VAN HULLEBUSCH; NANCHARAI AH, 2018 [94,95])

Por meio da Figura 6 (Adaptado de NANCHARAI AH; MOHAN; LENS, 2016; NANCHASETHURAJAN; VAN HULLEBUSCH; NANCHARAI AH, 2018 [94,95]) foi possível observar que o mecanismo dependente do metabolismo celular ocorre por meio da técnica de bioacumulação [9], retendo assim os poluentes no interior da célula [3], enquanto o mecanismo que independe do metabolismo ocorre por meio da técnica de bioissorção [9], em que os poluentes são ligados à superfície da parede celular [3].

Um exemplo de biomassa que pode ser dependente do metabolismo é a que passa pelo processo de liofilização. A liofilização desidrata o produto e mantém a conservação, por meio do congelamento por sublimação, a pressões inferiores à 5 mmHg, minimizando reações de degradação comuns nos processos de secagem [96].

Ou seja, parte do volume dessa biomassa pode estar morta, mas o restante ainda apresenta a possibilidade de reagir à algum estímulo apresentando crescimento, por exemplo, se submetido a algum meio de cultura.

No entanto, se a biomassa liofilizada for submetida apenas à água, por exemplo, ela não apresentará fontes de energia para o seu crescimento, e desta maneira, não apresentará reações a tentativas de estímulos, sendo independente do metabolismo celular.

A biomassa morta não apresenta crescimento celular, ou seja, como é composta por células mortas não ocorre atividade metabólica [97]. Para que a biomassa seja morta, além da possibilidade de liofilização, também é realizada a autoclavagem. A autoclavagem ocorre em vapor saturado à 1 atm, e temperatura de 121 °C, durante um período de 15 à 20 min [96].

Desta maneira, ocorre maior exposição de grupos funcionais após a biomassa ser autoclavada [98]. A biomassa independente da atividade metabólica [97] também pode apresentar maior captação metálica se comparada à biomassa que apresenta dependência do metabolismo [98]. A diferença entre o processo de biossorção e o processo de bioacumulação é apresentado conforme Tabela 3 (Adaptado de VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008 [6]).

Tabela 3 - Diferenças entre os processos de bioissorção e bioacumulação (Adaptado de VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008 [6]).

<i>Características</i>	<i>Bioissorção</i>	<i>Bioacumulação</i>
	Envolvem o transporte e o processamento. Os	
<i>Custo</i>	bioissorventes mais utilizados incluem biomassa industrial e resíduos	Envolvem maiores custos se comparada com a bioissorção.
<i>pH</i>	O pH influencia a capacidade de remoção da biomassa.	As células vivas são afetadas sob condições de pH.
<i>Temperatura</i>	A temperatura não influencia significativamente os desempenhos de bioissorção.	A temperatura influencia o processo.
<i>Versatilidade</i>	Íons podem se acomodar nos sítios de ligação.	É influenciada pela concentração de metal e sais.
<i>Taxa de remoção</i>	O mecanismo de bioissorção ocorre em tempo inferior ao da bioacumulação.	A acumulação intracelular consome maior tempo do que a bioissorção.
<i>Regeneração e reutilização</i>	O bioissorvente pode ser regenerado e reutilizado em determinados números de ciclos.	Chances limitadas de regeneração e reutilização se comparada à bioissorção.
<i>Recuperação de tóxicos</i>	Soluções alcalinas ou ácidas promovem a recuperação de poluentes tóxicos.	A biomassa não pode ser utilizada no próximo ciclo.

De acordo com a Tabela 3 (Adaptado de VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008 [6]), a bioissorção (técnica que utiliza células independentes do metabolismo) apresenta algumas vantagens perante a bioacumulação (técnica que apresenta células dependentes do metabolismo), entre as quais está o fato de: não ser necessário utilizar de meios de crescimento e nutrientes, a reutilização do material, e o processo ocorrer em menos tempo [97].

Atualmente a aplicação de biorreatores pode apresentar diversas finalidades, entre as quais está o tratamento de efluentes por meio da utilização de micro-organismos ativos.

No entanto, o emprego da descontaminação de metais como, por exemplo, o cádmio é alvo de atenção uma vez que este metal dificulta a utilização de alguns tratamentos biológicos devido a toxicidade que apresenta [99].

O estudo de PRIADI et al., 2014 [100], investigou o efeito do cádmio, cromo III e mercúrio na digestão de lodo por meio de reator anaeróbico, e obteve inibição de bactérias metanogênicas e também apresentou diminuição na produção de gás [100].

Uma vez que uma espécie de micro-organismo pode ser vulnerável a alguns contaminantes, o estudo de YAN et al., 2011 [101] utilizou um biorreator híbrido, contendo comunidades microbianas heterótrofas e autotróficas na remoção de cádmio e mercúrio, apresentando por meio da descarga de lodo no processo fotoautotrófico um aumento na diversidade de micro-organismos e na eficiência de remoção de cádmio e mercúrio [101].

O uso de comunidades microbianas é uma possível alternativa de tratamento de efluentes, principalmente ao se utilizar micro-organismos inativos por meio da biossorção, na descontaminação de cádmio ou outros metais. Conforme mencionado, essa técnica não gera lodos, evitando gastos de tratamento antes da disposição final desse resíduo.

2.3.1 Biossorção

A biossorção se tornou um ramo regular em 1990 [3], com pesquisas que apresentavam a ligação de íons de metais à biomassa de micro-organismos independentes do metabolismo celular [6]. É um processo físico-químico [16,102] ao qual o adsorvente apresenta material de origem biológica dando origem ao prefixo 'bio' [3], possibilitando a capacidade de ligação de íons metálicos a esses materiais [16] inativos [103].

Dentre as vantagens da biossorção, comparando aos processos convencionais, está a efetividade na redução da concentração de íons metálicos nos efluentes, bem como o custo envolvido na operação [104]. Além disso, é aplicada a diversos valores de pH e concentrações de metais [26]. O processo geral da

biossorção pode ser observado por meio da Figura 7 (Adaptado de CHOJNACKA, 2010 [3]).

Figura 7 - Processo geral da biossorção (Adaptado de CHOJNACKA, 2010 [3])

Conforme observado na Figura 7 (Adaptado de CHOJNACKA, 2010 [3]), a biossorção favorece a economia do processo uma vez que biomassas residuais podem ser utilizadas, em vez da utilização de uma biomassa produzida [16], e que a dessorção desses biossorventes pode ser realizada, por meio da lavagem ácida, liberando o metal depositado no material [105]. Se a biomassa for produzida para o propósito da biossorção, apresenta a possibilidade de utilização de meios de cultura que não sejam dispendiosos [26].

Entre os exemplos de biomassas que podem ser aproveitadas de processos industriais, estão as geradas no processo de fermentação, e micro-organismos encontrados na natureza [26], como por exemplo, os lodos ativados de mineradoras, apresentando consórcio microbiano.

O uso desses micro-organismos pode ser uma alternativa de utilização desses materiais, apresentando a possibilidade de minimizar os custos de tratamento ou transporte desses subprodutos muitas vezes considerados resíduos sem uma finalidade aparente. No entanto, para a aplicação da biossorção, é interessante realizar o estudo da química da solução dos efluentes, e quando necessário pré-tratamentos também podem ser aplicados [6].

O tratamento de minérios deve respeitar a conservação dos recursos naturais [21]. Dessa maneira, uma vez que reservas minerais são finitas, a recuperação de metais por meio de ciclos de dessorção é uma alternativa interessante.

Os ciclos de dessorção obtidos no estudo de ABDOLALI et al., 2017 [1] Abdolali et al., 2017, indicaram que o bioissorvente utilizado (uma mistura de resíduos de chá, folha e tangerina) foi capaz de remover íons de metais durante três ciclos, e ainda explica que a diminuição da captação de metais no terceiro ciclo ocorrer devido a possível danos que o bioissorvente pode ter sofrido [1].

BOERIS et al., 2016 [98], estudou a viabilidade da biomassa *P. putida* durante quatro ciclos de adsorção e dessorção de Al^{3+} ao qual apresentou recuperação de Al^{3+} em torno de 90 % a 100 % em cada ciclo, explicando que a possível causa para a degradação da biomassa foi o caráter ácido do processo de dessorção que utilizou HCl 0,01 N [98].

O modo de bioissorção é outro fator de influência no processo, pois a técnica pode ocorrer por meio de suspensão de bioissorventes, ou pela biomassa imobilizada [3].

2.3.2 Sistemas de bioissorção

A bioissorção pode ocorrer em sistemas de batelada ou em sistemas contínuos [6,15]. O sistema de batelada utiliza micro-organismos não imobilizados em soluções aquosas metálicas, conforme Figura 8 (Adaptado de VIJAYARAGHAVN; YUN, 2008 [6]).

Figura 8 - Bioissorção por meio de sistema de batelada (Adaptado de VIJAYARAGHAVN; YUN, 2008 [6])

De acordo com a Figura 8 (Adaptado de VIJAYARAGHAVN; YUN, 2008 [6]), é possível observar que no mecanismo de batelada, a biomassa é inserida e mantida em agitação na solução por um tempo pré-estabelecido para que possa ocorrer o equilíbrio na solução, e uma solução final com concentração metálica inferior a inicial. Ocorre o contato das fases sólido-líquido nesse tipo de processo de bioissorção [9].

A bioissorção também pode ser usada em sistemas de leito fixo, ou seja, em um modo contínuo [1]. Entre as vantagens proporcionadas pela utilização do modo contínuo, estão o tamanho, rigidez e porosidade necessária ao processo de bioissorção [16]. No entanto, também existe a possibilidade de bloqueio físico do sistema devido ao crescimento de biomassa celular e a possível formação de caminhos preferenciais [106].

O processo do sistema contínuo pode ser observado de acordo com a Figura 9 (Adaptado de NADDAAFI et al., 2007 [107]).

Figura 9 - Biossorção por meio de sistema de leito fixo
(Adaptado de NADDAAFI et al., 2007 [98])

De acordo com a Figura 9 (Adaptado de NADDAAFI et al., 2007 [98]), foi observado que o processo em modo contínuo compreende basicamente uma coluna cilíndrica com o biossorvente [1], ocorrendo assim o contato deste com a solução. A maioria desses sistemas são dispostos verticalmente [106].

2.3.3 Uso de bactérias como biossorvente na remoção de cádmio e de níquel

O uso de bactérias, resíduos industriais, algas e fungos como material biossorvente na remoção de cádmio e de níquel, é uma das possibilidades de aplicação na técnica de biossorção. Bactérias isoladas são muito estudadas na remoção desses contaminantes por permitirem maior controle do processo de tratamento.

Dentre algumas delas estão a *Rhodococcus opacus* na captação de cádmio, zinco e chumbo [62,108]; *Rhodococcus opacus* para metais presentes em solução sintética que simulava o efluente de drenagem ácida de minas, como o níquel entre um dos metais presentes [109] e *Pseudomonas aeruginosa* PU21 na obtenção de cádmio, chumbo e cobre [110].

As bactérias podem ser utilizadas também na forma de consórcio, quando utilizam mais de uma espécie formando a biomassa, sendo também chamadas de culturas mistas. O uso de culturas mistas também está relacionado a biorremediação [111].

As paredes celulares bacterianas são diferenciadas, mas a ligação de metais às espécies bacterianas apresenta algumas similaridades [112], sendo a presença de grupos funcionais (que varia para cada tipo de bactéria) de um modo geral, um dos principais responsáveis pela ligação desses compostos à superfície de bioissorventes bacterianos.

A Figura 10 (Adaptado de VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008) apresenta a esquematização da localização das estruturas bacterianas como ácidos teicóicos, ácidos teichurônicos, fosfolipídeos e lipopolissacarídeos, que apresentam os grupos funcionais presentes nas bactérias, independente de serem gram-positivas ou gram-negativas.

Figura 10 – Estruturas bacterianas (Adaptado de VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008 [6])

De acordo com a Figura 10, as bactérias Gram Positivas são constituídas por uma camada mais espessa de peptidoglicano, em torno de 90% da composição da

parede celular, em relação as Gram Negativas, enquanto estas apresentam em torno de 10 a 20% de peptidoglicano na parede celular e uma membrana adicional [6].

Foi possível observar que independente de consórcios bacterianos terem as espécies de bactérias identificadas ou não, as bactérias que compõem esses consórcios são constituídas pelas substâncias mencionadas, apresentando grupos funcionais.

Uma revisão comparativa entre o uso de bactérias e outros bioabsorventes na remoção de cádmio e níquel pode ser realizada, uma vez que além de bactérias, o uso, por exemplo, de resíduos vegetais como materiais bioabsorventes também tem sido utilizados. Dentre eles estão os resíduos vegetais, por serem ricos em fibras [18].

Os subprodutos agrícolas, também apresentam grupos funcionais em suas estruturas, entre as quais podem estar a lignina; a presença de outros grupos funcionais polares de lignina (que incluem álcoois, aldeídos, grupos carboxílicos) e celulose [104].

Outro bioabsorvente utilizado na remoção de metais são algas. A bioabsorção em algas tem sido atribuída principalmente às propriedades da parede celular [113], em que algas marrons contêm alginato e apresentam polissacarídeos [64].

A biomassa de leveduras e outros fungos contém quitina e quitosano, apresentando grupos de hidroxila e amino [3]. Assim, fungos têm propriedades únicas de ligação de cátions e ânions à sua parede celular [3].

A Tabela 4 (Adaptado de [30,39,92,114–130]) apresenta captações de Cd^{2+} e Ni^{2+} obtidas com o modelo de Langmuir por meio de diversos bioabsorventes.

Tabela 4 - Captações de Cd^{2+} e Ni^{2+} por meio do modelo de Langmuir utilizando biossorventes (Adaptado de [30,39,92,114–130])

Adsorvente	Metal	Captação metálica (mg.g^{-1})	Referência
<i>Bactéria Enterobacter sp. J1</i>	Cd^{2+}	46,2	[114]
<i>Bactéria Streptomyces lunalinharesii</i>		24,9	[115]
Lodo ativado seco		84,3	[116]
Lodo ativado seco		204,1	[117]
Carvão de bambu		12,1	[92]
Carvão ativado derivado de bagaço		38,0	[39]
Casca de toranja		42,1	[123]
Casca de banana		35,5	[119]
<i>Microala Parachlorella sp</i>		75,9	[120]
Alga verde <i>Ulva lactuca</i>		29,1	[121]
Fungo <i>Neopestalotiopsis clavispora</i> ASU1		185,3	[122]
Fungo <i>Rhizopus cohnii</i>		40,5	[124]
<i>Bactéria Rhodococcus opacus</i>		7,6	[125]
<i>Bactéria Pseudomonas</i> ASU 6a		113,6	[126]
Lodo ativado seco	Ni^{2+}	238,1	[127]
Lodo ativado seco		106,4	[127]
Bagaço de cana de açúcar		2,2	[128]
Casca de toranja		46,1	[118]
Alga <i>Cystoseria indica</i>		47,6	[30]
Alga <i>Padina australis</i>		23,8	[30]
Fungo <i>Aspergillus niger</i>		6,8	[129]
Fungo <i>Streptomyces roseorubens</i> SY		172,4	[130]

De acordo com a Tabela 4 (Adaptado de [30,39,92,114–130]), é possível notar que diversos adsorventes podem ser aplicados na remoção de Cd^{2+} e Ni^{2+} , e que a utilização de um tipo de bactéria ou a utilização de consórcios (possibilitado com o uso de lodo ativado), apresentam resultados positivos ao serem comparados com os demais biossorventes, viabilizando assim o aproveitamento de subprodutos de processos fermentativos, ou rejeitos de indústrias que apresentam comunidades bacterianas. A presença de grupos funcionais do adsorvente, bem como suas propriedades geram diversas captações metálicas. A Tabela 5 (Adaptado de VOLESKY, 2007 [27]) apresenta os principais grupos de ligação no processo de biossorção.

Tabela 5 - Grupos de ligação no processo de bioissorção (Adaptado de Volesky, 2007 [27])

Grupo de Ligação	Biomoléculas (ocorrência)
Hidroxila	Polissacarídeo; Ácido urônico; Polissacarídeo sulfatado; Aminoácido
Carbonila (cetona)	Ligação peptídica
Carboxila	Ácido urônico; Aminoácido
Sulfidrila (tiol)	Aminoácido
Sulfonato	Polissacarídeo sulfatado
Tioéter	Aminoácido
Amina	Quitosano; Aminoácido
Amina secundária	Quitosano; Peptidoglicano; Ligação peptídica
Amida	Aminoácido
Imina	Aminoácido
Imidazol	Aminoácido
Fosfonato	Fosfolipídio
Fosfodiéster	Ácido teicóico; Lipopolissacarídeo

De acordo com a Tabela 5 (Adaptado de VOLESKY, 2007 [27]), existe uma diversificação de grupos funcionais responsáveis pelo processo de bioissorção, atraindo assim os íons de metais [26]. Por isso, para entender o mecanismo ocorrido em cada operação, técnicas analíticas na biomassa, entre as quais estão, por exemplo, a espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES); a espectroscopia de infravermelhos; espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X; e microscopia eletrônica de varredura podem contribuir para entender o mecanismo ocorrido no processo.

2.3.4 Mecanismos de bioissorção

Os mecanismos de bioissorção são independentes [16], e podem ser observados conforme Figura 11 (Adaptado de VEGLIO; BEOLCHINI, 1997 [16]).

Figura 11 - Mecanismos de bioissorção (Adaptado de VEGLIO; BEOLCHINI, 1997 [16])

De acordo com a Figura 11 (Adaptado de VEGLIO; BEOLCHINI, 1997 [16]), foi possível observar que a bioissorção é composta por interações físico-químicas, entre os quais participam mecanismos de adsorção física, troca iônica e complexação, [16]. O mecanismo pode ser diferente para tipo de bioissorvente utilizado [15].

Na adsorção física ocorrem fenômenos associados à presença das forças de Van Der Waals, possibilitando assim ser um processo reversível [16].

As paredes celulares da biomassa microbiana são compostas principalmente de polissacarídeos, proteínas e lipídios, que oferecem grupos funcionais (carboxilato e hidroxilo, por exemplo), permitindo a troca de íons [16].

Além disso, esses grupos funcionais se diferem na ligação com os metais, sendo cada grupo específico [103]. A reação entre esses grupos ativos da biomassa, e o metal, também podem gerar complexos [16].

Geralmente, o processo de bioissorção pode ser descrito como troca iônica biológica por meio de grupos de ligação presentes na superfície da parede celular de organismos como algas, bactérias e fungos, sendo que a maior importância para os mecanismos de bioissorção é a presença e a química da parede celular [113].

A maioria dos bioissorventes tem um número finito de sítios de sorção, portanto é possível definir a capacidade máxima de bioissorção [16]. O processo de bioissorção é considerado “rápido”, uma vez que faz referência ao fato do equilíbrio geralmente ser alcançado em minutos.

2.3.5 Fatores que influenciam na bioissorção

Dentre os fatores que influenciam na bioissorção, estão os valores de pH [3,35]; dosagem da biomassa [35], grupos funcionais [3]; concentração inicial do metal [35] e tipo de bioissorvente [131].

O pH afeta a atividade de grupos funcionais na biomassa, e a competição de íons metálicos, por meio da protonação ou desprotonação destes [3]. Ou seja, a influência do pH é um dos principais fatores na bioissorção de metais, por afetar a carga da superfície da célula [30,132].

Em geral, o aumento do pH aumenta a carga global negativa na superfície das células até que todos os grupos funcionais relevantes sejam desprotonados, favorecendo a atração eletroquímica e a adsorção de cátions.

Assim, espera-se que os ânions interajam mais fortemente com células com concentração de cargas positivas, devido à protonação de grupos funcionais a valores de pH mais baixo [6], sendo que ao reduzir o pH, íons de metais podem ser liberados, recuperando desta maneira os cátions metálicos e regenerando os bioissorventes [3].

O caráter dessortivo atribuído a maioria dos metais pode ser observado conforme Figura 12 (Adaptado de KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998 [105]).

