Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP



Ramiro José Espinheira Martins

Acumulação e Libertação de Metais Pesados por Briófitas Aquáticas

DEQ
Julho, 2004



FEUP

Acumulação e Libertação de Metais Pesados por Briófitas Aquáticas

Ramiro José Espinheira Martins

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de

Doutor em Engenharia Química

Sob a supervisão de

Doutor Rui Alfredo da Rocha Boaventura

LSRE **Laboratório de Processos de Separação e Reacção**

Departamento de Engenharia Química

Faculdade de Engenharia

Universidade do Porto

Julho 2004

54(043)/HARm/ACU
UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA M
N.º 78319
CDU 54(043)
Data 15/11/2004

Agradecimentos

Um sincero agradecimento ao meu orientador Doutor Rui Alfredo da Rocha Boaventura, pela oportunidade concedida, extraordinária paciência, muito proveitosa orientação e encorajamento. A dedicação demonstrada para com a sua profissão, a comunidade científica e os seus alunos é verdadeiramente admirável.

Ao Laboratório de Processos de Separação e Reacção (LSRE), na pessoa do Professor Alírio Rodrigues, e ao Departamento de Engenharia Química da FEUP, pela oportunidade concedida de realizar este trabalho de investigação.

A todas as pessoas do Laboratório de Poluição da FEUP, Eng.ª Manuela Lopes, Eng.ª Alberta Macedo, Eng.ª Manuela Carneiro, D. Maria do Céu, Sr. Serafim e Sr. Sousa Vale, pela amizade e colaboração.

Obrigado também a todos os colegas e amigos do LSRE, cujo apoio e camaradagem muitas vezes aliviou a carga e a atmosfera de trabalho.

À Escola Superior de Tecnologia e de Gestão, do Instituto Politécnico de Bragança, pelo suporte e facilidades concedidas.

Aos membros do júri, a disponibilidade demonstrada para apreciar este trabalho.

À minha esposa e filho, por todo o amor e compreensão.

Aos: Meus Pais,

Ana Maria e Pedro Nuno

Resumo

Tradicionalmente a remoção de metais pesados de efluentes é feita usando diversas técnicas (precipitação, electrólise, permuta iónica, osmose inversa, adsorção), normalmente dispendiosas e/ou pouco eficientes para soluções diluídas. A biossorção, processo em que materiais naturais ou seus derivados são usados na remoção e recuperação de metais pesados, proporciona um tratamento alternativo competitivo, pelo que os respectivos parâmetros cinéticos e de equilíbrio devem ser bem conhecidos, de modo a prevenir fracassos na sua aplicação.

Nesse contexto, este trabalho teve por objectivo estudar os processos de bioacumulação/eliminação e de biossorção de Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II) pelo musgo aquático *Fontinalis antipyretica*, espécie largamente dispersa nos lagos e rios Portugueses.

Os musgos aquáticos são capazes de acumular iões metálicos em solução aquosa e de libertá-los parcialmente quando expostos em água isenta de metal. Desempenham um papel importante na avaliação e na remoção de elementos tóxicos na água. A vantagem dos musgos relativamente a uma amostragem directa da água é que o seu uso permite uma integração de variações no espaço e no tempo, favorece o nível de quantificação do contaminante por concentração dos elementos tóxicos e fornece informação acerca das espécies biodisponíveis.

Foram realizadas treze experiências laboratoriais em contínuo para determinar as cinéticas de acumulação e libertação de metal pelo musgo. Um modelo cinético de transferência de massa de primeira ordem (modelo de dois compartimentos) foi ajustado aos resultados experimentais, para determinar as constantes de acumulação e de eliminação, k_1 e k_2, a concentração de metal nos musgos no fim do período de acumulação, C_{mu}, e no equilíbrio, para as fases de contaminação e descontaminação, C_{me} e C_{mr}, respectivamente. Foram determinados factores de bioconcentração, $BCF = k_1 / k_2$, e de eliminação biológica, $BEF = 1 - C_{mr} / C_{mu}$. Para avaliação dos mecanismos envolvidos no processo de acumulação global dos metais foram estudados o efeito da concentração do metal, do pH do meio, da temperatura, da intensidade luminosa, do estado fisiológico da biomassa (época de colheita), da natureza da biomassa (viva/morta), da dureza da água e da realização de ciclos de contaminação/descontaminação consecutivos.

Foram ainda realizadas experiências cinéticas e de equilíbrio em adsorvedor fechado, para avaliar o potencial do musgo como biossorvente de metais pesados em futuras aplicações industriais. Numa avaliação preliminar deste tipo de biossorvente, foi estudada a influência de alguns parâmetros operacionais, como o tempo de contacto, a concentração inicial de metal, a concentração de musgo usada e a presença de outros iões metálicos, na cinética de acumulação de Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II). Ajustaram-se diferentes modelos cinéticos – Lagergren, pseudo-segunda ordem, segunda ordem modificado de Ritchie, de Elovich e Sorção Dinâmica – aos resultados experimentais obtidos em adsorvedor fechado. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que conduziu ao melhor ajuste.

Nos ensaios de equilíbrio em sistema fechado foi avaliada a influência da concentração inicial de ião metálico, pH inicial, temperatura, dureza da água e natureza do sal de metal usado no processo de biossorção. Ajustaram-se quatro modelos de equilíbrio – Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Langmuir-Freundlich – aos resultados experimentais tendo-se obtido parâmetros estatisticamente significativos para os modelos de Langmuir e Freundlich. Para um nível de confiança de 95% qualquer dos dois modelos descreve adequadamente os resultados experimentais.

A eliminação de metais pesados em solução aquosa por biossorção em musgos aquáticos revelou-se um processo interessante, podendo ser aplicado na purificação de águas residuais industriais contendo metais. A capacidade máxima de biossorção de qualquer um dos iões metálicos é elevada, apresentando valores da mesma ordem de grandeza ou mesmo superiores aos obtidos com outros biossorventes.

Palavras-chave: bioacumulação, *Fontinalis antipyretica*, musgo aquático, metais pesados, biossorção, cinética, isotérmica.

Abstract

Traditional techniques for removing heavy metals from wastewaters (precipitation, electrolysis, ion exchange, reverse osmosis, adsorption) are usually expensive and/or inefficient when applied to diluted solutions. Biosorption, a process where natural materials or their derivatives are used for heavy metals removal and recovery, constitutes an alternative and competitive treatment process. However, equilibrium and kinetic parameters must be well known to prevent unsuccessfulness in the application of biosorption processes.

The main objective of this work was to study the bioaccumulation/elimination and biosorption of Cd(II), Cr(VI), Pb(II) and Zn(II) by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica,* a bryophyte species largely spread in Portuguese lakes and rivers.

Aquatic mosses are able to accumulate metal ions in aqueous solution and partially release them when in contact with metal-free water. They play an important role in the assessment and removal of toxic substances from water. The advantage of using mosses instead of directly analysing water is that they allow an integration of space and time variations, favour the quantification level by concentrating the contaminant concentration and give information about the bioavailability of chemical species.

Thirteen laboratory continuous experiments were carried out to study metal accumulation and release kinetics by the mosses. A first-order mass transfer model (two-compartment model) was fitted to experimental results to obtain the accumulation and release kinetic constants, k_1 e k_2, the metal concentration in the mosses at the end of the accumulation period, C_{mu}, and at the equilibrium, for the contamination and decontamination stages, C_{me} e C_{mr}, respectively. Bioconcentration factors, BCF = k_1 / k_2, and biological elimination factors, BEF = 1 - C_{mr} / C_{mu}, were also determined. It was studied the effect of metal concentration, solution pH, temperature, light intensity, physiological state and nature (live/dead mosses) of the biomass, water hardness and operation in consecutive contamination/decontamination cycles, with the purpose of evaluating the mechanisms involved in the overall metal accumulation.

Equilibrium and kinetic experiments were also performed in batch contactors for assessment of the moss potential as biosorbent of heavy metals in future industrial applications. In a preliminary evaluation of this kind of biosorbent, it was studied the influence of some operating parameters as contact time, initial metal concentration, moss dosage and presence of other metal ions, on the accumulation kinetics of Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II). Different kinetic models – Lagergren, pseudo-second order, second order Ritchie modified, Elovich and dynamic sorption – were fitted to experimental data. The best fit was achieved with the pseudo-second order model.

The influence of initial metal concentration, initial pH, water hardness and type of metal salt used was evaluated in batch equilibrium experiments. Four equilibrium models – Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and

Langmuir-Freundlich – were fitted to experimental data and statistically significant parameters were obtained for Langmuir and Freundlich models. Both models adequately described the experimental data at 95% confidence level.

The elimination of heavy metals from aqueous solutions by biosorption on aquatic mosses is an interesting process, which can be applied to the purification of metal bearing wastewaters. The maximum uptake capacity of the metal ions selected for this study is high, with values of the same order of magnitude or even greater than those obtained with other biosorbents.

Keywords: bioaccumulation, *Fontinalis antipyretica*, aquatic moss, heavy metals, biosorption, kinetics, isotherm.

Résumé

Traditionnellement l'enlèvement des métaux lourds d'effluents est fait en utilisant de diverses techniques (précipitation, électrolyse, échange ionique, osmose inverse, adsorption), normalement coûteuses et/ou peu efficientes pour des solutions diluées. La biosorption, processus dans lequel des matériaux naturels ou leurs dérivés sont utilisés dans l'enlèvement et la récupération des métaux lourds, représente un traitement alternatif et compétitif, dont les respectifs paramètres cinétiques et d'équilibre doivent être bien connues, afin d'empêcher des échecs dans son application.

Dans ce contexte, ce travail a eu par objectif d'étudier les processus de bioaccumulation/élimination et de biosorption de Cd(II), Cr(VI), Pb(II) et Zn(II) par la mousse aquatique *Fontinalis antipyretica*, espèce largement disperse dans les lacs et rivières Portugaises.