Figura 12 - Sorção e dessorção de metais em função do pH (Adaptado de KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998 [105])

Por meio da análise da Figura 12 (Adaptado de KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998 [105]), o comportamento da maioria dos íons metálicos tem a porcentagem de captação metálica reduzida em aproximadamente 50 % ao apresentar pH inferior e/ou próximo a 4, indicando um caráter dessortivo [105], uma vez ocorre maior competição entre os íons de hidrogênio e os íons metálicos por sítios ativos do bioissorvente.

Desta maneira, a captação metálica da maioria dos metais é mais eficiente para valores de pH maiores que 4. Um exemplo é o estudo de LU et al., 2006 [114], que relacionou a dessorção de Cd^{2+} da bactéria, com valor de pH próximo a 3 [114].

A concentração de biomassa em solução influencia a captação específica, pois o aumento na concentração de biomassa gera interferência entre sítios ativos [16].

Além disso, o modo de bioissorção [3] (batelada ou contínuo), a presença de outros cátions e ânions [16] e o tamanho da partícula [102] também afetam o processo. Menores tamanhos de partículas de bioissorventes apresentam maior área de contato e com isso maior eficiência [102].

O estudo de Kelly-Vargas et al., 2012 [102] verificou que a casca de banana de 1mm teve 10% a mais retenção de íons de Pb do que a casca que apresentava 2mm [102]. FAWZY et al., 2016 [35] também relatou a influência do tamanho de partículas de bioissorventes, no qual houve uma redução na remoção de Ni(II) e na remoção de Cd(II) com a utilização de 0,25 mm passando à 1,00 mm de bioissorvente.

2.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são a relação matemática da captação metálica (q_e) do material, em função da concentração de equilíbrio (C_e) do metal restante na solução [105].

O equilíbrio entre o poluente adsorvido e a quantidade restante na solução ocorrerá durante o tempo necessário para que a massa de adsorvente e a corrente estejam em contato [104].

A quantidade captada por um material pode ser expressa pelo balanço de massa, conforme as equações (1) e (2).

$$C_i \times V = C_e \times V + q_e \times M \quad (1)$$

$$q_e = \frac{V \times (C_i - C_e)}{M} \quad (2)$$

Sendo:

q_e é a capacidade de captação metálica (mg metal / g biossorvente);

C_i é a concentração de metal inicial (mg.L⁻¹);

C_e é a concentração de metal no sistema em equilíbrio (mg.L⁻¹);

m é a massa de biossorvente utilizado (g);

V é o volume do ensaio (L).

Já a porcentagem de remoção do metal pode ser calculada de acordo com a equação (3):

$$\%R = \frac{(C_i - C_{ef})}{C_i} \times 100 \quad (3)$$

Em que:

R é a porcentagem de remoção do metal;

C_i é a concentração inicial (mg.L⁻¹);

C_f é a concentração final (mg.L⁻¹).

Para saber qual biossorvente é mais eficiente, a captação metálica é o parâmetro a ser comparado em uma isoterma referente à um único sorbato [105].

A esquematização entre a comparação da capacidade de captação metálica de dois materiais é apresentada de acordo com a Figura 13 (Adaptado de KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998 [105]).

Figura 13 - Isoterma esquemática comparando sorventes
(Adaptado de KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998 [105])

Conforme observado na a Figura 13 (Adaptado de KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998 [105]), a captação metálica de dois sorventes (A e B) foi comparada, para uma dada concentração metálica de equilíbrio (C_e), sendo que o sorvente A apresentou maior captação metálica do que o captado pelo sorvente B. Em uma comparação entre materiais, os parâmetros como por exemplo, pH e temperatura, devem estar sob mesmas condições.

Para a modelagem de equilíbrio de bioadsorção de cada componente, existem dois modelos de isotermas que são usados, envolvendo a Isoterma de Langmuir e a Isoterma de Freundlich [133,134].

A captação metálica é medida pelo parâmetro “q”, em miligramas de metal acumulado por grama de material bioadsorvente [135].

As isotermas também apresentam constantes que caracterizam propriedades superficiais e afinidade do material [136].

2.4.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir se baseia nos sítios ativos presentes no material sólido [134]; apresenta fixação dos íons metálicos nos adsorvente por meio de uma monocamada na superfície [4,134,136]; sem a ocorrência de interação entre as moléculas adsorvidas [136].

A equação da Isoterma de Langmuir pode ser expressa conforme equação (4).

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (4)$$

A maneira linearizada da equação de Langmuir é expressa conforme apresenta a equação (5).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\text{máx}} \times b} + \frac{C_e}{q_{\text{máx}}} \quad (5)$$

Em que:

q_e é a captação metálica no equilíbrio (mg.g^{-1});

C_e é a concentração do metal no equilíbrio (mg.L^{-1});

$q_{\text{máx}}$ é a constante relacionada a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1});

b é a constante da Isoterma de Lagmuir, em referência à afinidade dos locais de ligação (L.mg^{-1}).

A constante adimensional R_L pode prever a eficiência de adsorção da Isoterma de Langmuir, indicando se esta foi favorável no processo de adsorção [133,137].

A constante R_L é expressa conforme apresenta a equação (6).

$$R_L = \frac{1}{1 + b \times c_i} \quad (6)$$

Sendo:

C_i a concentração de metal inicial (mg.L^{-1});

b a constante da Isoterma de Langmuir, relacionada à afinidade dos locais de ligação (L.mg^{-1}).

Além disso, R_L indica se a natureza dos sistemas de adsorção é desfavorável, favorável ou linear [137], sendo considerada:

Desfavorável para $R_L < 1$;

Favorável para $0 < R_L < 1$;

Linear para $R_L = 1$;

Irreversível para $R_L = 0$.

2.4.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica [4,78,134,138]; não apresenta uma capacidade de adsorção finita [134,139]; sendo aplicada à superfícies heterogêneas [4,133,140]; em multicamadas [133]; e que assim, apresenta interações entre as moléculas. Além disso, com este modelo, a equação adsorvida aumenta com o aumento da concentração metálica, e é aplicado para baixas concentrações [139], ou seja concentrações inferiores a 100 mg.L^{-1} .

A equação empírica do Modelo de Freundlich é apresentada conforme equação (7), sendo a forma linearizada a equação (8).

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

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

Onde:

q_e é a captação metálica no equilíbrio (mg.g^{-1});

C_e é a concentração do metal no equilíbrio (mg.L^{-1});

K_F é a constante de Freundlich referente à capacidade de adsorção (mg.g^{-1});

n é a constante de Freundlich referente à intensidade de adsorção (mg.L^{-1}).

A constante n indica se a natureza dos sistemas de adsorção é favorável ou não [138,140], sendo considerada:

Favorável quando $1 < n < 10$;

Fisissorção para $n > 1$;

Quimissorção para $n < 1$;

Linear para $n = 1$

3 OBJETIVOS

O objetivo do presente estudo foi avaliar a aplicabilidade de biossorção de íons de metais de cádmio e níquel por consórcios bacterianos presentes no solo de uma região industrial que apresenta histórico em poluições.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos adotados para a execução da presente pesquisa serão descritos nesse capítulo, e apresentam etapas representadas por um fluxograma geral, conforme apresentado na Figura 14.

Figura 14 - Fluxograma do processo

A Figura 14 apresentou fluxograma simplificado das etapas desenvolvidas, que serão descritas em suas respectivas seções. O experimento foi composto por cinco etapas principais: a primeira etapa ocorreu com a coleta das amostras *in situ*; a segunda etapa constou da preparação da biomassa que incluiu o crescimento de bactérias até pré-tratamentos destas como a liofilização e/ou autoclavagem; a terceira foi referente a caracterização dos adsorventes; a quarta etapa foi destinada aos ensaios de bioadsorção em batelada; e a última etapa envolveu a quantificação de concentrações metálicas, composta da análise em espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES) e construção de isotermas de Langmuir e Freundlich.

4.1 COLETA DAS AMOSTRAS CONTENDO MICRO-ORGANISMOS BACTERIANOS

A coleta das amostras contendo micro-organismos bacterianos ocorreu por meio de amostragens de solo localizado no Centro de Pesquisa em Meio Ambiente Poli-USP (CEPEMA - Poli USP), na cidade de Cubatão, Estado de São Paulo. A Figura 15 (Adaptado de Google Earth) apresenta a localização da coleta.

Figura 15 - Localização da coleta das amostras *in situ* (Adaptado de Google Earth)

De acordo com a Figura 15, a localização $23^{\circ}53'10.7''\text{S } 46^{\circ}26'16.0''\text{W}$, conforme informado pelo Google Earth - acessado em janeiro de 2018, se refere à coleta das amostras *in situ*, contendo os micro-organismos nativos presentes no solo. Nesse local, está o CEPEMA Poli-USP, que apresenta atividades de pós graduação, e é localizado próximo à Serra do Mar e à Refinaria Presidente Bernardes.

Cubatão apresenta indústrias desde 1950 [141]. A cidade já foi denominada de “Vale da morte”, em referência à qualidade do ar que apresentou, gerando

consequências ambientais e problemas relacionados à saúde de pessoas da região [142]. Esta cidade é constituída por uma refinaria de petróleo, empresas de fertilizantes, siderúrgica e produtos químicos [141,143,144].

A escolha do solo ter sido dessa cidade, foi devido ao histórico de poluição da mesma, que envolveu o fato da cidade ser um complexo industrial [145]; apresentar topografia acidentada [145]; o tráfego de veículos que a cidade apresenta [143]; a emissão de poluentes industriais [145]; os danos observados na fauna e vegetação da Serra do Mar [146]; presença de material particulado em área industrial [145] e a presença de metais permanecendo assim em sedimentos, ou em animais [147].

Para a obtenção das amostras, cavou-se aproximadamente 25 cm de profundidade de solo por meio de uma pá. Em seguida, por meio de uma espátula, foi coletado o material, em quantidade suficiente para preencher um tubo falcon de 50 mL. A vegetação superficial do solo (grama) foi desprezada. O solo coletado foi armazenado no tubo falcon de 50 mL, identificado e em seguida estocado em câmara fria à temperatura de aproximadamente 4 °C.

4.2 PREPARAÇÃO DA BIOMASSA

4.2.1 Soluções metálicas monoelementares

As soluções metálicas monoelementares utilizadas nos ensaios foram preparadas a partir de uma solução sintética estoque de 50 mL de cloreto de cádmio II (CdCl_2) ou cloreto de níquel II (NiCl_2), contendo 10 g.L^{-1} de metal, as quais foram preparadas em água deionizada, e filtradas por meio de filtro de membrana de $0,22 \mu\text{m}$ para em seguida cada solução ser armazenada em um frasco de vidro de 50 mL. As soluções foram filtradas para garantir que não ocorre nenhuma contaminação microbiana, e também para garantir que nenhuma impureza sólida estivesse em suspensão na solução e assim compromettesse a qualidade desta. Após isso, foram mantidas à temperatura de aproximadamente 4 °C em câmara fria.

4.2.2 Crescimento de micro-organismos

O crescimento de micro-organismos ocorreu por meio de um erlenmeyer de 250mL estéril, contendo 100mL de meio de cultura *Luria-bertani*, também conhecido por meio LB [148] , 100 mg.L^{-1} de cádmio ou níquel e 1 g de solo, submetido à 28 °C e 180rpm. O meio de cultura LB, foi selecionado por ser favorável ao crescimento

celular, ou seja, à produção de altas densidades celulares [149]. Para a preparação desse meio, foi utilizado frasco de vidro contendo 1 L de água deionizada, 10 g de peptona, 5 g de extrato de levedura e 10 g de cloreto de sódio [148].

O crescimento de micro-organismos adaptados, ou seja, crescimento de micro-organismos presentes no solo com a inserção de metal no meio de cultura foi devido a ideia inicial de se utilizar experimentos com micro-organismos vivos na remoção de íons de metais da solução, por meio da bioacumulação (mecanismo em que ocorre a dependência do metabolismo celular), ao longo do estudo, além de micro-organismos inativos, por meio da bioissorção (mecanismo em que não ocorre a dependência do metabolismo celular). No entanto, devido as vantagens (os micro-organismos são inativos e por isso não há a necessidade de adição de nutrientes para estes, além de não ser gerada lama no processo), foi realizado um estudo com outro tipo de adsorvente além dos consórcios bacterianos e bioissorção.

A avaliação do crescimento celular para o consórcio de solo foi realizada após 3 dias (72 h). Uma vez verificado visualmente o crescimento celular por meio da alteração de turbidez, o inóculo bacteriano com absorbância inicial de aproximadamente 0,1 ($\lambda = 600 \text{ nm}$) foi inserido, e incubado novamente em um erlenmeyer de 250 mL estéril, contendo 100 mL de meio LB, para a produção de biomassa, sob mesmas condições.

4.2.3 Pré-tratamentos em biomassas

Os pré-tratamentos das biomassas ocorreram após a etapa de produção desta. Ou seja, após o crescimento dos microrganismos, a biomassa foi centrifugada, sob condições de 8.000 rpm durante 10 min. Após a centrifugação, houve a separação da biomassa, e do sobrenadante, sendo este último descartado. Em seguida, a biomassa foi lavada três vezes com solução salina ($\text{NaCl } 0,9 \text{ g.L}^{-1}$) sob condições de 10.000 rpm durante 10 min, sendo o sobrenadante descartado novamente todas as vezes. A lavagem com $0,9 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl}$ foi uma maneira de prevenção para que não ocorresse o choque osmótico e lise celular na etapa da liofilização. Após a etapa de lavagem celular, a biomassa foi armazenada em solução salina no ultra refrigerador à -80°C .

Na bioissorção, foram utilizadas biomassas apenas liofilizadas e biomassas liofilizadas e posteriormente autoclavadas.

Para a realização da liofilização, a biomassa foi congelada em ultra refrigerador à -80 °C, e em seguida liofilizada por um período de 120 h. Após esse processo foi macerada. Geralmente o aumento do tamanho da partícula está relacionado à redução na capacidade de bioadsorção, pois partículas de tamanhos menores apresentam maior área de contato [6,35,53,102]. A biomassa no presente estudo após ser liofilizada, foi macerada exatamente com o intuito de apresentar maior área de contato.

O processo de liofilização utilizou o congelamento por sublimação, minimizando reações de degradação comuns nos processos de secagem [96].

Para a morte das bactérias, após a liofilização e maceramento, ocorreu a autoclavagem em vapor saturado à 1 atm, e temperatura de 121 °C, durante 20 min [96]. Em seguida, a biomassa foi secada em estufa à 105°C durante 24 h. Após a retirada da biomassa da estufa, ocorreu o resfriamento desta, ao ser mantida sob bancada até que estivesse com temperatura ambiente. Estudos de bioadsorção [150,151] também utilizaram o processo de autoclavagem para a morte de bactérias.

O carvão ativado utilizado foi o carvão em pó para análise (P.A), que apresenta alto grau de pureza, ou seja, é um reagente para análises químicas. O carvão ativado não passou por nenhum pré-tratamento térmico ou químico como, por exemplo, secagem na estufa.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.3.1 Consórcios bacterianos

Os consórcios bacterianos apresentaram análise visual de diversas culturas e morfologias. Para isso, foi utilizado o meio de cultura sólido *Luria Bertani* ágar [152]. Um litro desse meio é composto por um litro de água deionizada; 10 g de peptona; 5 g de extrato de levedura; 10 g de cloreto de sódio e 15 g de ágar-ágar. No presente estudo, foi preparado meio litro de LB sólido, com as devidas proporções de reagentes necessárias para a produção desse volume, ao qual foi armazenado em um frasco de vidro. Assim, vidro e solução foram autoclavados juntos à 121 °C durante 20 minutos.

Após a etapa da autoclavagem, foi possível a preparação das placas. Para isso, dentro do fluxo laminar, foram utilizadas placas de petri de plástico estéreis, com diâmetro de 90 mm e altura de 15 mm, em que foram inseridos 20 mL de meio

LB ágar autoclavado (estéril). Após a inserção do meio LB ágar, que estava com consistência líquida por ter sido aquecido, esperou-se aproximadamente 20 min à temperatura ambiente para que o meio solidificasse na placa e apresentasse textura sólida.

A etapa seguinte foi o plaqueamento com esferas de vidro. Primeiramente, as bilhas de vidro foram autoclavadas à 121 °C durante 20 minutos em um frasco de vidro. Em seguida, o inóculo bacteriano para absorbância inicial de aproximadamente 0,1 ($\lambda = 600$ nm) foi despejado em uma placa petri respectiva para o crescimento de cada consórcio. Após isso, as esferas de vidro estéreis foram dispersadas sobre os microorganismos. A placa foi vedada com parafina plástica, levada à estufa ao qual os microorganismos foram incubados à 37 °C por 24 h. Após esse período, foi verificado o crescimento de colônias. O posterior armazenamento das placas ocorreu em temperatura de aproximadamente 4 °C em refrigerador.

4.3.2 Análise granulométrica

A análise granulométrica ocorreu para todos os consórcios e o carvão ativado, com a utilização da técnica de espalhamento de luz a laser de baixo ângulo, por meio de análises em Malvern-Mastersizer 2000, utilizando água como dispersante.

4.3.3 Análise em espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho ocorreu para a identificação dos grupos funcionais presentes nos consórcios bacterianos e no carvão ativado. Antes da análise das amostras, todos os adsorventes foram submetidos a 48 °C em estufa durante 3 horas, com o objetivo de tirar umidade. Após a secagem, cada amostra foi analisada em espectrômetro.

4.4 ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO

4.4.1 Ensaio de biossorção

Os ensaios de biossorção foram realizados em sistema de batelada, ou seja, utilizou-se erlenmeyers de 125 mL, contendo 50 mL de água deionizada, e concentração inicial de cádmio ou níquel de 100 mg.L⁻¹ em incubadora sob 28 °C e 150 rpm, durante ensaios com tempo total de 2 h, e coletas de amostras nos

períodos de 0 (tempo inicial) sem bactérias; 0 (tempo inicial) após inserir as bactérias; 1 min; 5 min; 20 min; 60 min; 90 min e 120 min de agitação. Para ajuste do pH, foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio 1M e ácido clorídrico 1M.

O processo de bioadsorção avaliou os seguintes parâmetros: pH; tipo de biomassa (consórcio bacteriano ou carvão ativado); concentração de biomassa; metal (cádmio ou níquel) e concentração metálica. Após as coletas realizadas nos tempos indicados, todos os ensaios foram centrifugados à 10.000 rpm por 10 min, e os sobrenadantes foram filtrados por meio de membrana Millipore 0,22 μm .

4.4.2 Valores de pH

Os valores de pH referente a uma solução de 100 mg.L^{-1} de cádmio, utilizando solução de cloreto de cádmio, podem ser selecionados com base na informação de compostos que podem ser gerados nos valores dessa solução. O Diagrama de Pourbaix para 100 mg.L^{-1} de cádmio pode ser observado conforme Figura 16 (gerado no programa HYDRA-Medusa).

Figura 16 - Diagrama de Pourbaix para 100 mg.L^{-1} de cádmio (programa HYDRA-MEDUSA)

De acordo com a Figura 16, a partir de pH 8,5 hidróxidos insolúveis podem ser formados. Assim, para ensaios com a presença de Cd^{2+} , os valores de pH do presente estudo foram determinados como $\text{pH } 3,0 \pm 0,15$, $\text{pH } 5 \pm 0,15$ e $\text{pH } 7,0 \pm 0,15$. Alguns desses hidróxidos insolúveis podem ser observados conforme a

Figura 17 (gerado no programa HYDRA-Medusa), com diagrama para 100 mg.L⁻¹ de cádmio.

**Figura 17 - Diagrama de 100 mg.L⁻¹ de cádmio
(programa HYDRA-MEDUSA)**

Por meio da Figura 17 (gerado no programa HYDRA-Medusa), foi observado que o composto insolúvel que possivelmente pode ser formado é o Cd(OH)₂.

Os valores de pH referente a uma solução de 100 mg.L⁻¹ de níquel, utilizando solução de cloreto de níquel, também podem ser selecionados com base na informação de compostos que podem ser gerados nos valores dessa solução. O Diagrama de Pourbaix para 100 mg.L⁻¹ de cádmio pode ser observado conforme Figura 18 (gerado no programa HYDRA-Medusa).