Les mousses aquatiques sont capables d'accumuler des ions métalliques en solution aqueuse et de les libérer partiellement quand exposés dans eau libre de métal. Ils jouent un rôle important dans l'évaluation et l'enlèvement d'éléments toxiques dans l'eau. L'avantage des mousses à l'égard d'un échantillonnage direct de l'eau, c'est que leur utilisation permet une intégration des variations dans l'espace et dans le temps, favorise le niveau de quantification du contaminant par concentration des éléments toxiques et fournit de l'information sur les espèces biodisponibles.

On a réalisé treize expériences en laboratoire à continu pour déterminer les cinétiques d'accumulation et libération de métal par les mousses. Un modèle cinétique de transfer de matière de première ordre (modèle de deux compartiments) a été ajusté aux résultats expérimentaux, pour déterminer les constantes d'accumulation et d'élimination, k_1 et k_2, la concentration de métal dans les mousses à la fin de la période d'accumulation, C_{mu}, et dans l'équilibre, pour les phases de contamination et de décontamination, C_{me} et de C_{mr}, respectivement. Les facteurs de bioconcentration, BCF = k_1/k_2, et d'élimination biologique, BEF = 1 - C_{mr}/C_{mu} ont été déterminés. Pour l'évaluation des mécanismes concernant le processus d'accumulation des métaux on a étudié l'effet de la concentration du métal, du pH du milieu, de la température, de l'intensité lumineuse, de l'état physiologique de la biomasse (époque de l'échantillonnage), de la nature de la biomasse (vive/morte), de la dureté de l'eau et de mise en place de cycles de contamination/décontamination consécutive.

On a encore réalisé des expériences cinétiques et d'équilibre à réacteur fermé, pour évaluer le potentiel de la mousse comme biosorbant de métaux lourds en futures applications industrielles. Dans une évaluation préliminaire de ce type de biosorbant, on a étudié l'influence de quelques paramètres opérationnels, comme le temps de contact, la concentration initial de métal, la concentration de la mousse utilisée et la présence d'autres ions métalliques, dans la cinétique d'accumulation de Cd(II), Cr(VI), Pb(II) et Zn(II). On a ajusté des différents modèles cinétiques– Lagergren, pseudo-deuxième ordre, deuxième ordre modifié de Ritchie, Elovich et de Sorption Dynamique - aux résultats expérimentaux. Le modèle de pseudo-deuxième ordre a conduit au meilleur

ajustement.

À partir d'essais d'équilibre à réacteur fermé on a évalué l'influence de la concentration initiale d'ion métallique, pH initial, température, dureté de l'eau et nature du sel de métal utilisé dans le processus de biosorption. On a ajusté quatre modèles d'équilibre – Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et Langmuir-Freundlich – aux résultats expérimentaux et on a obtenu des paramètres statistiquement significatifs pour les modèles de Langmuir et de Freundlich. Pour un niveau de confiance de 95% tous les deux modèles décrivent convenablement les résultats expérimentaux.

On peut dire que l'élimination de métaux lourds en solution aqueuse par biosorption dans des mousses aquatiques c'est un processus intéressant, pouvant être appliqué à la purification d'eaux résiduelles industrielles contenant des métaux. La capacité maximale de biosorption des ions métalliques étudiés est élevée, présentant des valeurs du même ordre de grandeur ou même supérieurs à ceux de la biomasse similaire.

Mots clé: bioaccumulation, *Fontinalis antipyretica*, mousse aquatique, métaux lourds, biosorption, cinétique, isotherme.

Índice Geral

Pág.

INDICE GERAL ..... **xi**

Índice Figuras xvii

Índice Tabelas xxv

NOMENCLATURA ..... **xli**

1. INTRODUÇÃO **1**

1.1 Importância e Motivação 1

1.2 Objectivos 10

2. METAIS PESADOS: ORIGEM E IMPORTÂNCIA **15**

2.1 Introdução 15

2.2 Cádmio 18

2.2.1 Caracterização física e química 18

2.2.2 Aplicações e contributos para a contaminação por cádmio 20

2.2.3 Impacte ambiental e humano 23

2.2.3.1 Efeitos sobre o ambiente 23

2.2.3.2 Efeitos sobre o homem 25

2.3 Chumbo 27

2.3.1 Caracterização física e química 27

2.3.2 Aplicações e contributos para a contaminação por chumbo 29

2.3.3 Impacte ambiental e humano 31

2.3.3.1 Efeitos sobre o ambiente 31

2.3.3.2 Efeitos sobre o homem 32

2.4 Crómio 34

2.4.1 Caracterização física e química 34

2.4.2 Aplicações e contributos para a contaminação por crómio 36

2.4.3 Impacte ambiental e humano 40

2.4.3.1 Efeitos sobre o ambiente 40

2.4.3.2 Efeitos sobre o homem 42

2.5 Zinco 44

2.5.1 Caracterização física e química 44

2.5.2 Contributos para a contaminação por zinco 46

2.5.3 Impacte ambiental e humano 49
2.5.3.1 Efeitos sobre o ambiente 49
2.5.3.2 Efeitos sobre o homem 50
2.6 Disposições legais 51