**Figura 18 - Diagrama de Pourbaix para 100 mg.L⁻¹ de níquel
(programa HYDRA-MEDUSA)**

De acordo com a Figura 18, a partir de pH 7 hidróxidos insolúveis podem ser formados. Desta maneira, para ensaios com a presença de Ni^{2+} , os valores de pH do presente estudo foram determinados como $\text{pH } 2 \pm 0,15$, $\text{pH } 4,0 \pm 0,15$ e $\text{pH } 6,0 \pm 0,15$. A Figura 19 (gerado no programa HYDRA-Medusa), também apresenta um diagrama para 100 mg.L^{-1} de cádmio, com a possível formação de compostos para diversos valores de pH.

Figura 19 - Diagrama de 100 mg.L^{-1} de níquel (programa HYDRA-MEDUSA)

Por meio da Figura 19 (gerado no programa HYDRA-Medusa), foi observado que entre os compostos insolúveis que podem ser gerados, está a formação de Ni(OH)_2 .

Além disso, durante o experimento, as amostras coletadas nos tempos de ensaio foram verificadas e ajustadas quando necessário com $\text{HCl } 1 \text{ mol/L}$ e $\text{NaOH } 1 \text{ mol/L}$.

4.4.3 Concentração de adsorventes

A concentração de adsorventes do presente estudo foi avaliada por meio das seguintes concentrações: $0,1 \text{ g.L}^{-1}$, $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ g.L}^{-1}$. Essas condições foram avaliadas para o pH de todos os adsorventes estudados em presença de concentração de metal de 100 mg.L^{-1} .

4.4.4 Concentração de metal

A concentração metal inicialmente utilizada nos ensaios foi de 100 mg.L⁻¹. Após a avaliação da concentração de biomassa mais eficiente, foi realizada a variação da concentração de metais. As concentrações metálicas de cádmio arbitradas e utilizadas para construção de isotermas foram: 10 mg.L⁻¹; 50 mg.L⁻¹; 100 mg.L⁻¹; 150 mg.L⁻¹; e 200 mg.L⁻¹, enquanto as de níquel foram: 5 mg.L⁻¹; 50 mg.L⁻¹, 100 mg.L⁻¹ e 200 mg.L⁻¹.

4.5 QUANTIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAL

4.5.1 Preparo de amostras com o inoculo bacteriano

O preparo das amostras com o inoculo bacteriano ocorreu por meio de uma diluição de 20 vezes em ácido nítrico 10 %.

Para garantir a quantificação de leitura das intensidades referentes as concentrações de metais do equipamento de espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES), curvas de calibração foram construídas. O armazenamento das amostras antes da etapa da análise ocorreu em refrigerador, a 4 °C.

4.5.2 Análise da concentração de metal

A análise da concentração de metal ocorreu por meio da utilização de ICP-OES.

4.5.3 Quantificação da capacidade de bioissorção

A quantificação da capacidade de bioissorção foi avaliada por meio do cálculo da capacidade de captação metálica (q_e), e da porcentagem de remoção do metal ($R(\%)$), respectivamente indicadas, conforme as equações (9) e (10).

$$q_e = \frac{V \times (C_i - C_e)}{M} \quad (9)$$

Sendo:

q_e é a capacidade de captação metálica (mg metal / g bioissorvente);

C_i é a concentração de metal inicial (mg.L⁻¹);

C_e é a concentração de metal no sistema em equilíbrio (mg.L⁻¹);

m é a massa de bioissorvente utilizado (g);

V é o volume do ensaio (L).

$$\%R = \frac{(C_i - C_{ef})}{C_i} \times 100 \quad (10)$$

Em que:

R é a porcentagem de remoção do metal;

C_i é a concentração inicial (mg.L⁻¹);

C_f é a concentração final (mg.L⁻¹).

4.5.4 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi expressa conforme equação (11) e por meio da linearização desta equação, conforme a equação (12).

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (11)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\text{máx}} \times b} + \frac{C_e}{q_{\text{máx}}} \quad (12)$$

Sendo:

q_e é a captação metálica no equilíbrio (mg.g⁻¹);

C_e é a concentração do metal no equilíbrio (mg.L⁻¹);

q_{máx} é a constante relacionada a capacidade máxima de adsorção (mg.g⁻¹);

b é a constante da Isoterma de Lagmuir, em referência à afinidade dos locais de ligação (L.mg⁻¹).

A constante R_L foi expressa conforme apresentado na equação (13).

$$R_L = \frac{1}{1 + b \times c_i} \quad (13)$$

Em que:

C_i a concentração de metal inicial (mg.L^{-1});

b a constante da Isoterma de Langmuir, relacionada à afinidade dos locais de ligação (L.mg^{-1}).

A constante R_L também indicou a eficiência de adsorção da Isoterma de Langmuir, sendo:

Desfavorável para $R_L < 1$;

Favorável para $0 < R_L < 1$;

Linear para $R_L = 1$;

Irreversível para $R_L = 0$.

4.5.5 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi realizada conforme equação (14), sendo a forma linearizada apresentada na equação (15)

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (14)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (15)$$

Em que:

q_e é a captação metálica no equilíbrio (mg.g^{-1});

C_e é a concentração do metal no equilíbrio (mg.L^{-1});

K_F é a constante de Freundlich referente à capacidade de adsorção (mg.g^{-1});

n é a constante de Freundlich referente à intensidade de adsorção (mg.L^{-1}).

A constante n indica a natureza dos sistemas de adsorção, sendo:

Favorável quando $1 < n < 10$;

Fisissorção para $n > 1$;

Quimissorção para < 1 ;

Linear para $n = 1$;

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES UTILIZADOS NA BIOSSORÇÃO DE ÍONS DE CÁDMIO

5.1.1. Consórcio bacteriano referente a bioissorção de Cd^{2+}

O consórcio bacteriano referente a bioissorção de Cd^{2+} foi realizado em meio LB ágar-ágar, e pode ser observado conforme Figura 20.

Figura 20 - Consórcio utilizado na bioissorção de Cd^{2+}
(fator de diluição 1:1.000).

De acordo com a Figura 20, foi possível observar que houve a obtenção de consórcio bacteriano referente ao ensaio de cádmio, uma vez que foram observadas diferentes morfologias e colorações de colônias. Não ocorreu identificação bacteriana, uma vez que consórcios são compostos por inúmeros micro-organismos, com o exato objetivo de não ser necessário identificar as bactérias presentes, por essa ser uma das vantagens do uso de consórcios.

5.1.2. Ensaio granulométrico dos adsorventes utilizados na bioissorção de Cd^{2+}

Os ensaios granulométricos dos adsorventes utilizados na bioissorção de Cd^{2+} foram realizados em análise de Malvern, e podem ser observados conforme a Figura 21.

Figura 21 - Distribuição granulométrica de diversos adsorventes utilizados nos ensaios de bioadsorção de Cd^{2+} .

Por meio da Figura 21 foi possível observar que nos ensaios referentes ao Cd^{2+} , o consórcio autoclavado apresentou o maior valor acumulado $d(0,5)$. Esse parâmetro indica que 50 % das partículas estão abaixo da granulometria indicada. O consórcio autoclavado referente ao cádmio apresentou $d(0,5)$ de 244 μm , seguido respectivamente do $d(0,5)$ de 17 μm para o carvão ativado e de $d(0,5)$ de 1,553 μm para o consórcio liofilizado referente ao cádmio. O valor acumulado de $d(0,5)$ também pode ser observado pela Tabela 6, bem como os valores de $d(0,1)$ e $d(0,9)$ que indicam respectivamente o diâmetro aos quais 10 % e 90 % das partículas são inferiores.

Tabela 6 - Passantes acumulados das amostras de diversos adsorventes

Acumulado (μm)	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$
Consórcio/Cd liofilizado	0,6	1	63
Consórcio/Cd autoclavado	47	244	712
Carvão ativado	5	17	52

Por meio da Tabela 6 foi possível constatar que em $d(0,1)$ e $d(0,5)$ o maior diâmetro das partículas foi observado para o consórcio autoclavado, seguido respectivamente do carvão ativado e do consórcio liofilizado. Apenas o $d(0,9)$ apresentou maior diâmetro para partículas referentes à biomassa autoclavada, seguida da biomassa liofilizada e do carvão ativado, respectivamente.

5.1.2. Análise comparativa em espectroscopia de infravermelho do consórcio liofilizado antes e após a bioabsorção de Cd^{2+}

A análise comparativa em espectroscopia de infravermelho do consórcio liofilizado antes e após a bioabsorção de Cd^{2+} , observada conforme a Figura 22 foi realizada para a identificação de possíveis grupos funcionais presentes nas amostras e mecanismos que possivelmente ocorreram na bioabsorção.

Figura 22 - Espectro comparativo do FTIR do consórcio liofilizado antes e após a bioabsorção de Cd^{2+}

De acordo com a Figura 22, por meio da análise de espectroscopia no presente estudo, a biomassa liofilizada antes da bioabsorção de Cd^{2+} , apresentou picos com transmitância 3.294 cm^{-1} ; 2.930 cm^{-1} ; 2.925 cm^{-1} ; 2.860 cm^{-1} ; 1.649 cm^{-1} ; 1.541 cm^{-1} ; 1.454 cm^{-1} ; 1.402 cm^{-1} ; 1.240 cm^{-1} ; 1.149 cm^{-1} ; 1.055 cm^{-1} e 534 cm^{-1} . É possível correlacionar comprimentos de onda a possível presença de alguns grupos funcionais, que podem ser observados conforme a Tabela 7 (Adaptado de [115,116,124,153–157]).

Tabela 7 - Possíveis grupos funcionais presentes no consórcio liofilizado referente a bioissorção de Cd^{2+} obtidos com o espectro de FTIR (Adaptado de [115,116,123,153–157]).

Comprimento de onda (cm^{-1})	Tipo de vibração	Tipo funcional	Referência
2400-3400	Alongamento de O-H	Ácidos carboxílicos	[115]
3200-3400	Estiramento de OH	Componentes poliméricos	[153]
2930	Estiramento assimétrico	Vibração do CH_2	[153]
2500-3000	Estiramento de O-H	Ácido carboxílico	[154]
2925	Assimétrica de -CH	-	[116]
2860	Alongamento de H-C-H	-	[124]
2350	$\text{C}\equiv\text{C}$	Alcenos	[155]
1640-1660	Alongamento $\text{C}=\text{O}$	Proteínas	[153]
1640-1660	C-N (amida primária)	Proteínas	[153]
1540	Amida secundária, N-H	-	[156]
1500-2000	Estiramento $\text{C}=\text{O}$	Ácidos carboxílicos	[157]
1455	Deformação de CH_2	-	[153]
1400-1410	Alongamento de $\text{C}=\text{O}$	Carboxilatos	[153]
	Deformação de OH	Álcoois e fenóis	
1240	Deformação de $\text{C}=\text{O}$	Ácidos Carboxílicos	[153]
1130-1160	Alongamento C-O-C	Polissacarídeos	[153]
1040-1070	Alongamento de OH	-	[153]
<1.000	Várias bandas visíveis	Fosfato ou enxofre	[153]

Por meio da Tabela 7 (Adaptado de [115,116,123,153–157]) foi observado que os possíveis grupos funcionais presentes no consórcio liofilizado antes da bioissorção foram ácidos carboxílicos; componentes poliméricos; alcenos; proteínas; carboxilatos; álcoois; fenóis; polissacarídeos e fosfato ou enxofre.

A detecção de picos após a bioissorção também foi realizada. A faixa de 2.500 à 3.000 cm^{-1} pode apresentar ligações de grupos hidroxila (OH) de ácidos carboxílicos [154]. Foi observado que o pico de 2.930 cm^{-1} (antes da bioissorção) foi deslocado para 2.948 cm^{-1} (após a bioissorção); o pico de 2.925 cm^{-1} (antes da bioissorção) foi deslocado para 2.933 cm^{-1} (após a bioissorção) e o pico de 2.860 cm^{-1} (antes da bioissorção) foi deslocado para 2.848 cm^{-1} . Picos na faixa de 950 cm^{-1} à 1.300 cm^{-1} podem ser referentes a presença de grupos de C-O [155], ou

seja, grupos de carboxila. Foi possível observar o surgimento do pico de 1.300 cm^{-1} após a bioissorção. A faixa de 1.040 cm^{-1} à 1.070 cm^{-1} é referente ao alongamento de OH [153]. Foi observado que o pico de 1.052 cm^{-1} (antes da bioissorção) não foi detectado após a bioissorção, ocorrendo a detecção dos picos de 1.055 cm^{-1} e 1.041 cm^{-1} . A presença de grupos de deformação de COOH pode ser atribuída a picos inferiores a 650 cm^{-1} [157]. O pico de 534 cm^{-1} (antes da bioissorção) foi deslocado para o pico 555 (após a bioissorção).

Foram verificados picos possivelmente relacionados a presença de grupos hidroxila (OH) presentes em ácidos carboxílicos, e de grupos de carboxila (-COOH). Assim, ocorreram possíveis interações químicas de troca iônica entre os átomos de hidrogênio dos grupos de hidroxila, e dos átomos de hidrogênio dos grupos de carboxila.

5.1.3. Análise comparativa em espectroscopia de infravermelho do consórcio autoclavado antes e após a bioissorção de Cd^{2+}

A análise comparativa em espectroscopia de infravermelho do consórcio autoclavado antes e após a bioissorção de Cd^{2+} pode ser observada de acordo com a Figura 23.

Figura 23 - Espectro comparativo do FTIR do consórcio autoclavado antes e após a bioissorção de Cd^{2+}

De acordo com a Figura 23, os picos de transmitância referentes a biomassa autoclavada antes da bioissorção de Cd^{2+} foram: 3.267 cm^{-1} ; 2.951 cm^{-1} ; 2.933 cm^{-1} ; 2.887 cm^{-1} ; 2.864 cm^{-1} ; 1.625 cm^{-1} ; 1.520 cm^{-1} ; 1.452 cm^{-1} ; 1.437 cm^{-1} ; 1.398 cm^{-1} ; 1.234 cm^{-1} ; 1.157 cm^{-1} ; 1.045 cm^{-1} ; 771 cm^{-1} ; 688 cm^{-1} ; 523 cm^{-1} ; 517 cm^{-1} ; 511 cm^{-1} ; 501 cm^{-1} ; 478 cm^{-1} ; 461 cm^{-1} ; 422 cm^{-1} ; 418 cm^{-1} ; 406 cm^{-1} e 395 cm^{-1} .

A Tabela 8 (Adaptado de [115,124,153,154,157,158]), correlaciona alguns valores de comprimentos de onda detectados a possível presença de alguns grupos funcionais.

Tabela 8 - Possíveis grupos funcionais presentes no consórcio autoclavado referente a bioissorção de Cd^{2+} obtidos com o espectro de FTIR (Adaptado de [115,124,153,154,157,158]).

Comprimento de onda (cm^{-1})	Tipo de vibração	Tipo funcional	Referência
2400-3400	Alongamento de O-H	Ácidos carboxílicos	[115]
3200-3400	Estiramento de OH	Componentes poliméricos	[153]
2500-3000	Estiramento de O-H	Ácido carboxílico	[154]
2860	Alongamento de H-C-H	-	[124]
~1625	C=O	Ácidos carboxílicos	[157]
1386-1610	C=O	Cetona, aldeído e carboxil	[154]
1500-2000	Estiramento C=O	Ácidos carboxílicos	[157]
1500-2000	Estiramento C=C	Alcanos	[157]
1452	Bandas de C=O	-	[115]
1355-1450	Estiramento de C-O-H	Ácidos carboxílicos	[157]
1234	Vibração de C=O	Carboxilatos, ácidos carboxílicos	[158]
1130-1160	Alongamento C-O-C	Polissacarídeos	[153]
1040-1070	Alongamento de OH	-	[153]
<1.000	Várias bandas visíveis	Fosfato ou enxofre	[153]

De acordo com o observado conforme a Tabela 8 (Adaptado de [115,124,153,154,157,158]), os possíveis grupos funcionais presentes no consórcio autoclavado foram ácidos carboxílicos; compostos poliméricos; cetona, aldeído, carboxil; alcanos; carboxilatos; polissacarídeos e fosfato ou enxofre.

Picos na faixa de 2.500 à 3.000 cm^{-1} podem apresentar ligações de grupos hidroxila (OH) de ácidos carboxílicos [154]. O pico de 2.864 cm^{-1} (antes da

bioissorção) foi deslocado para o pico de 2.847 cm^{-1} (após a bioissorção). Foi observada a formação dos picos de 1.323 cm^{-1} após a bioissorção. A possível presença de grupos de fosfato ou enxofre pode ser atribuída a picos inferiores a 1.000 cm^{-1} [153]. O pico de 771 cm^{-1} (antes da bioissorção) foi deslocado para o pico de 769 cm^{-1} (após a bioissorção). Picos inferiores a 650 cm^{-1} podem ser associados a deformação de COOH [157]. O pico de 523 cm^{-1} (antes da bioissorção) foi deslocado para o pico 552 cm^{-1} (após a bioissorção). O pico de 517 cm^{-1} (antes da bioissorção) foi deslocado para o pico 498 cm^{-1} (após a bioissorção). O pico de 511 cm^{-1} (antes da bioissorção) foi deslocado para 494 cm^{-1} (após a bioissorção). O pico 501 cm^{-1} (antes da bioissorção) foi deslocado para o 482 cm^{-1} (após a bioissorção). O pico de 461 cm^{-1} (antes da bioissorção) foi deslocado para o pico 440 cm^{-1} (após a bioissorção). O pico de 422 cm^{-1} (antes da bioissorção) foi deslocado para o pico 405 cm^{-1} (após a bioissorção). O pico de 418 cm^{-1} (antes da bioissorção) foi deslocado para o pico 395 cm^{-1} (após a bioissorção). Os picos de valor 406 cm^{-1} e 395 cm^{-1} não foram detectados após a bioissorção, sendo detectado um pico de 374 cm^{-1} .

Desta maneira, foram verificados picos relacionados a presença de grupos hidroxila (OH), e picos associados a deformação de carboxila (COOH). Ou seja, houve a possibilidade de terem ocorrido interações químicas de troca iônica entre os átomos de hidrogênio dos grupos de hidroxila (-CHOH) e dos grupos de carboxila (COOH). Também foi verificada a presença de picos associados a possibilidade de grupos funcionais de fosfato ou enxofre.

5.1.4. Análise comparativa em espectroscopia de infravermelho do carvão ativado antes e após a bioissorção de Cd^{2+}

A análise comparativa em espectroscopia de infravermelho do carvão ativado antes e após a bioissorção de Cd^{2+} pode ser observada conforme a Figura 24.

Figura 24 - Espectro comparativo do FTIR do carvão ativado antes e após a biossorção de Cd^{2+}

Conforme observado na Figura 24, dentre os picos de transmitância do carvão ativado estão os picos de 2.977 cm^{-1} ; 2.958 cm^{-1} ; 2.350 cm^{-1} ; 1.562 cm^{-1} ; 867 cm^{-1} . Possíveis grupos funcionais podem ser relacionados a comprimentos de onda, conforme Tabela 9 (Adaptado de [115,154,155,157]).

Tabela 9 - Possíveis grupos funcionais presentes no carvão ativado referente a biossorção de Cd^{2+} obtidos com o espectro de FTIR (Adaptado de [115,154,155,157]).