3. MUSGOS AQUÁTICOS: BIOMONITORES DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS 55

3.1 Introdução 55
3.2 Organismos como indicadores/monitores da qualidade ambiental 56
3.3 Indicadores biológicos/biomonitores e biomonitorização de ecossistemas aquáticos 57
3.3.1 Bioindicadores e biomonitores 57
3.3.2 Monitorização de ecossistemas aquáticos 58
3.3.2.1 Critérios para selecção de um biomonitor 60
3.3.2.2 Musgos aquáticos como monitores biológicos 63
3.3.2.3 Outros organismos biomonitores 69
3.3.2.4 Biomonitorização passiva / activa 74
3.4 Ecologia das briófitas aquáticas 75
3.4.1 Musgos aquáticos 75

4. MÉTODOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLUÇÃO AQUOSA 81

4.1 Introdução 81
4.2 Precipitação química 82
4.3 Electrólise 85
4.4 Permuta iónica 87
4.5 Osmose inversa 89
4.6 Recuperação por evaporação 90
4.7 Adsorção 91
4.8 Biossorção 93
4.8.1 Introdução 93
4.8.2 Acumulação de iões metálicos 93
4.8.3 Interacções entre os iões metálicos e o biossorvente 95
4.8.4 Avaliação do desempenho da biossorção 101
4.8.5 Factores que afectam a bioacumulação e a biossorção de metais 101
4.8.5.1 Tamanho e morfologia da célula 102
4.8.5.2 pH da solução 102
4.8.5.3 Temperatura 103
4.8.5.4 Natureza do adsorvato 104
4.8.5.5 Presença de outros iões em solução 105

4.8.5.6 Luminosidade 106
4.8.5.7 Especiação metálica 107
4.8.5.8 Estado fisiológico da biomassa 107
4.8.6 Biossorventes 108
4.8.6.1 Introdução 108
4.8.6.2 Algas e fetos 114
4.8.6.3 Bactérias 118
4.8.6.4 Fungos e leveduras 120
4.8.6.5 Resíduos biológicos (agrícolas, florestais) 123
4.8.6.6 Plantas / Musgos aquáticos 127
4.8.6.7 Outros materiais 131
4.8.7 Modificação da biomassa 136
4.9 Dessorção e reutilização do biossorvente 138
4.10 Configurações de equipamentos de biossorção 142

5. MODELAÇÃO MATEMÁTICA E INTERPRETAÇÃO DOS MECANISMOS DE BIOSSORÇÃO 147

5.1 Isotérmicas de biossorção 147
5.1.1 Introdução 147
5.1.2 Isotérmica de Langmuir 148
5.1.3 Isotérmica de Freundlich 152
5.1.4 Isotérmica de BET 153
5.1.5 Isotérmica de Redlich-Peterson 154
5.1.6 Isotérmica de Langmuir-Freundlich 155
5.2 Cinética de biossorção 156
5.2.1 Introdução 156
5.2.2 Modelo de transferência de massa de primeira ordem 156
5.2.3 Modelo hiperbólico 159
5.2.4 Modelo de pseudo-primeira ordem (Lagergren) 160
5.2.5 Modelo de primeira ordem reversível 162
5.2.6 Modelo de pseudo-segunda ordem 164
5.2.7 Modelo de Elovich 166
5.2.8 Modelo de Ritchie 167
5.2.9 Modelo de Langmuir 170
5.2.10 Modelo do duplo exponencial 172
5.2.11 Modelo de sorção dinâmica 173
5.2.12 Modelo de difusão 176
5.2.13 Modelo de transferência de massa por difusão 176

5.3 Energia de activação da biossorção 182
5.4 Parâmetros termodinâmicos da biossorção 183

6. MATERIAIS E MÉTODOS 187

6.1 Experiências em contínuo 187
6.1.1 Materiais 187
6.1.2 Instalação e procedimento experimental 189
6.1.2.1 Instalação 189
6.1.2.2 Procedimento experimental 193
6.1.3 Procedimentos analíticos 199
6.1.3.1 Preparação das soluções de metal e do material usado (vidro e polietileno) 199
6.1.3.2 Procedimento com as amostras de musgo 199
6.1.3.3 Procedimento com as amostras de água 202
6.2 Experiências em adsorvedor fechado 203
6.2.1 Materiais 203
6.2.2 Procedimento experimental 204
6.2.2.1 Estudo da cinética de biossorção 204
6.2.2.2 Determinação de isotérmicas de equilíbrio 206

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO: ENSAIOS EM CONTÍNUO 209

7.1 Introdução 209
7.2 Cinética de acumulação/eliminação: efeito da concentração do metal 212
7.2.1 Parâmetros cinéticos e de equilíbrio 212
7.2.2 Biomonitorização da poluição por Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Cr(VI) usando o musgo aquático *Fontinalis antipyretica*: verificação dos parâmetros do modelo 235
7.3 Cinética de acumulação/eliminação: efeito do pH do meio 240
7.3.1 Parâmetros cinéticos e de equilíbrio 240
7.4 Cinética de acumulação/eliminação: efeito da temperatura 254
7.4.1 Parâmetros cinéticos e de equilíbrio 254
7.5 Cinética de acumulação/eliminação: efeito da intensidade luminosa 262
7.5.1 Parâmetros cinéticos e de equilíbrio 262
7.6 Cinética de acumulação/eliminação: efeito do estado fisiológico da biomassa (época de colheita) 271
7.6.1 Parâmetros cinéticos e de equilíbrio 271
7.7 Cinética de acumulação/eliminação: efeito da natureza da biomassa (viva / morta) 275
7.7.1 Parâmetros cinéticos e de equilíbrio 276
7.8 Cinética de acumulação/eliminação: efeito da dureza da água 284
7.8.1 Parâmetros cinéticos e de equilíbrio 284

7.9 Cinética de acumulação/eliminação: ciclos consecutivos 290
7.9.1 Parâmetros cinéticos e de equilíbrio 290

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO: ENSAIOS EM ADSORVEDOR FECHADO 299

8.1 Cinética de biossorção 299
8.1.1 Efeito do tempo de contacto e da concentração inicial de metal 300
8.1.2 Comparação estatística dos modelos 311
8.1.3 Efeito da concentração de biossorvente 325
8.2 Isotérmicas de biossorção 330
8.2.1 Efeito do pH inicial na biossorção 330
8.2.2 Efeito da temperatura na biossorção 338
8.2.3 Parâmetros termodinâmicos da biossorção 365
8.3 Efeito da concentração de outros iões em solução 371
8.3.1 Efeito da dureza da água 371
8.3.2 Efeito da natureza do sal de metal 377
8.3.3 Efeito da mistura de iões metálicos 382

9. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO 391

9.1 Conclusões 391
9.2 Sugestões para Trabalho Futuro 403

10. BIBLIOGRAFIA 405

APÊNDICES

A. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS DE CONTAMINAÇÃO /DESCONTAMINAÇÃO 495

A.1 Introdução 495
A.2 Experiência 1. Cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito da concentração 496
A.3 Experiência 2. Cinética de acumulação/eliminação de Cd(II) pela *F. antipyretica*: efeito da concentração 501
A.4 Experiência 3. Cinética de acumulação/eliminação de Pb(II) pela *F. antipyretica*: efeito da concentração 506
A.5 Experiência 4. Cinética de acumulação/eliminação de Cr(VI) pela *F. antipyretica*: efeito da concentração 511
A.6 Experiência 5. Cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito do pH do meio 516

A.7 Experiência 6. Cinética de acumulação/eliminação de Cd(II) pela *F. antipyretica*: efeito do pH do meio e da natureza dos musgos. 520
A.8 Experiência 7. Cinética de acumulação/eliminação de Pb(II) pela *F. antipyretica*: efeito do pH do meio 525
A.9 Experiência 8. Cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito da temperatura. 530
A.10 Experiência 9. Cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito da intensidade luminosa. 535
A.11 Experiência 10. Cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito do estado fisiológico dos musgos (época de colheita - Outono) 539
A.12 Experiência 11. Cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito da natureza dos musgos (musgos vivos - TQI / musgos mortos - TQ II e III). 544
A.13 Experiência 12. Cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito da dureza total da água ($[Ca^{2+}]$). 548
A.14 Experiência 13. Cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: ciclos consecutivos. 552

B. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO EM *BATCH*..... 563

B.1 Cinética de biossorção para soluções de metal simples 563
B.2 Cinética de biossorção para soluções binárias e ternárias de metal 565

C. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EM *BATCH*..... 569

C.1 Efeito do pH inicial da solução 569
C.2 Efeito da temperatura 575
C.3 Efeito da dureza da água (concentração de iões cálcio) 581
C.4 Efeito da natureza do sal de metal 587

Índice de Figuras

Pág.

Figura 2.1 Principais fontes de poluição por metais pesados nos ecossistemas aquáticos. 17

Figura 2.2 Minério de cádmio (greenockite). 19

Figura 2.3 Estrutura cristalográfica do cádmio (hexagonal compacta). 20

Figura 2.4 Minério de chumbo (galena). 28

Figura 2.5 Estrutura cristalográfica do chumbo (cúbica compacto). 28

Figura 2.6 Minério de crómio (cromite). 35

Figura 2.7 Estrutura cristalográfica do crómio (cúbica de corpo centrado). 36

Figura 2.8 Amostra de zinco. 44

Figura 2.9 Minério de zinco (cristais de zincite). 45

Figura 2.10 Estrutura cristalográfica do zinco (hexagonal compacta). 46

Figura 3.1 Espécies de *Fontinalis*: A-*Fontinalis decarlia*; B-*Fontinalis antipyretica*. 76

Figura 3.2 Musgo aquático *Fontinalis antipyretica* L. ex Hedw. 77

Figura 4.1 Processos envolvidos na acumulação de metais pesados por microrganismos. 94

Figura 4.2 Interacção do biossorvente com iões de metais pesados. 96

Figura 5.1 Esquema de vários tipos de isotérmicas. 148

Figura 6.1 Local de colheita dos musgos – Rio Selho. 188

Figura 6.2 Lavagem dos musgos no local de colheita. 188

Figura 6.3 Musgo aquático pronto a usar nas experiências em contínuo. 189

Figura 6.4 Configuração experimental nos ensaios em contínuo. 190

Figura 6.5 Instalação experimental durante a realização de um ensaio em contínuo. 191