Comprimento de onda (cm^{-1})	Tipo de vibração	Tipo funcional	Referência
2400-3400	Alongamento de O-H	Ácidos carboxílicos	[115]
2500-3000	Estiramento de O-H	Ácido carboxílico	[154]
2350	$\text{C}\equiv\text{C}$	Alcenos	[155]
1386-1610	$\text{C}=\text{O}$	Cetona, aldeído e carboxil	[154]
1500-2000	Estiramento $\text{C}=\text{O}$	Ácidos carboxílicos	[157]
1500-2000	Estiramento $\text{C}=\text{C}$	Alcanos	[157]
867	C-H aromático	Anéis de benzeno aromático	[155]

Conforme observado na Tabela 9 (Adaptado de [115,154,155,157]), a faixa de picos de 2.500 à 3.000 cm^{-1} pode apresentar ligações de grupos hidroxila (OH) de ácidos carboxílicos [154]. O pico de 2.958 cm^{-1} (antes da bioissorção) foi deslocado para o pico 2.953 cm^{-1} (após a bioissorção). A faixa de picos de 2.217 cm^{-1} à 2.377 cm^{-1} pode estar associada ao estiramento de grupos de alcinos [159]. O pico de 2.350 cm^{-1} (antes da bioissorção) foi deslocado para o pico 2.347 cm^{-1} (após a bioissorção). A faixa de 1.386 cm^{-1} à 1.610 cm^{-1} pode estar relacionada a presença de cetona, aldeído e carboxil [154]. O pico de 1.562 cm^{-1} (antes da bioissorção) foi deslocado para o pico 1.560 cm^{-1} (após a bioissorção). O pico referente ao comprimento de 867 cm^{-1} faz referência a possibilidade de anéis aromáticos [155]. Além disso, picos inferiores a 1.000 cm^{-1} podem ser atribuídos a possível presença de grupos de fosfato ou enxofre [153]. O pico de 867 cm^{-1} (antes da bioissorção) foi descolado para o pico de 860 cm^{-1} (após a bioissorção).

Foram verificados picos relacionados a presença de grupos hidroxila de ácidos carboxílicos (COOH) possibilitando a ocorrência de interações químicas de troca iônica entre os átomos de hidrogênio dos grupos de hidroxila (OH). Também foi observada a possível presença de grupos funcionais como alcinos, fosfato ou enxofre e anéis aromáticos.

5.1.5. Análise comparativa em FTIR entre consórcios bacterianos referentes à bioissorção de Cd^{2+} e o carvão ativado

A análise comparativa em FTIR entre consórcios bacterianos referentes à bioissorção de Cd^{2+} e o carvão ativado, contribuiu para a observação de que as biomassas bacterianas apresentaram maior quantidade de picos de transmitância, e assim, maior quantidade de grupos funcionais, em relação ao carvão ativado, indicando a possibilidade do motivo da maior captação metálica ter ocorrido com o uso de consórcios bacterianos em relação ao carvão ativado. Grupos funcionais aniônicos presentes no peptidoglicano, nos ácidos teicóicos, ácidos teichurônicos, fosfolipídeos e lipopolissacarídeos, são os principais responsáveis pelo caráter aniônico do bioissorvente, gerando a capacidade de ligação do metal à parede celular [6]. Os polissacarídeos, por exemplo, podem apresentar grupos funcionais constituídos por amina, carboxila e sulfato [160].

5.2 ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO POR MEIO DE SOLUÇÃO SINTÉTICA MONOELENTAR DE ÍONS DE CÁDMIO (II)

5.2.1. Influência do pH

A influência do pH na bioissorção dos íons de Cd^{2+} foi observada por meio de estudos iniciais com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de adsorventes e com a utilização de valores de pH 3, 5 e 7. Os resultados da bioissorção de Cd^{2+} com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de adsorventes, podem ser observados conforme Tabela 10.

Tabela 10 - Efeito do pH na porcentagem de remoção de Cd^{2+} por meio de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de adsorventes

<i>pH</i>	<i>Adsorvente</i>	<i>Captação metálica (mg.g^{-1})</i>	<i>Porcentagem de remoção</i>
3	Consórcio liofilizado	0	0
	Consórcio autoclavado	46	17
	Carvão ativado	15	7
5	Consórcio liofilizado	57	8
	Consórcio autoclavado	59	21
	Carvão ativado	21	8
7	Consórcio liofilizado	109	16
	Consórcio autoclavado	177	50
	Carvão ativado	116	24

De acordo com os resultados da Tabela 10, foi observado que o aumento dos valores de pH gerou o aumento da captação metálica e da porcentagem de remoção de Cd^{2+} . Também foi observado que para $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de biomassa liofilizada, a bioissorção não ocorreu ao ser submetida à pH 3, devido ao caráter dessortivo de pH, em que ocorreu a competição entre os hidrogênios do pH de caráter ácido e os íons de cádmio, por campos e grupos funcionais dos adsorventes.

Por meio dos valores apresentados na Tabela 10, foi construída a Figura 25, na qual é possível observar efeito do pH na captação de Cd^{2+} .

Figura 25 - Efeito do pH na captação metálica de Cd^{2+} utilizando $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de diversos adsorventes

Continuando a análise em pH 3, de acordo com a Figura 25, o consórcio autoclavado obteve a maior captação de Cd^{2+} , sendo de 46 mg.g^{-1} , seguida pelo carvão ativado com 15 mg.g^{-1} . Analisando os dados referentes aos outros valores de pH testados, em pH 5 e em pH 7, o consórcio autoclavado foi o adsorvente que apresentou a maior captação de Cd^{2+} , sendo respectivamente de 59 mg.g^{-1} e 177 mg.g^{-1} .

A discussão para a possível explicação desses fenômenos está associada ao fato da maioria dos micro-organismos já serem carregados negativamente, e a ionização de sua superfície poder ser afetada com pH ácido ou alcalino, uma vez que em pH mais ácido, pode haver a protonação, enquanto o aumento do pH está associado a desprotonação, favorecendo a atração eletroquímica de cátions [6,52,161,162]. Outro parâmetro também observado devido ao efeito do pH, foi a porcentagem de remoção, conforme demonstrado na Figura 26.

Figura 26 - Efeito do pH na % Remoção de Cd^{2+} utilizando $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ diversos adsorventes

De acordo com a Figura 26, o consórcio autoclavado no pH 3 apresentou 17 % e 10 % a mais de remoção, ao ser comparado respectivamente, com o consórcio liofilizado e o carvão ativado. Analisando os dados referentes ao pH 5, o consórcio autoclavado obteve a maior porcentagem de remoção, sendo de 21 %. Nesse pH, foi observado que tanto o consórcio liofilizado, quanto o carvão ativado, apresentaram 8 % de remoção. No entanto, conforme já demonstrado, a capacidade de captação metálica do consórcio liofilizado foi superior ao do carvão ativado, sendo respectivamente de 57 mg.g^{-1} e 21 mg.g^{-1} .

A porcentagem de remoção está relacionando a porcentagem removida do sistema, no entanto, em uma comparação entre adsorventes, ao analisar somente esse parâmetro não é possível saber a quantidade de adsorvente que foi utilizada para essa remoção. Assim, em termos comparativos entre diferentes adsorventes, o parâmetro de captação metálica (q_e) é utilizado, por indicar a quantidade de metal, em miligramas, adsorvida por um grama de adsorvente, estando de acordo com ASUQUO et al., 2017 [80], que menciona que a quantidade captada nesse parâmetro é apresentada por massa de adsorvente utilizado.

Em pH 7 foi observada a maior remoção metálica com o consórcio autoclavado, sendo de 50 %. Assim, o consórcio autoclavado apresentou 26 % e 34 % a mais de remoção quando comparado respectivamente, ao carvão ativado e

ao consórcio liofilizado. Desta maneira, observou-se que o melhor pH foi o de valor 7, para o consórcio autoclavado, devido a maior captação metálica apresentada.

Os presentes resultados estão de acordo com o observado por AHEMAD; KIBRET, 2013 [163] que reportou a associação do decaimento da captação de cátions de metais com o decaimento do pH de 6,0 para 2,5.

REMENÁVORÁ et al., 2012 [158] utilizou lodo ativado na remoção de íons de Cd^{2+} , e também obteve maior bioadsorção de cádmio para maiores valores de pH, uma vez que informou que em pH 6 houve maior bioadsorção de Cd^{2+} , se comparado ao pH 4 e ao pH 2. Lodos ativados são associados a consórcios, uma vez que apresentam diversos micro-organismos.

ZERE et al., 2012, [164] também observou a remoção de íons de Cu^{2+} , por meio de lodo ativado seco, observando o aumento da porcentagem de remoção, com o aumento do pH.

Outro fator que merece destaque é o monitoramento do pH, indicado uma vez que mecanismos que comprometem o controle da bioadsorção, como espécies catiônicas e a competição por sítios ativos podem ocorrer [165]. Durante os experimentos de bioadsorção foi necessária a correção do pH, sendo que o pH 7 no experimento em presença de cádmio, ao ser verificado inúmeras vezes depois de alguns minutos em agitação, apresentou valor reduzido, corroborando com o estudo de VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008 [6], ao qual citou um dos motivos da mudança do pH como sendo consequência da interação química da biomassa e do adsorvente.

5.2.2. Influência da concentração de adsorventes

A influência da concentração de adsorventes na captação metálica de Cd^{2+} foi observada por meio da variação de concentração de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$, $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ nos ensaios utilizando concentração de 100 mg.L^{-1} de solução monoelementar desse metal em pH 7.

Por meio da Tabela 11 foi possível observar os valores da captação metálica para as concentrações de adsorventes estudados, em pH 7.

Tabela 11 - Efeito da concentração de adsorventes na captação metálica de Cd^{2+} em pH 7

<i>Concentração de adsorvente (g.L^{-1})</i>	<i>Adsorvente</i>	<i>Captação metálica (mg.g^{-1})</i>	<i>Porcentagem de remoção</i>
0,1	Biomassa liofilizada	113	12
0,5		109	16
1,0		110	34
0,1	Biomassa autoclavada	294	27
0,5		177	50
1,0		68	55
0,1	Carvão ativado	187	19
0,5		116	24
1,0		17	13

Conforme analisado na Tabela 11, foi possível observar que menores concentrações de adsorventes tenderam a maiores captações de Cd^{2+} e menores porcentagens de remoção desse metal. A concentração que captou mais metal foi a de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ de consórcio autoclavado, com 294 mg.g^{-1} , seguida das concentrações de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ e 1 g.L^{-1} para o mesmo adsorvente, apresentando captações de 177 mg.g^{-1} e 68 mg.g^{-1} , respectivamente.

VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008 [6], A. OZÖR et al., 2004 [166], JAIKUMAR; RAMAMURTHI, 2009 [167] e ESPOSITO et al., 2001 [168], também associaram que maiores concentrações de adsorventes resultam em menores captações metálicas. Assim, a influência da concentração de adsorventes na captação de Cd^{2+} em pH 7, também foi analisada por meio da Figura 27.

Figura 27 - Influência da concentração de adsorventes na q_e de Cd^{2+} em pH 7

De acordo com os resultados observados na Figura 27, apenas a biomassa liofilizada de concentração 1 g.L^{-1} em pH 7, apresentou captação superior, a de concentração $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ para o mesmo biossorvente. As captações para 1 g.L^{-1} e $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, foram respectivamente de 110 mg.g^{-1} e 109 mg.g^{-1} . No entanto, a diferença de captação foi considerada desprezível nesse caso, pois são valores muito próximos, apresentando em torno de 5 % de erro de leitura de análise química. Ou seja, tirando esse caso, todos os outros experimentos no presente estudo, utilizando Cd^{2+} apresentaram maiores captações de metal com menores concentrações de adsorventes.

Segundo A. OZÖR et al., 2004 [166] a possível causa para que maiores quantidades de biomassa resultem em menores captações metálicas, está relacionada a instauração de algumas superfícies do adsorvente, porque há uma menor utilização da capacidade de sorção deste. A influência da concentração de adsorventes na porcentagem de remoção de Cd^{2+} em pH 7, também foi analisada por meio da Figura 28.

Figura 28 - Influência da concentração de adsorventes na porcentagem de remoção de Cd²⁺ em pH 7

De acordo com a Figura 28, com a utilização de 1 g de carvão ativado em pH 7, a porcentagem de remoção foi inferior ao de 0,5 g.L⁻¹ e ao de 0,1 g.L⁻¹, utilizando o mesmo adsorvente.

A utilização de consórcios bacterianos, por meio de lodo ativado, na remoção de Cd²⁺ tem sido alvo de alguns estudos, conforme demonstrado na Tabela 12.

Tabela 12 - Efeito da concentração de diferentes lodos ativados (consórcios) na captação de Cd²⁺ por modelo de Langmuir

<i>Concentração de adsorvente (g.L⁻¹)</i>	<i>Captação metálica (mg.g⁻¹)</i>	<i>Referência</i>
2,5	0,003	[158]
1,0	0,002	[169]
1,0	0,002	[170]
1,0	204	[117]
1,0	256	[117]
1,0	217	[117]
1,0	212	[117]
1,0	84	[116]

Por meio da Tabela 12, foi possível observar os valores aproximados da captação metálica para as concentrações de diversos tipos de lodo ativado, indicando desta maneira que os valores da captação de Cd^{2+} do presente estudo estão superiores a algumas captações que utilizaram $2,5 \text{ mg.g}^{-1}$ e 1 mg.g^{-1} , e inferiores a outras, como por exemplo, a de 1 g.L^{-1} e $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ de lodo ativado.

Foi possível observar que uma mesma concentração de biomassa pode apresentar diversos resultados biossorbitivos, influenciados não apenas pela concentração de biossorvente utilizada, mas também por parâmetros operacionais como pH; preparo de biomassa e meios de culturas utilizados. O estudo de SOLTANO; JAFARI; KHORRAMABADI, 2009 [117], por exemplo, apresentou uma maior captação metálica de Cd^{2+} para os lodo ativado (consórcio) que passou por pré-tratamento de H_2O_2 , com captação de 256 mg.g^{-1} ; para o consórcio que passou por pré-tratamento de NaOH apresentando captação de Cd^{2+} de 217 mg.g^{-1} ; e para o lodo ativado com pré-tratamento de etanol, apresentando 212 mg.g^{-1} ; enquanto o lodo ativado (consórcio) não tratado, apresentou captação de 204 mg.g^{-1} [117]. Pré-tratamentos intensificam a ativação de grupos funcionais presentes nas estruturas bacterianas.

5.2.3. Influência do preparo da biomassa

A influência do preparo da biomassa foi reportada por meio da comparação entre a biomassa liofilizada e a biomassa autoclavada. Na biomassa autoclavada ocorreu a desnaturação protéica com o aquecimento, e desta maneira a atividade biológica foi perdida.

Assim, uma das possibilidades da biomassa autoclavada ter apresentado captação metálica maior, por exemplo, de 294 mg.g^{-1} para $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ e pH 7 em relação à biomassa apenas liofilizada, que nas mesmas condições, apresentou captação metálica de 113 mg.g^{-1} , foi devido a ocorrência do rompimento da membrana celular com a autoclavagem resultando na exposição da biomassa à alta temperatura (121°C).

Na liofilização, os componentes intracelulares presentes na célula, foram expostos à superfície desta, e com isso, ao se ativar os grupos funcionais, ocorreu uma captação mais eficaz da biomassa autoclavada em relação à apenas liofilizada.

O aspecto visual da biomassa liofilizada e o da biomassa autoclavada, referentes ao consórcio inoculado em presença de cádmio, são apresentados de acordo com a Figura 29.

Figura 29 - Aspecto visual do consórcio referente ao Cd^{2+} . a) Consórcio liofilizado. b) Consórcio autoclavado

Conforme foi observado na Figura 29, diferentes preparos de biomassa também geraram aspectos visuais diversificados entre estas. Foi possível observar que a biomassa autoclavada e seca apresenta não só a coloração mais escura, mas também um aspecto mais poroso em relação à apenas liofilizada.

Os aspectos visuais diversificados entre os tipos de tratamento, também foram observados durante os experimentos de bio sorção utilizando biomassa liofilizada e autoclavada, e observados para todas as concentrações de biomassa estudadas em pH 7 e para todos os valores de pH testados com concentração de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de biomassa.

Conforme a Figura 30, é possível observar o aspecto visual entre os consórcios liofilizados e/ou autoclavados em pH 3, pH 5 e pH 7, com $100 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ e $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

Figura 30 - Ensaio de bioacumulação utilizando 0,5 g.L⁻¹ de biomassa e 100 g.L⁻¹ de Cd²⁺ em pH 3, pH 5 e pH7. a) Biomassa liofilizada. b) Biomassa autoclavada.

De acordo com a Figura 30, a biomassa autoclavada apresentou aspecto menos solúvel em todos os valores de pH testados, se comparada à biomassa liofilizada de mesma concentração. O aspecto visual da biomassa autoclavada, está relacionado à insolubilidade da solução. Ou seja, a análise visual do presente estudo corrobora com a explicação de LIRA et al., 2004 [171] de que com o tratamento térmico ocorre a desnaturação protéica, ou seja, as proteínas tornam-se insolúveis.

Assim, foi possível observar que diferentes pré-tratamentos resultam em diversos resultados de bioacumulação, conforme os resultados do estudo de SOLTANI;

JAFARI; KHORRAMABADI, 2009 [117], que realizou a biossorção de Cd^{2+} por meio de três diferentes pré-tratamentos no lodo ativado com H_2O_2 , NaOH e de etanol.

5.2.4. Influência da concentração de Cd^{2+}

A influência da concentração de Cd^{2+} foi analisada por meio da variação de concentrações de 10 mg.L^{-1} ; 50 mg.L^{-1} ; 100 mg.L^{-1} ; 150 mg.L^{-1} e 200 mg.L^{-1} de Cd^{2+} , utilizando concentração de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$. Também foi utilizado o pH 7. A concentração de adsorvente e os valor de pH escolhido para as varrições de concentrações de metais, foi selecionado por ter apresentado captações metálicas mais eficazes.

Foi possível avaliar que conforme a concentração metálica foi aumentada, houve o aumento da captação metálica e aumento da porcentagem de remoção. Os maiores valores aproximados da captação metálica alcançados com 200 mg.L^{-1} de Cd^{2+} , pH 7 e $0,1 \text{ g.L}^{-1}$, pela biomassa liofilizada, biomassa autoclavada e carvão ativado foram respectivamente em torno de 127 mg.g^{-1} ; 446 mg.g^{-1} e 285 mg.g^{-1} .

Uma das possíveis explicações para que a captação metálica aumente para maiores concentrações de metal, é devido a razão entre a disponibilidade de íons na solução e a concentração de adsorvente. Ao utilizar altas concentrações (maiores que 100 mg.L^{-1}) e baixa concentração de adsorvente ($0,1 \text{ g.L}^{-1}$), ocorreu o aumentando da captação metálica em relação a captação de demais concentrações de adsorventes analisadas no presente estudo, pois houve maior disponibilidade de exposição de grupos ativos em contato com a maior disponibilidade de íons de metal.

ANSARI; MALIK, 2007 [172] obteve aumento da captação metálica de Cd^{2+} com o aumento da concentração desse metal, ao utilizar bactéria, sendo as captações em torno de: 5 mg.g^{-1} para 50 mg.L^{-1} Cd^{2+} ; 11 mg.g^{-1} para 100 mg.L^{-1} ; 24 mg.g^{-1} para 200 mg.L^{-1} e 45 mg.g^{-1} para 400 mg.g^{-1} de metal, após 2 h de incubação.

No presente estudo, a captação metálica de Cd^{2+} utilizando bactérias apenas liofilizadas aumentou, com o aumento da concentração desse metal, sendo as captações de: 19 mg.g^{-1} para 10 mg.L^{-1} Cd^{2+} ; 67 mg.g^{-1} para 50 mg.L^{-1} ; 113 mg.g^{-1} para 100 mg.L^{-1} ; 120 mg.g^{-1} para 150 mg.g^{-1} e 127 mg.g^{-1} para 200 mg.g^{-1} de metal, após 2 h de ensaio.

Os valores do presente estudo utilizando biomassa autoclavada apresentaram comportamento similar, sendo as captações de: 20 mg.g⁻¹ para 10 mg.L⁻¹ Cd²⁺; 139 mg.g⁻¹ para 50 mg.L⁻¹; 294 mg.g⁻¹ para 100 mg.L⁻¹; 374 mg.g⁻¹ para 150 mg.g⁻¹ e 445 mg.g⁻¹ para 200 mg.g⁻¹ de metal, após 2h de ensaio.