Figura 6.6 Saquetas de rede plástica com musgos, imersas e prontas para um novo ensaio de contaminação/descontaminação 192

Figura 6.7 Espectrofotometro de Absorção Atómica, modelo Varian Spectr AA 220. 201

Figura 6.8 Moinho ultra-centrífugo RETSCH ZM 100. 203

Figura 6.9 Conjunto de matrazes contendo iões metálicos (Cd(II), Cr(VI), Pb(II) ou Zn(II)) e biossorvente. 204

Figura 6.10 Amostras colocados sobre agitador orbital, dentro de uma estufa refrigerada. 205

Figura 7.1 Concentração de iões metálicos nos tanques durante as experiências 1 a 4, respectivamente: (a) Zn(II), (b) Cd(II), (c) Pb(II), (d) Cr(VI). 213

Figura 7.2 Cinética de acumulação e libertação de zinco pela *Fontinalis antipyretica*: efeito da concentração do ião metálico. (a) C_W = 1,05 mg l^{-1}, (b) C_W = 2,42 mg l^{-1}, (c) C_W = 2,95 mg l^{-1}, (d) C_W = 3,76 mg l^{-1}; (— modelo; • dados experimentais). 217

Figura 7.3 Cinética de acumulação e libertação de cádmio pela *Fontinalis antipyretica*: efeito da concentração do ião metálico. (a) C_W = 0,64 mg l^{-1}, (b) C_W = 0,92 mg l^{-1}, (c) C_W = 1,56 mg l^{-1}, (d) C_W = 2,26 mg l^{-1}; (— modelo; • dados experimentais). 218

Figura 7.4 Cinética de acumulação e libertação de chumbo pela *Fontinalis antipyretica*: efeito da concentração do ião metálico. (a) C_W = 0,93 mg l^{-1}, (b) C_W = 1,60 mg l^{-1}, (c) C_W = 1,70 mg l^{-1}, (d) C_W = 2,19 mg l^{-1}; (— modelo; • dados experimentais). 219

Figura 7.5 Cinética de acumulação e libertação de crómio pela *Fontinalis antipyretica*: efeito da concentração do ião metálico. (a) C_W = 1,74 mg l^{-1}, (b) C_W = 3,11 mg l^{-1}, (c) C_W = 4,24 mg l^{-1}, (d) C_W = 4,23 mg l^{-1}; (— modelo; • dados experimentais). 220

Figura 7.6 Cinéticas de acumulação de Cu^{2+} pelo musgo aquático *Rhynchostegium riparioides* para exposição a concentrações de metal no intervalo 42 – 340 µg l^{-1} (Fonte: Claveri *et al.*, 1994). 221

Figura 7.7 Acumulação e eliminação de Cu^{2+} pela briófita *Fontinalis antipyretica* para concentrações de metal na água de: (a) 0,14 mg l^{-1}; (b) 0,34 mg l^{-1}; (c) 0,60 mg l^{-1} (Fonte: Gonçalves e Boaventura, 1998). 221

Figura 7.8 Velocidade de acumulação em função da concentração de metal na água; duração da acumulação 48 h. 226

Figura 7.9 Relação entre o factor de bioconcentração (BCF) e a concentração de metal na água (C_W). 230

Figura 7.10 Cinética de acumulação de Zn (1,05 mg l^{-1}), Cd (0,64 mg l^{-1}), Pb (0,93 mg l^{-1}), e Cr (1,74 mg l^{-1}) pela *Fontinalis antipyretica* (— modelo transferência de massa 1ª ordem; --- modelo hiperbólico; • dados experimentais). 236

Figura 7.11 Bioacumulação de metal no musgo para concentrações crescentes de metal na água, t=144 h; (• Valores experimentais de C_{mu} ; TM 1ª ord – modelo de transferência de massa de primeira ordem; M Hip – modelo hiperbólico). 237

Figura 7.12 Evolução da concentração de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) e do pH durante as experiências 5 (a, b), 6 (c, d) e 7 (e, f), respectivamente 241

Figura 7.13 Cinética de acumulação e libertação de zinco pela *Fontinalis antipyretica*: efeito do pH inicial da solução. (a) pH = 2,74 (C_W = 2,35 mg l^{-1}), (b) pH = 6,4 (C_W = 2,59 mg l^{-1}), (c) pH = 7,20 (C_W = 2,4 mg l^{-1}); (— modelo; • dados experimentais). 245

Figura 7.14 Cinética de acumulação e libertação de cádmio pela *Fontinalis antipyretica*: efeito do pH inicial da solução. (a) pH = 5,81 (C_W = 1,7 mg l^{-1}), (b) pH = 4,97 (C_W = 1,66 mg l^{-1}), (c) pH = 4,18 (C_W = 1,50 mg l^{-1}); (— modelo; • dados experimentais). 246