5.2.5. Isotermas de Langmuir e Freundlich referentes a bioissorção de Cd²⁺ por meio de biomassa apenas liofilizada

As isotermas de Langmuir e de Freundlich referentes a bioissorção de Cd²⁺ por meio de biomassa apenas liofilizada, foram construídas por meio dos ensaios com a variação de Cd²⁺ na solução com concentrações 10 mg.L⁻¹; 50 mg.L⁻¹; 100 mg.L⁻¹; 150 mg.L⁻¹ e 200 mg.L⁻¹. Foi utilizada a concentração de 0,1 g.L⁻¹ de adsorvente, em pH 7, uma vez que essa concentração de biomassa apresentou resultados de captação metálica e de pH mais eficazes. Foi observado que conforme a concentração metálica foi aumentada, para uma mesma quantidade de adsorvente, ocorreu aumento da captação desta. Uma das razões para esse comportamento foi devido a disponibilidade de mais íons na solução.

A curva com o ajuste de dados obtidos para a isoterma de Langmuir linearizada, é representada na Figura 31 sob condições de concentração de 0,1 g.L⁻¹ de biomassa liofilizada; pH7; 28 °C e 150 rpm.

Figura 31 - Bioissorção de Cd²⁺ com biomassa liofilizada ao modelo de Langmuir Linearizado

Conforme observado na Figura 31, o modelo apresentou ajuste próximo à 1, ou seja, se ajustou bem. A curva com o ajuste de dados obtidos para a isoterma de Freundlich linearizada, é representada na Figura 32 sob condições de concentração de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ de biomassa liofilizada; pH7; 28°C e 150 rpm.

Figura 32 - Bioadsorção de Cd^{2+} com biomassa liofilizada aplicada ao modelo de Freundlich Linearizado

Conforme a Figura 32, o modelo de Freundlich também se ajustou bem. No entanto, para a biomassa liofilizada houve um melhor ajuste do modelo de Langmuir, se comprado ao de Freundlich, com valores de R^2 respectivamente de 0,9965 e 0,9734. Os parâmetros encontrados a cada um dos modelos, para a biomassa liofilizada são apresentados conforme Tabela 13.

Tabela 13 - Dados das constantes das isotermas e coeficiente de regressão linear para biomassa liofilizada e Cd^{2+}

Langmuir			Freundlich		
$b \text{ (L/mg)}$	$Q_{\text{máx}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	R^2	K_F	n	R^2
0,0190	178	0,9965	4,3510	1,3	0,9734

De acordo com a Tabela 10, a isoterma de Langmuir do presente estudo foi favorável, uma vez que obteve R_L entre os valores de 0,2 a 0,8. Segundo KURNIAWAN et al., 2012 [137], valores de R_L entre 0 e 1 na isoterma de Langmuir indicam que esta foi favorável. A constante n indica se a natureza do sistema de

adsorção do modelo de Freundlich é favorável quando n for maior que 1 e menor que 10. O presente estudo apresentou valor da constante n de 1,3. Ou seja, o modelo de Freundlich foi favorável.

A comparação entre a isoterma obtida experimentalmente e as isotermas ajustadas são representadas conforme Figura 33.

Figura 33 - Comparação entre a isoterma obtida experimentalmente e as isotermas ajustadas para biomassa liofilizada e Cd^{2+}

De acordo com a Figura 33, foi possível observar que a curva experimental foi ajustada entre as curvas de Langmuir e Freundlich, indicando assim que foi favorável para os dois modelos, mas que o modelo de Langmuir foi o que se ajustou melhor, conforme já comentado, indicando possível ligação de metal em monocamada.

5.2.6. Isotermas de Langmuir e Freundlich referentes a bioadsorção de Cd^{2+} por meio de biomassa autoclavada

As isotermas de Langmuir e de Freundlich referentes a bioadsorção de Cd^{2+} por meio de biomassa autoclavada também foram construídas. Os dados linearizados de Langmuir sob condições de concentração de biomassa de 0,1 g.L⁻¹; pH 7; 28 °C e 150 rpm estão conforme Figura 34.

Figura 34 - Bioadsorção de Cd^{2+} com biomassa autoclavada aplicada ao modelo de Langmuir Linearizado

De acordo com a Figura 34, o modelo de Langmuir linearizado apresentou ajuste adequado. Os dados linearizados de Freundlich sob condições de concentração de biomassa de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$; pH7; 28°C e 150 rpm estão conforme Figura 35.

Figura 35 - Bioadsorção de Cd^{2+} com biomassa autoclavada aplicada ao modelo de Freundlich Linearizado

De acordo com a Figura 35, o modelo linearizado de Freundlich também foi adequado, sendo a Isoterma de Freundlich a mais apropriada, com valor de R^2 0,9896 enquanto a isoterma de Langmuir apresentou R^2 de 0,9746. Os parâmetros obtidos a cada um dos modelos, para a biomassa autoclavada e Cd^{2+} são apresentados conforme Tabela 14.

Tabela 14 - Dados das constantes das isotermas e coeficiente de regressão linear para biomassa autoclavada e Cd^{2+}

Langmuir			Freundlich		
K (L/mg)	$Q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	R^2	K_F	n	R^2
0,0067	769	0,9746	7,1121	1,2	0,9896

Conforme análise realizada por meio da Tabela 14, a isoterma de Langmuir do presente estudo foi favorável, uma vez que obteve R_L entre os valores de 0,4 à 0,9 ou seja, R_L maior que zero e menor que 1. O modelo de Freundlich também foi favorável com o valor da constante n de 1,2. Ou seja, n foi maior que 1 e menor que 10.

A comparação de isotermas referentes ao consórcio autoclavado obtido experimentalmente e as isoterma ajustadas podem ser observadas conforme Figura 36.

Figura 36 - Comparação entre a isoterma obtida experimentalmente e as isotermas ajustadas de Langmuir e Freundlich para biomassa autoclavada e Cd^{2+}

De acordo com a Figura 36, ambos os modelos foram adequados no presente trabalho, não sendo indicando visualmente qual de fato foi o mais apropriado, pois ambos foram adequados e próximos. No entanto, conforme o valor de R^2 de 0,9896 observado com o Modelo de Freundlich, verificou-se que esse modelo foi o mais adequado, com possível ligação de metais em multicamadas às superfícies heterogêneas.

5.2.7. Isotermas de Langmuir e Freundlich referentes a bio sorção de Cd^{2+} por meio de carvão ativado

As isotermas de Langmuir e de Freundlich também foram avaliadas para o carvão ativado. Os dados linearizados de Langmuir sob condições de concentração de carvão ativado de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$; pH7; 28°C e 150 rpm, estão conforme a Figura 37.

Figura 37 - Bio sorção de Cd^{2+} com carvão ativado aplicado ao modelo de Langmuir Linearizado

Conforme a Figura 37, o coeficiente de regressão linear indicou que o modelo foi ajustado adequadamente, enquanto o modelo linearizado de Freundlich pode ser observado conforme Figura 38.

Figura 38 - Biossorção de Cd²⁺ com carvão ativado aplicado ao modelo de Freundlich Linearizado

De acordo com a Figura 38, o coeficiente de regressão linear do modelo de Freundlich está próximo à 1, indicando que o modelo foi bem ajustado. Os parâmetros analisados a cada um dos modelos, para o carvão ativado são apresentados conforme Tabela 15.

Tabela 15 - Dados das constantes das isotermas e coeficiente de regressão linear para carvão ativado e Cd²⁺

Langmuir			Freundlich		
b (L/mg)	Q _{máx} (mg.g ⁻¹)	R ²	K _F	n	R ²
0,0088	476	0,9372	6,8641	1,3	0,9988

Como observado por meio da Tabela 15, a isoterma de Langmuir do presente estudo foi favorável, uma vez que obteve R_L entre os valores de 0,3620 à 0,9191 ou seja, R_L foi superior à 0 e inferior à 1. O presente estudo também apresentou valor da constante n de 1,3330. Isso foi um indicativo e que o que o modelo de Freundlich foi favorável, uma vez que n é superior à 1 e inferior à 10.

A comparação entre a isoterma do carvão ativado com os dados obtidos experimentalmente e as isotermas ajustadas pode ser observada conforme Figura 39.

Figura 39 - Comparação entre a isoterma obtida experimentalmente e as isotermas ajustadas de Langmuir e Freundlich para carvão ativado e Cd^{2+}

Por meio da Figura 39 foi possível observar que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou, estando a curva experimental mais próxima a este modelo. Isso indica ligação de metais em monocamadas sob superfícies heterogêneas.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES UTILIZADOS NA BIOSSORÇÃO DE ÍONS DE NÍQUEL

5.1.6. Consórcio bacteriano referente a bioissorção de Ni^{2+}

O consórcio bacteriano referente a bioissorção de Ni^{2+} ocorreu por meio do meio de cultura LB ágar-ágar, conforme apresentado na Figura 40.

**Figura 40 - Consórcio utilizado na bioissorção de Ni^{2+}
(fator de diluição 1:1.000).**

De acordo com a Figura 40, foi possível observar a ocorrência de consórcio bacteriano referente ao ensaio de níquel, uma vez que foram observadas diferentes colorações de colônias, envolvendo colorações brancas e amarelas. A utilização de consórcio bacteriano gera a vantagem de não necessária a realização da identificação dos micro-organismos, uma vez que a cultura é composta por inúmeras bactérias.

5.1.7. Ensaio granulométricos dos adsorventes utilizados na bioissorção de Ni^{2+}

Os ensaios granulométricos dos adsorventes utilizados na bioissorção de Ni^{2+} foram realizados em análise de Malvern, e podem ser analisados conforme Figura 41.

Figura 41 - Distribuição granulométrica de diversos adsorventes utilizados nos ensaios de bioissorção de Ni^{2+} .

Por meio da Figura 41 foi possível observar que os ensaios referentes ao Ni^{2+} apresentaram $d(0,5)$ de 125 μm para o consórcio autoclavado, seguido respectivamente do $d(0,5)$ de 17 μm para o carvão ativado e de $d(0,5)$ de 12 μm para o consórcio liofilizado referente ao níquel. Além do valor acumulado de $d(0,5)$ também é possível observar por meio da Tabela 16, os valores de $d(0,1)$ e $d(0,9)$.

Tabela 16 - Passantes acumulados das amostras de diversos adsorventes

Acumulado (μm)	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$
Consórcio/Ni liofilizado (μm)	0,9	12	58
Consórcio/Ni autoclavado (μm)	22	125	557
Carvão ativado (μm)	5	17	52

Por meio da Tabela 16 foi possível constatar que o maior diâmetro das partículas em $d(0,5)$ e em $d(0,1)$ foi observado para o consórcio autoclavado, seguido respectivamente do carvão ativado e do consórcio liofilizado. No entanto, $d(0,9)$ apresentou maior diâmetro respectivamente para a biomassa autoclavada, seguida da biomassa liofilizada e do carvão ativado.

5.1.8. Análise comparativa em espectroscopia de infravermelho do consórcio liofilizado antes e após a bioissorção de Ni^{2+}

A análise comparativa em espectroscopia de infravermelho do consórcio liofilizado antes e após a bioissorção de Ni^{2+} , observada conforme a Figura 42 foi realizada para a identificação de possíveis grupos funcionais e mecanismos.

Figura 42 - Espectro comparativo do FTIR do consórcio liofilizado antes e após a bioissorção de Ni^{2+}

De acordo com a Figura 42 do presente estudo, a biomassa liofilizada, apresentou picos com transmitância de 3.286 cm^{-1} ; 3.059 cm^{-1} ; 2.960 cm^{-1} ; 2.958 cm^{-1} ; 2.881 cm^{-1} ; 2.854 cm^{-1} ; 1.646 cm^{-1} ; 1.529 cm^{-1} ; 1.452 cm^{-1} ; 1.398 cm^{-1} ; 1.055 cm^{-1} . Possíveis grupos funcionais podem ser relacionados a comprimentos de onda, conforme a Tabela 17 (Adaptado de [115,153,154,157]).

Tabela 17 - Possíveis grupos funcionais presentes no consórcio liofilizado referente a bioissorção de Ni^{2+} obtidos com o espectro de FTIR (Adaptado de [115,153,154,157]).

Comprimento de onda (cm^{-1})	Tipo de vibração	Tipo funcional	Referência
2400-3400	Alongamento de O-H	Ácidos carboxílicos	[115]
3200-3400	Estiramento de OH	Componentes poliméricos	[153]
2500-3000	Estiramento de O-H	Ácido carboxílico	[154]
1386-1610	C=O	Cetona, aldeído e carboxil	[154]
1640-1660	Alongamento C=O	Proteínas	[153]
1640-1660	C-N (amida primária)	Proteínas	[153]
1500-2000	Estiramento C=O	Ácidos carboxílicos	[157]
1500-2000	Estiramento C=C	Alcanos	[157]
1452	Bandas de C=O	-	[115]
1355-1450	Estiramento de C-O-H	Ácidos carboxílicos	[157]
1040-1070	Alongamento de OH	-	[153]

De acordo com a Tabela 17 (Adaptado de [115,153,154,157]), o consórcio autoclavado possivelmente apresentou ácidos carboxílicos; componentes poliméricos; cetona, aldeído, carboxil; proteínas e alcanos.

A faixa de picos de 1.386 à 1.610 cm^{-1} pode ser atribuída a presença de cetonas, aldeído e carboxil [154]. O pico de 1.646 cm^{-1} (antes da bioissorção) não foi detectado, mas após a bioissorção foram detectados picos como 1.647 cm^{-1} , 1.633 cm^{-1} e 1.632 cm^{-1} . O pico de 1.529 cm^{-1} (antes da bioissorção) não foi detectado, mas após a bioissorção detectaram-se os picos de 1.481 cm^{-1} e 1.473 cm^{-1} . Além disso, também foram detectados os picos de 1.458 cm^{-1} ,

1.433 cm^{-1} e 1.381 cm^{-1} . Picos inferiores a 650 cm^{-1} podem ser associados a possível deformação de COOH [157]. Também foram observadas após a biossorção, a identificação de picos como 659 cm^{-1} e 651 cm^{-1} .

Desta maneira, no presente estudo, foi observada a possível presença de aldeídos e carboxil, além da possível ocorrência de interações químicas de troca iônica entre os átomos de hidrogênio dos grupos de hidroxila (OH) de ácidos carboxílicos (COOH).

5.1.9. Análise comparativa em espectroscopia de infravermelho do consórcio autoclavado antes e após a biossorção de Ni^{2+}

A análise comparativa em espectroscopia de infravermelho do consórcio autoclavado antes e após a biossorção de Ni^{2+} , observada conforme a Figura 43 foi realizada para a identificação de possíveis grupos funcionais presentes no biossorvente e a ocorrência de possíveis mecanismos.

Figura 43 - Espectro comparativo do FTIR do consórcio autoclavado antes e após a biossorção de Ni^{2+}

Conforme a Figura 43, comprimentos de transmitância foram identificados antes da biossorção de Ni^{2+} : 3.271 cm^{-1} ; 2.949 cm^{-1} ; 2.928 cm^{-1} ; 2.872 cm^{-1} ;

2.850 cm^{-1} ; 1.625 cm^{-1} ; 1.524 cm^{-1} ; 1.450 cm^{-1} ; 1.398 cm^{-1} ; 1.233 cm^{-1} ; 1.153 cm^{-1} e 521 cm^{-1} . Alguns grupos funcionais foram relacionados a determinados comprimentos de onda, conforme observado na Tabela 18 (Adaptado de [115,153,154,157,173]).

Tabela 18 - Possíveis grupos funcionais presentes no consórcio liofilizado referente a bio sorção de Ni^{2+} obtidos com o espectro de FTIR (Adaptado de [115,153,154,157,173]).

Comprimento de onda (cm^{-1})	Tipo de vibração	Tipo funcional	Referência
2400-3400	Alongamento de O-H	Ácidos carboxílicos	[115]
3200-3400	Estiramento de OH	Componentes poliméricos	[153]
2500-3000	Estiramento de O-H	Ácido carboxílico	[154]
1386-1610	C=O	Cetona, aldeído e carboxil	[154]
1640-1660	Alongamento C=O	Proteínas	[153]
1640-1660	C-N (amida primária)	Proteínas	[153]
1500-2000	Estiramento C=O	Ácidos carboxílicos	[157]
1500-2000	Estiramento C=C	Alcanos	[157]
1452	Bandas de C=O	-	[115]
1355-1450	Estiramento de C-O-H	Ácidos carboxílicos	[157]
~1.205	Ligação CC	-	[173]
~1.100	-	Sulfato	[154]
1040-1070	Alongamento de OH	-	[153]

De acordo com a Tabela 18 (Adaptado de [115,153,154,157,173]), foi observado que o consórcio liofilizado referente ao Ni^{2+} possivelmente apresentou grupos funcionais como ácidos carboxílicos, componentes poliméricos e alcanos.

A faixa de picos de 1.500 à 2.000 cm^{-1} pode ser atribuída a possível presença de ácidos carboxílicos [157]. O pico de 1.625 cm^{-1} (antes da bioissorção) não foi detectado, mas após a bioissorção foram detectados os picos, 1.635 cm^{-1} e 1.645 cm^{-1} . Picos na faixa de 1.386 cm^{-1} à 1.610 cm^{-1} podem ser atribuídos a possível presença de cetonas, aldeídos e carboxilas [154]. Foi detectado o pico de 1.450 cm^{-1} (antes da bioissorção), que foi deslocado para o pico de 1.456 cm^{-1} (após a bioissorção). O pico de 1.398 cm^{-1} (antes da bioissorção) foi deslocado para o pico de 1.402 cm^{-1} (após a bioissorção). A faixa de pico de 950 cm^{-1} à 1.300 cm^{-1} apresenta a possibilidade de grupos de C-O [155]. Após a bioissorção, foi identificado o pico de 1.300 cm^{-1} . Picos próximos à 1.100 cm^{-1} são associados a possível presença de sulfato [154]. O pico de 1.153 cm^{-1} (antes da bioissorção) foi deslocado para o pico de 1.157 cm^{-1} (após a bioissorção). Picos inferiores a 650 cm^{-1} são associados a possível presença de grupos de deformação de COOH [157]. Foi detectado que o pico de 521 cm^{-1} (antes da bioissorção) foi deslocado para o pico de 541 cm^{-1} (após a bioissorção). Após a bioissorção, também foi detectado o pico de 482 cm^{-1} .

Assim, no presente estudo foi observada a possível participação de ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e carboxilas, e sulfato. Devido a possível presença de ácidos carboxílicos, houve a possibilidade de ocorrência de interações químicas de troca iônica devido aos átomos de hidrogênio dos grupos de hidroxila (OH).

5.1.10. Análise comparativa em espectroscopia de infravermelho do carvão ativado antes e após a bioissorção de Ni^{2+}

A análise comparativa em espectroscopia de infravermelho do carvão ativado antes e após a bioissorção de Ni^{2+} , observada conforme a Figura 44 foi realizada para a identificação de possíveis grupos funcionais e possíveis mecanismos.

Figura 44 - Espectro comparativo do FTIR do carvão ativado antes e após a bioadsorção de Ni^{2+}

Conforme a Figura 44, valores de picos inferiores a 650 cm^{-1} são associados a possível presença de grupos de deformação de COOH [157]. O pico de 867 cm^{-1} (antes da bioadsorção) foi deslocado para o pico de 862 cm^{-1} (após a bioadsorção). Após a bioadsorção, foram detectados os picos de 795 cm^{-1} e de 656 cm^{-1} .

Assim, no presente estudo foi observada a possível presença de ácidos carboxílicos (COOH), contribuindo para a possibilidade de troca iônica dos átomos de hidrogênio dos grupos de hidroxila (OH).

5.1.11. Análise comparativa em FTIR entre consórcios bacterianos referentes à bioadsorção de Ni^{2+} e o carvão ativado

A análise e comparativa em FTIR entre consórcios bacterianos referentes à bioadsorção de Ni^{2+} e o carvão ativado pode observar que os consórcios bacterianos apresentaram maior presença de ondas de transmitância, em relação ao carvão ativado, e conseqüentemente há a possibilidade de mais grupos funcionais estarem presentes na biomassa microbiana.

Grupos funcionais aniônicos geraram um caráter aniônico no bioadsorvente, [6], corroborando para a possibilidade da presença de mais picos e mais grupos

funcionais nos consórcios serem os responsáveis pela maior captação metálica gerada nos micro-organismos, em relação ao carvão ativado.

5.4 ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO POR MEIO DE SOLUÇÃO MONOELENTAR DE ÍONS DE NÍQUEL (II)

5.4.1 Influência do pH

A influência do pH na bioissorção dos íons de Ni^{2+} foi observada por meio de estudos iniciais com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de adsorventes, com experimentos submetidos a pH 2, 4 e 6. Os resultados da bioissorção de Cd^{2+} com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de adsorventes, podem ser observados conforme Tabela 19.

Tabela 19 - Efeito do pH na porcentagem de remoção de Ni^{2+} por meio de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de adsorventes

<i>pH</i>	<i>Adsorvente</i>	<i>Captação metálica (mg.g^{-1})</i>	<i>Porcentagem de remoção</i>
2	Consórcio liofilizado	0	0
	Consórcio autoclavado	3	2
	Carvão ativado	0	0
4	Consórcio liofilizado	0	0
	Consórcio autoclavado	6	4
	Carvão ativado	0	0
6	Consórcio liofilizado	3	7
	Consórcio autoclavado	10	8
	Carvão ativado	2	5

De acordo com os resultados da Tabela 19, foi observado que na bioissorção de Ni^{2+} o maior pH testado foi o que apresentou a maior porcentagem de remoção e maior captação metálica desse metal. Também foi possível observar que em valores inferiores ou iguais ao pH 4 a bioissorção de Ni^{2+} não ocorreu com a biomassa liofilizada e o carvão ativado. Essas ocorrências foram atribuídas devido ao caráter dessortivo do pH em valores inferiores ao pH 4. Ou seja, conforme KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998 [105] essa faixa de pH está relacionada a processos de dessorção.

O efeito do pH na bioissorção de Ni^{2+} também pode ser observado conforme a Figura 45.

Figura 45 - Efeito do pH captação metálica de Ni^{2+} utilizando $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de diversos adsorventes

De acordo com a Figura 45, a maior captação desse metal ocorreu com a utilização da biomassa autoclavada em pH 6, apresentando captação de 8 mg.g^{-1} seguida pelo pH 4 que apresentou 4 mg.g^{-1} . Assim, o presente estudo também está de acordo com FARD; BIDHENDI; AZIMI, 2011 [174] que também apresentou captação insignificante de Ni^{2+} em pH 2 utilizando consórcio, no entanto, obteve aumento da adsorção ao usar pH 3 e um aumento superior com pH 4.

Além disso, de acordo com os experimentos do presente estudo, a maior porcentagem de remoção de Ni^{2+} ocorreu por meio do pH 6 para a biomassa autoclavada, sendo a remoção 4 % e 6 % superior se comparada respectivamente ao pH 4 e ao pH 2 para a mesma biomassa.

Durante os experimentos de biossorção, foi necessário o monitoramento do pH, sendo que o pH 6 em presença de níquel em agitação, apresentou valor de pH reduzido, possivelmente devido a interação química.

5.4.2 Influência da concentração de adsorventes

A influência da concentração de adsorventes na captação metálica de Ni^{2+} foi observada por meio da variação de concentração de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$, $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ nos ensaios utilizando pH 6 e concentração de 100 mg.L^{-1} de solução monoelementar de Ni^{2+} .

Os valores da captação de Ni^{2+} para as concentrações de adsorventes estudadas em pH 6 podem ser observadas conforme Tabela 20.

Tabela 20 - Efeito da concentração de adsorventes na captação metálica de Ni^{2+} em pH 6

<i>Concentração de adsorvente (g.L^{-1})</i>	<i>Adsorvente</i>	<i>Captação metálica (mg.g^{-1})</i>	<i>Porcentagem de remoção</i>
0,1	Biomassa liofilizada	36	3
0,5		7	3
1,0		4	4
0,1	Biomassa autoclavada	46	10
0,5		8	10
1,0		3	9
0,1	Carvão ativado	40	4
0,5		5	2
1,0		2	2

Conforme observado na Tabela 20, os experimentos tenderam a apresentar maior captação metálica de Ni^{2+} por meio do pH 6 para a biomassa autoclavada. Ao comparar 0,1 g.L^{-1} de adsorventes, a biomassa autoclavada apresentou captação de Ni^{2+} de 46 mg.g^{-1} , enquanto a biomassa liofilizada apresentou 36 mg.g^{-1} e o carvão ativado de 40 mg.g^{-1} .

O estudo de A. HAMMAINI et al., 1999 [175], afirmou que maiores valores de adsorção ocorrem com menores densidade celulares, uma vez que maiores densidades celulares podem gerar um fenômeno que protege os campos de ligação, diminuindo assim a captação de metais. Além disso, VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008 [6] também afirmou que maiores concentrações de adsorventes resultam em menores captações metálicas.

Assim, a influência da concentração de adsorventes na captação de Ni^{2+} em pH 6, também foi analisada por meio da Figura 46.

Figura 46 - Influência da concentração de adsorventes na q_e de Ni^{2+} em pH 6

De acordo com a Figura 46, foi observado que conforme a concentração da biomassa aumentou, a captação reduziu, estando assim de acordo com ESPOSITO et al., 2001 [168], que relata que maiores concentrações de adsorventes resultam em maiores porcentagens de remoção e menores captações metálicas. Desta maneira, quanto mais biomassa é usada para remover uma mesma concentração de metal, conseqüentemente a captação metálica produzida é menor, pois esse parâmetro indica a quantidade de metal adsorvido por grama de adsorvente.

Segundo A. OZÖR et al., 2004 [166] a possível causa para que maiores quantidades de biomassa resultem em menores captações metálicas, está relacionada a instauração de algumas superfícies do adsorvente, porque há uma menor utilização da capacidade de sorção deste.

É possível observar por meio da Tabela 21, que a utilização de consórcios bacterianos, por meio de lama ativada, na remoção de Ni^{2+} ou íons de outros metais, tem sido estudada.

Tabela 21 - Efeito da concentração de diferentes lodos ativados (consórcios) na captação de metais por modelo de Langmuir

<i>Concentração de adsorvente (g.L⁻¹)</i>	<i>Metal</i>	<i>Captação metálica (mg.g⁻¹)</i>	<i>Referência</i>
1,0	Ni ²⁺	0,00255	[169]
1,0		0,00261	[170]
-		11,442	[176]
0,5		238,1	[127]
-	Cu ²⁺	89,2	[177]
2,5	Zn ²⁺	0,00238	[158]
2,0		17,86	[178]
-		88,7	[177]
0,5	Cr ⁴⁺	95,2	[127]
-		91,2	[177]
1,0	Pb ²⁺	131,6	[116]

Por meio da Tabela 21 foi possível observar a aplicabilidade de lodos ativados ou consórcios bacterianos na captação não apenas de Ni²⁺, mas também de metais como Cu²⁺, Zn²⁺, Cr²⁺. Ou seja, consórcios bacterianos podem ser aplicados não apenas à remoção de Cd²⁺ ou Ni²⁺.

O estudo de MAJUMDER et al., 2016 [177] utilizou soluções ternárias de Cu²⁺, Zn²⁺, Cr² e lodo ativado contendo consórcio bacteriano aeróbico, obtendo assim captações de Cu²⁺, Zn²⁺ e Cr² respectivamente em torno de 89,0 mg.g⁻¹, 89,2 mg.g⁻¹ e 92,05 mg.g⁻¹, enquanto ao realizar a bioissorção desses metais com o isolamento de bactérias como *P.taiwanensis*, *A. guillouiae*, *K. pneumoniae* que estavam presentes no consórcio, obteve as respectivas captações de Cu²⁺, Zn²⁺ e Cr⁶⁺ por meio da bactéria *P.taiwanensis*, sendo em torno de: 58,6 mg.g⁻¹, 52,9 mg.g⁻¹ e 59,2 mg.g⁻¹; enquanto com *A. guillouiae*, foi obtida captação de Cu²⁺, Zn²⁺ e Cr⁶⁺ respectiva e aproximadamente de 61,6 mg.g⁻¹, 45,5 mg.g⁻¹ e 60,6 mg.g⁻¹, e com a *K. pneumoniae* houve captação de Cu²⁺, Zn²⁺ e Cr⁶⁺ respectivamente em torno de 60,0 mg.g⁻¹, 68,8 mg.g⁻¹ e 59,6 mg.g⁻¹.

Ou seja, consórcios podem ser eficazes nas captações de íons metálicos em efluentes, uma vez que os resultados de MAJUMDER et al., 2016 [177]

apresentaram maior captação de metais com o consórcio do que com as bactérias isoladas do consórcio.

5.4.3 Influência do preparo da biomassa

O aspecto visual da biomassa liofilizada e o da biomassa autoclavada, referentes ao consórcio inoculado em presença de cádmio, são apresentados de acordo com a Figura 47.

Figura 47 - Aspecto visual do consórcio referente ao Ni^{2+} . a) Consórcio liofilizado. b) Consórcio autoclavado.

Conforme foi observado na Figura 47, a biomassa autoclavada e seca apresenta tamanhos de partículas maiores em relação à apenas liofilizada.

Os aspectos visuais diversificados entre os tipos de tratamento, também foram observados durante os experimentos de biossorção de Ni^{2+} e é possível observar o aspecto visual entre $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de consórcio liofilizado e $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de consórcio autoclavado em pH 2, pH 4 e pH 6, em presença de $100 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$, conforme Figura 48.

Figura 48 - Ensaio de bioissorção utilizando $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de biomassa e 100 g.L^{-1} de Ni^{2+} em pH 2, pH 4 e pH 6. a) Biomassa liofilizada. b) Biomassa autoclavada.

De acordo com a Figura 48, as soluções contendo $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de consórcio autoclavado apresentaram aspecto mais insolúvel, se comparado a solução contendo o consórcio liofilizado, estando assim, em conformidade com a ocorrência de desnaturação proteica.

5.4.4 Influência da concentração de Ni^{2+}

A influência da concentração de Ni^{2+} foi analisada por meio da variação de concentrações de 5 mg.L^{-1} ; 50 mg.L^{-1} ; 100 mg.L^{-1} ; e 200 mg.L^{-1} de Ni^{2+} e $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ de

adsorvente, utilizando pH 6. A escolha da concentração de adsorvente e dos valores de pH ocorreu devido a captações metálicas mais eficazes nesses parâmetros.

Foi possível avaliar que conforme o aumento da concentração metálica de Ni^{2+} houve o aumento da captação metálica e aumento da porcentagem de remoção do mesmo. A maior concentração analisada, no caso 200 mg.L^{-1} de Ni^{2+} , foi a que apresentou o maior valor de captação.

A captação metálica de Ni^{2+} também aumentou com o aumento de concentrações desse metal no estudo de ANSARI; MALIK, 2007 [172], apresentando captação em torno de 7 mg.g^{-1} para 50 mg.L^{-1} Ni^{2+} ; em torno de $13,7 \text{ mg.g}^{-1}$ para 100 mg.L^{-1} ; aproximadamente $26,2 \text{ mg.g}^{-1}$ de Ni^{2+} para 200 mg.L^{-1} e de aproximadamente $55,3 \text{ mg.g}^{-1}$ para 400 mg.g^{-1} de metal, após 2h de incubação.

FARD; BIDHENDI; AZIMI, 2011 [174] também utilizou consórcio bacteriano em seu estudo, afirmando que o aumento da concentração de níquel gerou a diminuição da adsorção do metal.

No presente estudo, a captação metálica de Ni^{2+} utilizando bactérias autoclavadas aumentou, com o aumento da concentração desse metal, sendo as captações de: 12 mg.g^{-1} para 5 mg.L^{-1} Cd^{2+} ; 45 mg.g^{-1} para 50 mg.L^{-1} ; 46 mg.g^{-1} para 100 mg.L^{-1} e 72 mg.g^{-1} para 200 mg.g^{-1} de metal, após 2h de ensaio. Após essas discussões foi possível observar que os resultados estão de acordo com demais dados presentes na literatura [172,174].

Também foi possível analisar a captação metálica de Ni^{2+} por meio do uso de carvão ativado, ao qual aumentou a captação desse metal, com o aumento da concentração deste. As captações foram de: 2 mg.g^{-1} para 5 mg.L^{-1} Cd^{2+} ; 36 mg.g^{-1} para 50 mg.L^{-1} ; 40 mg.g^{-1} para 100 mg.L^{-1} e 49 mg.g^{-1} para 200 mg.g^{-1} de metal, após 2h de ensaio.

O aumento da captação metálica, com o aumento da concentração de metal, utilizando consórcio bacteriano, foi abordado no estudo de YANG et al., 2010 [178], ao qual apresentou aumento de captação de Zn^{2+} aproximadamente de 9 mg.g^{-1} à 17 mg.g^{-1} com o aumento da concentração de 20 mg.L^{-1} Zn^{2+} para 200 mg.L^{-1} Zn^{2+} .

5.4.5 Isotermas de Langmuir e Freundlich referentes a bioadsorção de Ni^{2+} por meio de biomassa autoclavada

As isotermas de Langmuir e de Freundlich referentes a bioadsorção de Ni^{2+} por meio de biomassa autoclavada foram construídas por meio da variação de 5 mg.L^{-1} ;

50 mg.L⁻¹; 100 mg.L⁻¹; e 200 mg.L⁻¹ de Ni²⁺, para a concentração de 0,1 g.L⁻¹ de adsorventes, em pH 6, uma vez que essa concentração apresentou resultados de captação metálica e pH mais eficientes em relação aos adsorventes avaliados para 100 mg.L⁻¹. Os experimentos também ocorrerem sob condições de 28 °C e 150 rpm. O modelo linearizado de Langmuir pode ser observado na Figura 49.

Figura 49 - Bioadsorção de Ni²⁺ com biomassa autoclavada aplicada ao modelo de Langmuir Linearizado

Conforme a Figura 49, o modelo de Langmuir apresentou ajuste adequado, com valor de R^2 sendo 0,973. O modelo linearizado de Freundlich pode ser observado na Figura 50.

Figura 50 - Bioadsorção de Ni²⁺ com biomassa autoclavada aplicada ao modelo de Freundlich Linearizado

Conforme a Figura 50, o modelo linearizado de Freundlich apresentou ajuste adequado e foi o modelo que melhor se ajustou, uma vez que apresentou R² de 0,9983. Os parâmetros encontrados a cada um dos modelos, para a biomassa autoclavada são apresentados conforme Tabela 22.

Tabela 22 - Dados das constantes das isotermas e coeficiente de regressão linear para biomassa autoclavada e Ni²⁺

Langmuir			Freundlich		
b (L/mg)	Q _{máx} (mg.g ⁻¹)	R ²	K _F	n	R ²
0,0421	81	0,973	9,8062	2,5	0,9983

De acordo com a Tabela 22, a isoterma de Langmuir do presente estudo foi favorável, uma vez que obteve R_L entre os valores de 0,10623 à 0,82622, e o modelo de Freundlich também foi favorável, apresentando n de 1,8 ou seja, com n maior que 1 e menor que 10.

A Figura 51 apresenta a comparação entre a isotermas obtidas experimentalmente e as isotermas ajustadas referentes as soluções de Ni²⁺.

Figura 51 - Comparação entre a isoterma obtida experimentalmente e as isotermas ajustadas de Langmuir e Freundlich para biomassa autoclavada e Ni^{2+}

Conforme apresentado na Figura 51, a isoterma experimental se adaptou aos dois modelos, não sendo indicando visualmente qual de fato foi o mais apropriado, pois ambos foram próximos. No entanto, conforme o valor de R^2 do modelo de Freundlich sendo de 0,9983 foi observado que esse modelo foi o mais adequado, indicando possível ligação de metais em multicamadas às superfícies heterogêneas.

5.4.6 Isotermas de Langmuir e Freundlich referentes a biossorção de Ni^{2+} por meio de carvão ativado

As isotermas de Langmuir e de Freundlich referentes a biossorção de Ni^{2+} por meio de carvão ativado foram construídas sob condições de concentração de carvão ativado de 0,1 g.L⁻¹; pH6; 28 °C e 150 rpm, conforme Figura 52.

Figura 52 - Bioadsorção de Ni^{2+} com carvão ativado aplicado ao modelo de Langmuir Linearizado

De acordo com a Figura 52, o modelo linearizado de Langmuir apresentou valor de R^2 de 0,9913, indicando que foi ajustado adequadamente. O modelo linearizado de Freundlich é apresentado conforme Figura 53.

Figura 53 - Bioadsorção de Ni^{2+} com carvão ativado aplicado ao modelo de Freundlich Linearizado

Por meio da Figura 53, foi observado juste adequado ao modelo de Freundlich, sendo o valor de R^2 de 0,9686. Os parâmetros analisados a cada um dos modelos, para o carvão ativado são apresentados conforme Tabela 23.

Tabela 23 - Dados das constantes das isotermas e coeficiente de regressão linear para carvão ativado e Ni^{2+}

Langmuir			Freundlich		
K (L/mg)	$Q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	R^2	K_F	n	R^2
0,0502	52,9	0,9913	3,2046	1,8	0,9686

De acordo com a Tabela 23, a isoterma de Langmuir do presente estudo foi favorável, uma vez que obteve R_L entre os valores de 0,09058 à 0,79936, sendo portanto, R_L maior que 0 e menor que 1. O estudo apresentou valor da constante n de 1,7740, indicando que o modelo de Freundlich foi favorável, uma vez que esta constante está superior à 1 e inferior à 10.

A comparação entre a isoterma do carvão ativado com os dados obtidos experimentalmente e as isotermas ajustadas pode ser analisado na Figura 54.

Figura 54 - Comparação entre a isoterma obtida experimentalmente e as isotermas ajustadas de Langmuir e Freundlich para o carvão ativado e Ni^{2+}

Por meio da Figura 54 foi observado que a isoterma experimental se adaptou melhor à isoterma de Langmuir, indicando assim possível ligação de metais em monocamadas.

6. CONCLUSÃO

As conclusões do presente estudo foram compiladas nos itens a seguir:

- 1- O aumento do pH aumenta a captação de metal tanto para a biomassa liofilizada, biomassa autoclavada e carvão ativado, na faixa de pH 3 à 7 para o Cd^{2+} e pH 2 à 6 para Ni^{2+} ;
- 2- Na faixa de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ à 1 g.L^{-1} de bioissorvente, o aumento da concentração de biomassa causou a redução da captação metálica;
- 3- A concentração de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ de consórcio autoclavado foi o mais eficaz na remoção dos metais do presente estudo;
- 4- Por meio da construção de isoterma de Langmuir e Freundlich, foi identificado que o modelo que melhor se ajustou na remoção de Cd^{2+} com a utilização de biomassa liofilizada foi o de Langmuir, enquanto o modelo de Freundlich se ajustou melhor para a biomassa autoclavada e para o carvão ativado;
- 5- Na remoção de Ni^{2+} , o modelo de Langmuir se ajustou melhor para o carvão ativado, enquanto o modelo de Freundlich melhor se ajustou para o consórcio autoclavado;
- 6- Consórcios nativos são uma alternativa para o tratamento de efluentes, sem a necessidade da utilização de carvão para o tratamento;
- 7- O aproveitamento de consórcios presentes em solos ou lodos ativados, não gera a necessidade de se produzir esses micro-organismos, uma vez que ocorre o aproveitamento de rejeitos que não apresentam destino aparente; a minimização da geração de resíduos; despreocupação em gastos com nutrientes para o crescimento dos micro-organismos; e economia com gastos de equipamentos como esterilização e como isolamentos da biomassa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Abdolali, H.H. Ngo, W. Guo, J.L. Zhou, J. Zhang, S. Liang, S.W. Chang, D.D. Nguyen, Y. Liu, Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column, *Bioresour. Technol.* 229 (2017) 78–87. doi:10.1016/j.biortech.2017.01.016.
- [2] E.A. Da Silva, E.S. Cossich, C.R.G. Tavares, L.C. Filho, R. Guirardello, Modeling of copper(II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. in fixed-bed column, *Process Biochem.* 38 (2002) 791–799. doi:10.1016/S0032-9592(02)00231-5.
- [3] K. Chojnacka, Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications, *Environ. Int.* 36 (2010) 299–307. doi:10.1016/j.envint.2009.12.001.
- [4] a Kapoor, T. Viraraghavan, Fungal biosorption - an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewater: a review., *Bioresour. Technol.* 53 (1995) 185–206.
- [5] M. Khairy, S.A. El-safty, M.A. Shenashen, Environmental remediation and monitoring of cadmium, *Trends Anal. Chem.* 62 (2014) 56–68. doi:10.1016/j.trac.2014.06.013.
- [6] K. Vijayaraghavan, Y.S. Yun, Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnol. Adv.* 26 (2008) 266–291. doi:10.1016/j.biotechadv.2008.02.002.
- [7] K. Alluri-Hima, S. Reddy Ronda, V. Saradhi Settalluri, J. Singh Bondili, Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal, *African J. Biotechnol.* 6 (2007) 2924–2931. doi:10.4314/ajb.v6i25.58244.
- [8] A. Agrawal, K.K. Sahu, An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 61–75. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.099.
- [9] J. Wase, C. Foster, *Biosorbents for metal ions*, Taylor & Francis, 2003.
- [10] M.D. Víctor-Ortega, J.M. Ochando-Pulido, A. Martínez-Ferez, Iron removal and reuse from Fenton-like pretreated olive mill wastewater with novel strong-acid cation exchange resin fixed-bed column, *J. Ind. Eng. Chem.* 36 (2016) 298–305. doi:10.1016/j.jiec.2016.02.019.
- [11] B. Henriques, L.S. Rocha, C.B. Lopes, P. Figueira, R.J.R. Monteiro, A.C.