Figura 7.15 Cinética de acumulação e libertação de chumbo pela *Fontinalis antipyretica*: efeito do pH inicial da solução. (a) pH = 3,63 (C_W = 2,8 mg l^{-1}), (b) pH = 3,11 (C_W = 1,90 mg l^{-1}), (c) pH = 5,39 (C_W = 4,4 mg l^{-1}), (d) pH = 5,73 (C_W = 1,71 mg l^{-1}); (— modelo; • dados experimentais) 247

Figura 7.16 Evolução da concentração de Zn(II) e da temperatura da água durante a experiência 8 254

Figura 7.17 Cinética de acumulação e libertação de zinco pela *Fontinalis antipyretica*: efeito da temperatura. (a) T = 12,2ºC (C_W = 1,60 mg l^{-1}), (b) T = 26,0ºC (C_W = 1,60 mg l^{-1}), (c) T = 12,4ºC (C_W = 2,0 mg l^{-1}), (d) T = 26,3ºC (C_W = 2,30 mg l^{-1}); (— modelo; • dados experimentais) 256

Figura 7.18 Evolução da concentração de Zn(II) durante a experiência 9. 263

Figura 7.19 Cinética de acumulação e libertação de zinco pela *Fontinalis antipyretica*: intensidade luminosa = 2714 Lux. (a) C_W = 1,41 mg l^{-1}, (b) C_W = 3,90 mg l^{-1}, (c) C_W = 4,75 mg l^{-1}; (— modelo; • dados experimentais).....265

Figura 7.20 Cinética de acumulação e libertação de zinco pela *Fontinalis antipyretica*: efeito do estado fisiológico da biomassa (época de colheita - Outubro). (a) C_W = 1,20 mg l^{-1}, (b) C_W = 2,4 mg l^{-1}, (c) C_W = 3,3 mg l^{-1}, (d) C_W = 4,0 mg l^{-1}; intensidade luminosa =1723 Lux; (— modelo; • dados experimentais).....267

Figura 7.21 Evolução da concentração de Zn(II) durante a experiência 10.....272

Figura 7.22 Evolução da concentração de Zn(II) durante a experiência 11.....276

Figura 7.23 Cinética de acumulação e libertação de cádmio pela *Fontinalis antipyretica*: efeito da natureza da biomassa. (a) Musgo vivo, C_W = 1,7 mg l^{-1}; (b) Musgo morto, C_W = 1,31 mg l^{-1}; pH = 5,8 (— modelo; • dados experimentais).....278

Figura 7.24 Cinética de acumulação e libertação de zinco pela *Fontinalis antipyretica*: efeito da natureza da biomassa. (a) Musgo vivo, C_W = 2,7 mg l^{-1}; (b) Musgo morto, C_W = 2,6 mg l^{-1}; (c) Musgo morto, C_W = 3,82 mg l^{-1}; pH = 7,2 (— modelo; • dados experimentais).....279

Figura 7.25 Quantidade de cádmio adsorvido por células vivas e secas de *Gloeothece magna* (Mohamed, 2001).....282

Figura 7.26 Evolução da concentração de Zn(II) e da dureza total da água durante a experiência 12.....284

Figura 7.27 Cinética de acumulação e libertação de zinco pela *Fontinalis antipyretica*: efeito da presença de Ca^{2+}. (a) Dureza Total = 104 mg $CaCO_3$ l^{-1} (C_W = 3,4 mg l^{-1}), (b) Dureza Total = 145 mg $CaCO_3$ l^{-1} (C_W = 4,9 mg l^{-1}), (c) Dureza Total = 155 mg $CaCO_3$ l^{-1} (C_W = 3,4 mg l^{-1}); (— modelo; • dados experimentais).....286

Figura 7.28 Efeito da concentração de Ca^{2+} em solução na acumulação de zinco por musgos aquáticos: (a) *Fontinalis antipyretica* (Pickering e Puia, 1969); (b) *Rhynchostegium riparioides* (Wehr et al., 1987).....287

Figura 7.29 Evolução da concentração de zinco durante a experiência 13: (a) primeiro e (b) segundo ciclos de acumulação/eliminação.....290

Figura 7.30 Cinética de acumulação e libertação de zinco pela *Fontinalis antipyretica*: ciclos consecutivos. (a) C_W = 0,86/0,96 mg l^{-1}, (b) C_W = 1,55/1,60 mg l^{-1}; (— modelo; • dados experimentais).293

Figura 7.31 Cinética de acumulação e libertação de zinco pela *Fontinalis antipyretica*: ciclos consecutivos. (c) C_W = 2,1/2,0 mg l^{-1}, (d) C_W = 5,4/6,4 mg l^{-1}; (— modelo; • dados experimentais)..... 294

Figura 8.1 Modelação da cinética de biossorção de Cd(II) por musgos aquáticos para concentração inicial de metal de 10 e 100 mg l^{-1}..... 304

Figura 8.2 Modelação da cinética de biossorção de Pb(II) por musgos aquáticos para concentração inicial de metal de 10 e 100 mg l^{-1}..... 305