- Duarte, M.A. Pardal, E. Pereira, Study on bioaccumulation and biosorption of mercury by living marine macroalgae: prospecting for a new remediation biotechnology applied to saline waters, *Chem. Eng. J.* 281 (2015) 759–770. doi:10.1016/j.cej.2015.07.013.
- [12] H.C. Fonseca, S.C. Fonseca, C. Aparecida, F. Pereira, Uso da cinza da casca de arroz na adsorção de cromo hexavalente Use of rice husk ash on the hexavalent chromium adsorption, (2016) 16–21.
- [13] J. Wesley, W., Eckenfelder, *Industrial Water Pollution Control*. McGraw- Hill series in water resources and environmental engineering, 3^a Ed., 2000.
- [14] P.L. Homagai, K.N. Ghimire, K. Inoue, Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 2067–2069. doi:10.1016/j.biortech.2009.11.073.
- [15] N. Das, Recovery of precious metals through biosorption - A review, *Hydrometallurgy*. 103 (2010) 180–189. doi:10.1016/j.hydromet.2010.03.016.
- [16] F. Veglio, F. Beolchini, Removal of metals by biosorption: a review, *Hydrometallurgy*. 44 (1997) 301–316.
- [17] T. Norgate, S. Jahanshahi, Low grade ores - Smelt, leach or concentrate?, *Miner. Eng.* 23 (2010) 65–73. doi:10.1016/j.mineng.2009.10.002.
- [18] H.-P. Chao, C.-C. Chang, A. Nieva, Biosorption of heavy metals on Citrus maxima peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column, (2014). doi:10.1016/j.jiec.2013.12.027.
- [19] M.S. Vieira-filho, C. Lehmann, A. Fornaro, Influence of local sources and topography on air quality and rainwater composition in Cubatão and São Paulo, Brazil, *Atmos. Environ.* 101 (2015) 200–208. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.11.025.
- [20] G. Mudd, S. Jowitt, A detailed assessment of global Ni resource trends and endowments, *Econ. Geol.* 109 (2014) 1813–1841. doi:10.2113/econgeo.108.5.1163.
- [21] A.B. da Luz, J.A. Sampaio, S.C.A. França, *Tratamento de minérios*, 2010.
- [22] D.L. Sparks, Toxic metals in the environment: The role of surfaces., *Elements*. 1 (2005) 193–197. doi:10.2113/gselements.1.4.193.
- [23] K.M.D.S. Silva, L.C.S.H. Rezende, C.A. Silva, R. Bergamasco, D.S. Gonçalves, Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas, *Engevista*. 15

- (2013) 43–50.
- [24] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column, *J. Hazard. Mater.* 135 (2006) 328–336. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.070.
 - [25] V.P. Campaner, W. Luiz-Silva, Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil, *Quim. Nova.* 32 (2009) 146–152. doi:10.1590/S0100-40422009000100028.
 - [26] S.S. Ahluwalia, D. Goyal, Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 2243–2257. doi:10.1016/j.biortech.2005.12.006.
 - [27] B. Volesky, Biosorption and me, *Water Res.* 41 (2007) 4017–4029. doi:10.1016/j.watres.2007.05.062.
 - [28] B. Volesky, I. Prasetyo, Cadmium removal in a biosorption column, *Biotechnol. Bioeng.* 43 (1994) 1010–1015. doi:10.1002/bit.260431103.
 - [29] J. Enrique, B. Cayllahua, M.L. Torem, Biosorption of aluminum ions onto *Rhodococcus opacus* from wastewaters, *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 1–8. doi:10.1016/j.cej.2010.03.025.
 - [30] H. Pahlavanzadeh, A.R. Keshtkar, J. Safdari, Z. Abadi, Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by brown algae: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 304–310. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.004.
 - [31] N.P. Raval, P.U. Shah, N.K. Shah, Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: A review, *J. Environ. Manage.* 179 (2016) 1–20. doi:10.1016/j.jenvman.2016.04.045.
 - [32] A. Elshkaki, B.K. Reck, T.E. Graedel, Anthropogenic nickel supply, demand, and associated energy and water use, *Resour. Conserv. Recycl.* 125 (2017) 300–307. doi:10.1016/j.resconrec.2017.07.002.
 - [33] G.F. Nordberg, K. Nogawa, M. Nordberg, L.T. Friberg, Cadmium CHAPTER 23, (2007).
 - [34] M.A. Acheampong, K. Pakshirajan, A.P. Annachhatre, P.N.L. Lens, Removal of Cu(II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 841–848. doi:10.1016/j.jiec.2012.10.029.
 - [35] M. Fawzy, M. Nasr, S. Adel, H. Nagy, S. Helmi, Environmental approach and artificial intelligence for Ni(II) and Cd(II) biosorption from aqueous solution

- using *Typha domingensis* biomass, *Ecol. Eng.* 95 (2016) 743–752. doi:10.1016/j.ecoleng.2016.07.007.
- [36] Conama, Resolução n 357, 18 de março de 2005, Diário Of. (2005) 58–63. doi:nº 053, de 18/03/2005.
- [37] U. NATIONS, E. PROGRAMME, D. Chemicals Branch, Final review of scientific information on cadmium, (2010).
- [38] World Health Organization, Exposure to cadmium: a major public health concern, (2010) 3–6. <http://www.who.int/ipcs/features/cadmium.pdf>.
- [39] D. Mohan, K.P. Singh, Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste, *Water Res.* 36 (2002) 2304–2318. doi:10.1016/S0043-1354(01)00447-X.
- [40] J. Godt, F. Scheidig, C. Grosse-Siestrup, V. Esche, P. Brandenburg, A. Reich, D. a Groneberg, The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health., *J. Occup. Med. Toxicol.* 1 (2006) 22. doi:10.1186/1745-6673-1-22.
- [41] M.S. and E.H. Masaaki Fukushima, Arinobu Ishizaki, On Distribution of Heavy Metals in Rice Field Soil in the Itai-itai, (1970).
- [42] S. Cai, L. Yue, Q. Shang, G. Nordberg, Cadmium exposure among residents in an area contaminated by irrigation water in China, *Bull. World Health Organ.* 73 (1995) 359–367.
- [43] W.-L. Zhang, Y. Du, M.-M. Zhai, Q. Shang, Cadmium exposure and its health effects: A 19-year follow-up study of a polluted area in China, *Sci. Total Environ.* 470–471 (2014) 224–228. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.09.070.
- [44] Y. Hu, H. Cheng, S. Tao, The Challenges and Solutions for Cadmium-contaminated Rice in China: A Critical Review, *Environ. Int.* 92–93 (2016) 515–532. doi:10.1016/j.envint.2016.04.042.
- [45] N. Mirlean, A. Roisenberg, The effect of emissions of fertilizer production on the environment contamination by cadmium and arsenic in southern Brazil, *Environ. Pollut.* 143 (2006) 335–340. doi:10.1016/j.envpol.2005.11.022.
- [46] C.S. Machado, R.I.S. Alves, B.M. Fregonesi, K.A.A. Tonani, B.S. Martinis, J. Sierra, M. Nadal, J.L. Domingo, S. Segura-Muñoz, Chemical Contamination of Water and Sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil, *Procedia Eng.* 162 (2016) 230–237. doi:10.1016/j.proeng.2016.11.046.
- [47] World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality, 4th ed (2011). doi:10.1016/S1462-0758(00)00006-6.

- [48] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2018, 2018.
- [49] Z. Hajahmadi, H. Younesi, N. Bahramifar, H. Khakpour, K. Pirzadeh, Multicomponent isotherm for biosorption of Zn(II), CO(II) and Cd(II) from ternary mixture onto pretreated dried *Aspergillus niger* biomass, *Water Resour. Ind.* 11 (2015) 71–80. doi:10.1016/j.wri.2015.07.003.
- [50] V.M. Fthenakis, Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production, 2004. doi:10.1016/j.rser.2003.12.001.
- [51] X.F. Sheng, J.J. Xia, Improvement of rape (*Brassica napus*) plant growth and cadmium uptake by cadmium-resistant bacteria, *Chemosphere.* 64 (2006) 1036–1042. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.01.051.
- [52] E. Fosso-Kankeu, H. Mittal, F. Waanders, S.S. Ray, Thermodynamic properties and adsorption behaviour of hydrogel nanocomposites for cadmium removal from mine effluents, *J. Ind. Eng. Chem.* 48 (2017) 151–161. doi:10.1016/j.jiec.2016.12.033.
- [53] A. Mishra, B. Dutt, A. Kumar, Ecotoxicology and Environmental Safety Packedbed column biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto Fenton modified *Hydrilla verticillata* dried biomass, 132 (2016) 420–428.
- [54] E. Denkhaus, K. Salnikow, Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* 42 (2002) 35–56. doi:10.1016/S1040-8428(01)00214-1.
- [55] L.T. Haber, H.K. Bates, B.C. Allen, M.J. Vincent, A.R. Oller, Derivation of an oral toxicity reference value for nickel, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 87 (2017) S1–S18. doi:10.1016/j.yrtph.2017.03.011.
- [56] V. Coman, B. Robotin, P. Ilea, Resources , Conservation and Recycling Nickel recovery / removal from industrial wastes : A review, "Resources, Conserv. Recycl. 73 (2013) 229–238. doi:10.1016/j.resconrec.2013.01.019.
- [57] C.E.R. Barquilha, E.S. Cossich, C.R.G. Tavares, E.A. Silva, Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions in batch and fixed-bed columns by free and immobilized marine algae *Sargassum* sp ., *J. Clean. Prod.* 150 (2017) 58–64. doi:10.1016/j.jclepro.2017.02.199.
- [58] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2017, 2017. doi:http://dx.doi.org/10.3133/70140094.
- [59] J. Buekers, K. De Brouwere, W. Lefebvre, H. Willems, M. Vandenbroele, P. Van Sprang, M. Eliat-Eliat, K. Hicks, C.E. Schlekot, A.R. Oller, Assessment of human exposure to environmental sources of nickel in Europe: Inhalation

- exposure, *Sci. Total Environ.* 521–522 (2015) 359–371. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.02.092.
- [60] A. Ewecharoen, P. Thiravetyan, E. Wendel, H. Bertagnolli, Nickel adsorption by sodium polyacrylate-grafted activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 335–339. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.008.
- [61] P. Chakravarty, N. Sen Sarma, H.P. Sarma, Biosorption of cadmium(II) from aqueous solution using heartwood powder of *Areca catechu*, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 949–955. doi:10.1016/j.cej.2010.06.048.
- [62] B.Y.M. Bueno, M.L. Torem, R.J. De Carvalho, G.A.H. Pino, L.M.S. De Mesquita, Fundamental aspects of biosorption of lead (II) ions onto a *Rhodococcus opacus* strain for environmental applications, *Miner. Eng.* 24 (2011) 1619–1624. doi:10.1016/j.mineng.2011.08.018.
- [63] Manasi, V. Rajesh, A. Santhana Krishna Kumar, N. Rajesh, Biosorption of cadmium using a novel bacterium isolated from an electronic industry effluent, *Chem. Eng. J.* 235 (2014) 176–185. doi:10.1016/j.cej.2013.09.016.
- [64] J. Wang, C. Chen, Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review, *Biotechnol. Adv.* 24 (2006) 427–451. doi:10.1016/j.biotechadv.2006.03.001.
- [65] T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W.H. Lo, S. Babel, Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chem. Eng. J.* 118 (2006) 83–98. doi:10.1016/j.cej.2006.01.015.
- [66] J. Wang, C. Chen, Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnol. Adv.* 27 (2009) 195–226. doi:10.1016/j.biotechadv.2008.11.002.
- [67] J.B. Brower, R.L. Ryan, M. Pazirandeh, Comparison of ion-exchange resins and biosorbents for the removal of heavy metals from plating factory wastewater, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2910–2914. doi:10.1021/es970104i.
- [68] P. Ma, H. Ma, S. Sabatino, A. Galia, O. Scialdone, Electrochemical treatment of real wastewater. Part 1 : Effluents with low conductivity, 336 (2018) 133–140.
- [69] J. Carlos, F. Segura, V. Esteban, R. Cruz, J. De Jesús, P. Bueno, E. Marlem, L. Ascencio, F. Legorreta, Characterization and electrochemical treatment of a kaolin, *Appl. Clay Sci.* 146 (2017) 264–269.
- [70] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif.*

- Technol. 38 (2004) 11–41. doi:10.1016/j.seppur.2003.10.006.
- [71] X. Dominguez-Benetton, J.C. Varia, G. Pozo, O. Modin, A. Ter Heijne, J. Fransaer, K. Rabaey, Metal recovery by microbial electro-metallurgy, *Prog. Mater. Sci.* 94 (2018) 435–461. doi:10.1016/j.pmatsci.2018.01.007.
- [72] N.H. Shaidan, U. Eldemerdash, S. Awad, Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using fixed-bed ion exchange column technique, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 43 (2012) 40–45. doi:10.1016/j.jtice.2011.06.006.
- [73] E. Pehlivan, T. Altun, The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin, *J. Hazard. Mater.* 134 (2006) 149–156. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.10.052.
- [74] I. Levchuk, J.J. Rueda Márquez, M. Sillanpää, Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange – A review, *Chemosphere*. 192 (2017) 90–104. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.10.101.
- [75] A.A. Zagorodni, Chapter 8 - Physico-chemical Description of Ion Exchange Processes, In *Ion Exchange Materials*, Elsevier, Oxford, 2007. doi:10.1016/B978-008044552-6/50009-5.
- [76] B. Volesky, Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century, *Hydrometallurgy*. 59 (2001) 203–216. doi:10.1016/S0304-386X(00)00160-2.
- [77] S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola, Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review, *Sustain. Mater. Technol.* 9 (2016) 10–40. doi:10.1016/j.susmat.2016.06.002.
- [78] M. Schmal, *Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications*, 2016. doi:10.1007/978-3-319-09250-8.
- [79] S. Lata, S.R. Samadder, Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review, *J. Environ. Manage.* 166 (2016) 387–406. doi:10.1016/j.jenvman.2015.10.039.
- [80] E. Asuquo, A. Martin, P. Nzerem, F. Siperstein, X. Fan, Adsorption of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium , kinetics and characterisation studies, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 679–698.
- [81] P. Chingombe, B. Saha, R.J. Wakeman, Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon, *Carbon N. Y.* 43 (2005)

- 3132–3143. doi:10.1016/j.carbon.2005.06.021.
- [82] EPA, A Citizen' s Guide to Activates Carbon Treatment, 95814 (2012) 2.
 - [83] P. Jin, X. Jin, X. Wang, Y. Feng, X.C. Wang, Biological Activated Carbon Treatment Process for Advanced Water and Wastewater Treatment, *Biomass Now - Cultiv. Util.* (2013) 153–192. doi:10.5772/52021.
 - [84] G. Bitton, A. Malek, L.C. Zullo, P. Daoutidis, *Wasterwater microbiology*, 2016. doi:10.1021/acs.iecr.5b03209.
 - [85] J. Rivera-Utrilla, M. S??nchez-Polo, V. G??mez-Serrano, P.M. ??lvarez, M.C.M. Alvim-Ferraz, J.M. Dias, Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview, *J. Hazard. Mater.* 187 (2011) 1–23. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.033.
 - [86] M. Karnib, A. Kabbani, H. Holail, Z. Olama, Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite, *Energy Procedia*. 50 (2014) 113–120. doi:10.1016/j.egypro.2014.06.014.
 - [87] A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques, M. Sillanp??, An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications, *Chem. Eng. J.* 219 (2013) 499–511. doi:10.1016/j.cej.2012.12.038.
 - [88] S.E. Manahan, *Water Treatment*, *Environ. Chem.* (2000) 37. doi:10.5772/2883.
 - [89] S. Hydari, H. Sharififard, M. Nabavinia, M. reza Parvizi, A comparative investigation on removal performances of commercial activated carbon, chitosan biosorbent and chitosan/activated carbon composite for cadmium, *Chem. Eng. J.* 193–194 (2012) 276–282. doi:10.1016/j.cej.2012.04.057.
 - [90] H.A. Hegazi, Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents, *HBRC J.* 9 (2013) 276–282. doi:10.1016/j.hbrcj.2013.08.004.
 - [91] Z. Aksu, S.S. ??a??atay, Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems, *Sep. Purif. Technol.* 48 (2006) 24–35. doi:10.1016/j.seppur.2005.07.017.
 - [92] F.Y. Wang, H. Wang, J.W. Ma, Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent-Bamboo charcoal, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 300–306. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.032.
 - [93] P.A. L??pez P??rez, M.I. Neria Gonz??lez, M.R. P??rez Garc??a, R. Aguilar L??pez, Concentrations monitoring via software sensor for bioreactors under model parametric uncertainty: Application to cadmium removal in an anaerobic pro

- cess, Alexandria Eng. J. 55 (2016) 1893–1902. doi:10.1016/j.aej.2016.03.013.
- [94] M. Sethurajan, E.D. van Hullebusch, Y. V. Nancharaiah, Biotechnology in the management and resource recovery from metal bearing solid wastes: Recent advances, J. Environ. Manage. 211 (2018) 138–153. doi:10.1016/j.jenvman.2018.01.035.
- [95] Y. V Nancharaiah, S.V. Mohan, P.N.L. Lens, Biological and Bioelectrochemical Recovery of Critical and Scarce Metals, 34 (2016) 137–155.
- [96] T. Sucroalcooleira, R.G. Bastos, Coleção UAB–UFSCar, 2015.
- [97] A.H. Hawari, C.N. Mulligan, Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass, Bioresour. Technol. 97 (2006) 692–700. doi:10.1016/j.biortech.2005.03.033.
- [98] P.S. Boeris, M. del R. Agustínn, D.F. Acevedo, G.I. Lucchesi, Biosorption of aluminum through the use of non-viable biomass of *Pseudomonas putida*, J. Biotechnol. 236 (2016) 57–63. doi:10.1016/j.jbiotec.2016.07.026.
- [99] Z. Huang, D. Liu, H. Zhao, Y. Zhang, W. Zhou, Performance and microbial community of aerobic dynamic membrane bioreactor enhanced by Cd(II)-accumulating bacterium in Cd(II)-containing wastewater treatment, Chem. Eng. J. 317 (2017) 368–375. doi:10.1016/j.cej.2017.02.083.
- [100] C. Priadi, D. Wulandari, I. Rahmatika, S.S. Moersidik, Biogas Production in the Anaerobic Digestion of Paper Sludge, APCBEE Procedia. 9 (2014) 65–69. doi:10.1016/j.apcbee.2014.01.012.
- [101] R. Yan, F. Yang, Y. Wu, Z. Hu, B. Nath, L. Yang, Y. Fang, Cadmium and mercury removal from non-point source wastewater by a hybrid bioreactor, Bioresour. Technol. 102 (2011) 9927–9932. doi:10.1016/j.biortech.2011.08.049.
- [102] K. Kelly-Vargas, M. Cerro-Lopez, S. Reyna-Tellez, E.R. Bandala, J.L. Sanchez-Salas, Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex, Phys. Chem. Earth. 37–39 (2012) 26–29. doi:10.1016/j.pce.2011.03.006.
- [103] K.H. Chu, M.A. Hashim, Copper biosorption on immobilized seaweed biomass: Column breakthrough characteristics, J. Environ. Sci. 19 (2007) 928–932. doi:10.1016/S1001-0742(07)60153-3.
- [104] A. Demirbas, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review, J. Hazard. Mater. 157 (2008) 220–229.

- doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.024.
- [105] D. Kratochvil, B. Volesky, Advances in the biosorption of heavy metals, Trends Biotechnol. 16 (1998) 291–300. doi:10.1016/S0167-7799(98)01218-9.
 - [106] W. Schmidell, U.D.E.A. Lima, W. Borzani, Biotecnologia Industrial, II (2001).
 - [107] K. Naddafi, R. Nabizadeh, R. Saeedi, A.H. Mahvi, F. Vaezi, K. Yaghmaeian, A. Ghasri, S. Nazmara, Biosorption of lead(II) and cadmium(II) by protonated *Sargassum glaucescens* biomass in a continuous packed bed column, J. Hazard. Mater. 147 (2007) 785–791. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.122.
 - [108] T.G.P. Vásquez, A.E.C. Botero, L.M.S. de Mesquita, M.L. Torem, Biosorptive removal of Cd and Zn from liquid streams with a *Rhodococcus opacus* strain, Miner. Eng. 20 (2007) 939–944. doi:10.1016/j.mineng.2007.03.014.
 - [109] F. Silvas, D. Buzzi, D. Espinosa, J. Tenório, Biossorção de metais presentes na DAM utilizando *Rhodococcus opacus*, 65 (2012) 327–333.
 - [110] J.S. Chang, R. Law, C.C. Chang, Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21, Water Res. 31 (1997) 1651–1658. doi:10.1016/S0043-1354(97)00008-0.
 - [111] N.T. Joutey, W. Bahafid, H. Sayel, Biodegradation: Involved Microorganisms and Genetically Engineered Microorganisms, Biodegrad. - Life Sci. (2013) 289–320. doi:10.5772/56194.
 - [112] D. Borrok, J.B. Fein, C.F. Kulpa, Proton and Cd adsorption onto natural bacterial consortia: Testing universal adsorption behavior, Geochim. Cosmochim. Acta. 68 (2004) 3231–3238. doi:10.1016/j.gca.2004.02.003.
 - [113] T.A. Davis, B. Volesky, A. Mucci, A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, Water Res. 37 (2003) 4311–4330. doi:10.1016/S0043-1354(03)00293-8.
 - [114] W. Bin Lu, J.J. Shi, C.H. Wang, J.S. Chang, Biosorption of lead, copper and cadmium by an indigenous isolate *Enterobacter* sp. J1 possessing high heavy-metal resistance, J. Hazard. Mater. 134 (2006) 80–86. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.10.036.
 - [115] D.M. Veneu, G.A.H. Pino, M.L. Torem, T.D. Saint’Pierre, Biosorptive removal of cadmium from aqueous solutions using a *Streptomyces lunalinharesii* strain, Miner. Eng. 29 (2012) 112–120. doi:10.1016/j.mineng.2011.08.005.
 - [116] X. Wang, S. Xia, C. Ling, J.-F. Zhao, J. Chovelon, J.-R. Nicole, Biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions from aqueous solutions onto dried activated

- sludge, *J. Environ. Sci.* 18 (2006) 840–844.
- [117] R.D.C. Soltani, A.J. Jafari, G.S. Khorramabadi, Investigation of cadmium (II) ions biosorption onto pretreated dried activated sludge, *Am. J. Environ. Sci.* 5 (2009) 41–46. doi:10.3844/ajes.2009.41.46.
- [118] M. Torab-mostaedi, M. Asadollahzadeh, A. Hemmati, A. Khosravi, Equilibrium , kinetic , and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44 (2013) 295–302. doi:10.1016/j.jtice.2012.11.001.
- [119] J.R. Memon, S.Q. Memon, M.I. Bhanger, G.Z. Memon, A. El-Turki, G.C. Allen, Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 66 (2008) 260–265. doi:10.1016/j.colsurfb.2008.07.001.
- [120] M. Dirbaz, A. Roosta, Adsorption , kinetic and thermodynamic studies for the biosorption of cadmium onto microalgae *Parachlorella* sp ., 6 (2018) 2302–2309.
- [121] M.M. Ghoneim, H.S. El-Desoky, K.M. El-Moselhy, A. Amer, E.H. Abou El-Naga, L.I. Mohamedein, A.E. Al-Prol, Removal of cadmium from aqueous solution using marine green algae, *Ulva lactuca*, *Egypt. J. Aquat. Res.* 40 (2014) 235–242. doi:10.1016/j.ejar.2014.08.005.
- [122] S.H.A. Hassan, M. Koutb, N.A. Nafady, E.A. Hassan, Potentiality of *Neopestalotiopsis clavispora* ASU1 in biosorption of cadmium and zinc, *Chemosphere*. 202 (2018) 750–756. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.03.114.
- [123] M. Torab-mostaedi, M. Asadollahzadeh, A. Hemmati, A. Khosravi, Equilibrium , kinetic , and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44 (2013) 295–302. doi:10.1016/j.jtice.2012.11.001.
- [124] J.M. Luo, X. Xiao, S.L. Luo, Biosorption of cadmium(II) from aqueous solutions by industrial fungus *Rhizopus cohnii*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* (English Ed. 20 (2010) 1104–1111. doi:10.1016/S1003-6326(09)60264-8.
- [125] J.E.B. Cayllahua, R.J. de Carvalho, M.L. Torem, Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters for biosorption of nickel(II) ions onto bacteria strain, *Rhodococcus opacus*, *Miner. Eng.* 22 (2009) 1318–1325. doi:10.1016/j.mineng.2009.08.003.
- [126] R.M. Gabr, S.H.A. Hassan, A.A.M. Shoreit, Biosorption of lead and nickel by

- living and non-living cells of *Pseudomonas aeruginosa* ASU 6a, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 62 (2008) 195–203. doi:10.1016/j.ibiod.2008.01.008.
- [127] Ü. Açikel, E. Kabasakal, S. Tezer, Z. Aksu, Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge, *Chem. Eng. Commun.* 191 (2002) 1589–1605. doi:10.1080/00986440490472616.
- [128] I. Alomá, M.A. Martín-Lara, I.L. Rodríguez, G. Blázquez, M. Calero, Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 43 (2012) 275–281. doi:10.1016/j.jtice.2011.10.011.
- [129] M. Amini, H. Younesi, N. Bahramifar, Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by *Aspergillus niger*: Response surface methodology and isotherm study, *Chemosphere.* 75 (2009) 1483–1491. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.02.025.
- [130] J. Long, X. Gao, M. Su, H. Li, D. Chen, S. Zhou, Performance and mechanism of biosorption of nickel(II) from aqueous solution by non-living *Streptomyces roseorubens* SY, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 548 (2018) 125–133. doi:10.1016/j.colsurfa.2018.03.040.
- [131] R.H.S.F. Vieira, B. Volesky, Biosorption: a solution to pollution?, *INTERNATL MICROBIOL.* (2000).
- [132] M.E. Calderón, M. Elena, G. Buitrón, Biosorption of Cd, Cr, Mn and Pb from aqueous solutions by *Bacillus* sp strains isolated from industrial waste activated sludge, 19 (2016) 5–14.
- [133] T. Song, J. Liang, X. Bai, Y. Li, Y. Wei, S. Huang, L. Dong, J. Qu, Y. Jin, Biosorption of cadmium ions from aqueous solution by modified *Auricularia* Auricular matrix waste, *J. Mol. Liq.* 241 (2017) 1023–1031. doi:10.1016/j.molliq.2017.06.111.
- [134] C. Gutiérrez, H.K. Hansen, P. Hernández, C. Pinilla, Biosorption of cadmium with brown macroalgae, *Chemosphere.* 138 (2015) 164–169. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.06.002.
- [135] M. Riaz, A. Reza, M. Ali, Biosorption of Th (IV) in a fixed-bed column by Ca-pretreated *Cystoseira indica*, 4 (2016) 1890–1898. doi:10.1016/j.jece.2016.03.017.
- [136] B.M. Bueno, F.F. Molina, M.L. Torem, L.M.S. de Mesquita, G.A.H. Pino, Remoção de Pb(II) de soluções aquosas por Biossorção em *R. opacus*, *Rem*

- Rev. Esc. Minas. 62 (2009) 487–494. doi:10.1590/S0370-44672009000400012.
- [137] A. Kurniawan, H. Sutiono, N. Indraswati, S. Ismadji, Removal of basic dyes in binary system by adsorption using rarasaponin-bentonite: Revisited of extended Langmuir model, Chem. Eng. J. 189–190 (2012) 264–274. doi:10.1016/j.cej.2012.02.070.
- [138] M.B. Desta, Batch sorption experiments: Langmuir and freundlich isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto teff straw (*eragrostis tef*) agricultural waste, J. Thermodyn. 1 (2013). doi:10.1155/2013/375830.
- [139] Z. Aksu, F. Gönen, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves, Process Biochem. 39 (2004) 599–613. doi:10.1016/S0032-9592(03)00132-8.
- [140] J. Liu, X. Wang, Novel Silica-Based Hybrid Adsorbents : Lead (II) Adsorption Isotherms, 2013 (2013) 1–7.
- [141] R.H.P. Virga, L.P. Geraldo, Investigação dos teores de metais pesados em espécies de siris azuis do gênero *Callinectes* sp., Ciência E Tecnol. Aliment. 28 (2008) 943–948. doi:10.1590/S0101-20612008000400028.
- [142] G.M. BOHM, SALDIVA, P.H. NASCIMENTO, C.A.G. PASQUALUCCI, MASSAD, E.M.D.A. MARTINS, W.A. ZIN, W.V. CARDOSO, P.M.P. CRIADO, M. KOMATSUZAKI, R.S. SAKAE, E.M. NEGRI, M. LEMOS, V.D.M. CAPELOZZI, C. CRESTANA, R. DA SILVA, Biological Effects of Air Pollution in São Paulo and Cubatão, Environ. Res. (1989) 208–216.
- [143] P.I.L.S. Assis, R.M. Moraes, R.K. Nakazato, Will the shift from crude oil to natural gas burning for power generation at an oil refinery increase ozone concentrations in the region of Cubatão (SE-Brazil)?, Ecol. Indic. 85 (2018) 921–931. doi:10.1016/j.ecolind.2017.11.037.
- [144] CETESB, Biomonitoramento da vegetação na região de Cubatão: fluoreto, cádmio, chumbo, mercúrio e níquel 2012-2013, (2015) 98p.
- [145] CETESB, Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2016, 2017.
- [146] R. Virga, L. Geraldo, F. Santos, Assessment of heavy metal contamination in blue crab specimens, Ciência E Tecnol. 27 (2007) 779–785. <http://publicacoes.unigranrio.br/index.php/sare/article/viewFile/1229/752%5Cnh> http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0101-20612007000400017&script=sci_arttext&tlng=en.

- [147] J. Roberto, P.D.E. Freitas, Resíduos industriais na Baixada Santista : Classificação e riscos *, Univ. Stuttgart. (2005) 1–9.
- [148] I.R. Avanzi, L.H. Gracioso, M. dos P.G. Baltazar, B. Karolski, E.A. Perpetuo, C.A.O. Nascimento, Aerobic Biodegradation of Gasoline Compounds by Bacteria Isolated from a Hydrocarbon-Contaminated Soil, *Environ. Eng. Sci.* 32 (2015) 990–997. doi:10.1089/ees.2015.0122.
- [149] P. State, L.J. Gimenes, B. Karolski, C. Nascimento, E. Perpetuo, I. Avanzi, L. Gracioso, M. Baltazar, M. Veiga, T. Reis, B. Correa, M. Ryan, G. Walsh, PH-06 The use of dairy processing waste as a media for growth of recombinant microorganisms Michael Ryan *, Gary Walsh, 31 (2014) 284949.
- [150] J. Tangaromsuk, P. Pokethitiyook, M. Kruatrachue, E.S. Upatham, Cadmium biosorption by *Sphingomonas paucimobilis* biomass, *Bioresour. Technol.* 85 (2002) 103–105. doi:10.1016/S0960-8524(02)00066-4.
- [151] N. Chubar, T. Behrends, P. Van Cappellen, Biosorption of metals (Cu^{2+} , Zn^{2+}) and anions (F^- , H_2PO_4^-) by viable and autoclaved cells of the Gram-negative bacterium *Shewanella putrefaciens*, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 65 (2008) 126–133. doi:10.1016/j.colsurfb.2008.03.006.
- [152] X.F. Sheng, J.J. Xia, C.Y. Jiang, L.Y. He, M. Qian, Characterization of heavy metal-resistant endophytic bacteria from rape (*Brassica napus*) roots and their potential in promoting the growth and lead accumulation of rape, *Environ. Pollut.* 156 (2008) 1164–1170. doi:10.1016/j.envpol.2008.04.007.
- [153] G. Guibaud, N. Tixier, A. Bouju, M. Baudu, Relation between extracellular polymers' composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb, *Chemosphere*. 52 (2003) 1701–1710. doi:10.1016/S0045-6535(03)00355-2.
- [154] W.M. Ibrahim, A.F. Hassan, Y.A. Azab, Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by *Ulva lactuca* activated carbon, *Egypt. J. Basic Appl. Sci.* 3 (2016) 241–249. doi:10.1016/j.ejbas.2016.07.005.
- [155] H.N. Tran, Y.-F. Wang, S.-J. You, H.-P. Chao, Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: The importance of π – π interactions, *Process Saf. Environ. Prot.* 107 (2017) 168–180. doi:10.1016/j.psep.2017.02.010.
- [156] S.Y. Kang, D.W. Kim, K.W. Kim, Enhancement of As(V) adsorption onto activated sludge by methylation treatment, *Environ. Geochem. Health.* 29 (2007) 313–318. doi:10.1007/s10653-007-9096-y.

- [157] J.S. of P.C. by using F.-I.S. Krumins, M. Klavins, V. Seglins, Comparative Study of Peat Composition by using FT-IR Spectroscopy, (2012) 1–3.
- [158] L. Remenárová, M. Pipíška, M. Horník, M. Rozložník, J. Augustín, J. Lesný, Biosorption of cadmium and zinc by activated sludge from single and binary solutions: Mechanism, equilibrium and experimental design study, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 43 (2012) 433–443. doi:10.1016/j.jtice.2011.12.004.
- [159] T. Senthilkumar, R. Raghuraman, L.R. Miranda, Parameter optimization of activated carbon production from agave sisalana and punica granatum peel: Adsorbents for C.I. reactive orange 4 removal from aqueous solution, Clean - Soil, Air, Water. 41 (2013) 797–807. doi:10.1002/clen.201100719.
- [160] Z. Aksu, Y. Sag, T. Kutsal, The biosorption of copperod by c. Vulgaris and z. ramigera, Environ. Technol. (United Kingdom). 13 (1992) 579–586. doi:10.1080/09593339209385186.
- [161] S. Congeevaram, S. Dhanarani, J. Park, M. Dexilin, K. Thamaraiselvi, Biosorption of chromium and nickel by heavy metal resistant fungal and bacterial isolates, J. Hazard. Mater. 146 (2007) 270–277. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.12.017.
- [162] R. Gourdon, S. Bhende, E. Rus, S.S. Sofer, COMPARISON OF CADMIUM BIOSORPTION BY GRAM-POSITIVE AND GRAM . NEGATIVE BACTERIA FROM ACTIVATED SLUDGE significantly with pH in both cases ., 12 (1990) 839–842.
- [163] M. Ahemad, M. Kibret, Biochemistry & Molecular Biology Recent Trends in Microbial Biosorption of Heavy Metals: A Review, Bmb. 1 (2013) 19–26. doi:10.12966/bmb.06.02.2013.
- [164] H. Zare, H. Heydarzade, M. Rahimnejad, A. Tardast, M. Seyfi, M. Peyghambarzadeh, Dried activated sludge as an appropriate biosorbant for removal of copper (II) ions, Arab. J. Chem. (2012). doi:10.1016/j.arabjc.2012.11.019.
- [165] A. Leusch, B. Volesky, The influence of film diffusion on cadmium biosorption by marine biomass, J. Biotechnol. 43 (1995) 1–10. doi:10.1016/0168-1656(95)00102-7.
- [166] A. Özer, D. Özer, A. Özer, The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): Determination of the equilibrium and thermodynamic parameters, Process Biochem. 39 (2004) 2183–2191.

- doi:10.1016/j.procbio.2003.11.008.
- [167] V. Jaikumar, V. Ramamurthi, Effect of Biosorption Parameters Kinetics Isotherm and Thermodynamics for Acid Green Dye Biosorption from Aqueous Solution by Brewery Waste, *Int. J. Chem.* 1 (2009) 2–12. doi:10.5539/ijc.v1n1p2.
- [168] A. Esposito, F. Pagnanelli, A. Lodi, C. Solisio, F. Veglio, Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations, *Hydrometallurgy*. 60 (2001) 129–141.
- [169] A. Hammami, F. González, A. Ballester, M.L. Blázquez, J.A. Muñoz, Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics, *J. Environ. Manage.* 84 (2007) 419–426. doi:10.1016/j.jenvman.2006.06.015.
- [170] A. Hammami, A. Ballester, F. Gonzfilez, M. L. Blfizez and, J.A. Mufioz, Activated sludge as biosorbent of heavy metals, *Process Metall. Volume 9* (1999) 185–192.
- [171] G.M. LIRA, J. MANCINI Filho, L.S. SANT'ANA, R.P. TORRES, A.C. De OLIVEIRA, C.M.B. De OMENA, M.D.L. Da SILVA NETA, Perfil de ácidos graxos, composição centesimal e valor calórico de moluscos crus e cozidos com leite de coco da cidade de Maceió-Al, *Rev. Bras. Ciências Farm.* 40 (2004) 529–537. doi:10.1590/S1516-93322004000400010.
- [172] M.I. Ansari, A. Malik, Biosorption of nickel and cadmium by metal resistant bacterial isolates from agricultural soil irrigated with industrial wastewater, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 3149–3153. doi:10.1016/j.biortech.2006.10.008.
- [173] F. Masoumi, E. Khadivinia, L. Alidoust, Z. Mansourinejad, S. Shahryari, M. Safaei, A. Mousavi, A.H. Salmanian, H.S. Zahiri, H. Vali, K.A. Noghabi, Nickel and lead biosorption by *Curtobacterium* sp. FM01, an indigenous bacterium isolated from farmland soils of northeast Iran, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 950–957. doi:10.1016/j.jece.2015.12.025.
- [174] R. Fard, G. Bidhendi, A. Azimi, Biosorption of Nickel from Batch Reactor using the Powder of Waste Activated Sludge.pdf, *Res. J. Environ. Sci.* 5. (2011).
- [175] A. Hammami, A. Ballester, F. González, M.L. Blázquez, J.A. Muñoz, Activated sludge as biosorbent of heavy metals, in: *Process Metall.*, 1999: pp. 185–192. doi:10.1016/S1572-4409(99)80107-2.
- [176] R. Fard, G. Bidhendi, A. Azimi, Biosorption-of-Nickel-from-Batch-Reactor-

- using-the-Powder-of-Waste-Activated-Sludge.pdf, (n.d.).
- [177] S. Majumder, V. Gupta, S. Raghuvanshi, S. Gupta, Simultaneous sequestration of ternary metal ions (Cr^{6+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}) from aqueous solution by an indigenous bacterial consortium, *Process Saf. Environ. Prot.* 102 (2016) 786–798. doi:10.1016/j.psep.2016.06.003.
- [178] C. Yang, J. Wang, M. Lei, G. Xie, G. Zeng, S. Luo, Biosorption of zinc (II) from aqueous solution by dried activated sludge, *J. Environ. Sci.* 22 (2010) 675–680. doi:10.1016/S1001-0742(09)60162-5.