Figura 8.3 Modelação da cinética de biossorção de Cr(VI) por musgos aquáticos para concentração inicial de metal de 10 e 100 mg l^{-1}..... 306

Figura 8.4 Modelação da cinética de biossorção de Zn(II) por musgos aquáticos para concentração inicial de metal de 10 e 100 mg l^{-1}..... 307

Figura 8.5 Variação de C_t / C_0 com o tempo para (a) cádmio e (b) chumbo, e ajuste linear dos valores iniciais (t < 6 min)..... 320

Figura 8.6 Variação de C_t / C_0 com o tempo para (c) crómio e (d) zinco, e ajuste linear dos valores iniciais (t < 6 min)..... 321

Figura 8.7 Curvas da difusão intraparticular para cádmio, chumbo, crómio e zinco em biomassa do musgo *Fontinalis antipyretica*..... 323

Figura 8.8 Cinética de pseudo-segunda ordem para a biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) na *F. antipyretica*, em diferentes concentrações..... 326

Figura 8.9 Efeito do pH na biossorção por *Fontinalis antipyretica* a diferentes concentrações iniciais de metal em solução..... 331

Figura 8.10 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção para Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) a pH óptimo (X_{ads} = 2 mg ml^{-1}; T = 20ºC; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir..... 337

Figura 8.11 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de cádmio a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir... 340

Figura 8.12 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de cádmio a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Freundlich 340

Figura 8.13 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de cádmio a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Redlich-Peterson 341

Figura 8.14 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de cádmio a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir-Freundlich 341

Figura 8.15 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de chumbo a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir... 344

Figura 8.16 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de chumbo a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Freundlich 344

Figura 8.17 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de chumbo a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Redlich-Peterson 345

Figura 8.18 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de chumbo a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir-Freundlich 345

Figura 8.19 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de crómio a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir 348

Figura 8.20 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de crómio a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Freundlich 348

Figura 8.21 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de crómio a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Redlich-Peterson 349

Figura 8.22 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de crómio a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir-Freundlich 349

Figura 8.23 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de zinco a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir 352

Figura 8.24 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de zinco a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Freundlich 352

Figura 8.25 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de zinco a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Redlich-Peterson 353

Figura 8.26 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de zinco a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir-Freundlich 353

Figura 8.27 Representação de van't Hoff para a biossorção de Cd(II) por *Fontinalis antipyretica*. 367

Figura 8.28 Representação de van't Hoff para a biossorção de Pb(II) por *Fontinalis antipyretica*. 368

Figura 8.29 Representação de van't Hoff para a biossorção de Cr(VI) por *Fontinalis antipyretica*. 368

Figura 8.30 Representação de van't Hoff para a biossorção de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*. 369

Figura 8.31 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de cádmio em função da dureza da água (T = 20ºC, pH = 5, X_{ads} = 2 g l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir 373

Figura 8.32 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de chumbo em função da dureza da água (T = 20ºC, pH = 5, X_{ads} = 2 g l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir 374

Figura 8.33 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de crómio em função da dureza da água (T = 20ºC, pH = 5, X_{ads} = 2 g l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir 374

Figura 8.34 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de zinco em função da dureza da água (T = 20ºC, pH = 5, X_{ads} = 2 g l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir 375

Figura 8.35 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de cádmio usando diferentes sais do metal (T = 20ºC, pH = 5, X_{ads} = 2 g l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir 379

Figura 8.36 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de chumbo usando diferentes sais do metal (T = 20ºC, pH = 5, X_{ads} = 2 g l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir 379

Figura 8.37 Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de zinco usando diferentes sais do metal (T = 20ºC, pH = 5, X_{ads} = 2 g l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir 380

Figura 8.38 Cinética da biossorção de Cd(II) por F. antipyretica em soluções de metal simples, binárias e ternárias ($[Cd(II)]_{inicial}$ = 10 mg l^{-1}, T = 20ºC, X_{ads} = 2 g l^{-1}, pH = 5): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem..... 384

Figura 8.39 Cinética da biossorção de Cd(II) por F. antipyretica em soluções de metal simples e binárias ($[Cd(II)]_{inicial}$ = 100 mg l^{-1}, T = 20ºC, X_{ads} = 2 g l^{-1}, pH = 5): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem..... 384

Figura 8.40 Cinética da biossorção de Pb(II) por F. antipyretica em soluções de metal simples, binárias e ternárias ($[Pb(II)]_{inicial}$ = 10 mg l^{-1}, T = 20ºC, X_{ads} = 2 g l^{-1}, pH = 5): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem..... 385

Figura 8.41 Cinética da biossorção de Pb(II) por F. antipyretica em soluções de metal simples e binárias ($[Pb(II)]_{inicial}$ = 100 mg l^{-1}, T = 20ºC, X_{ads} = 2 g l^{-1}, pH = 5): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem..... 385

Figura 8.42 Cinética da biossorção de Zn(II) por F. antipyretica em soluções de metal simples e ternárias ($[Zn(II)]_{inicial}$ = 10 e 100 mg l^{-1}, T = 20ºC, X_{ads} = 2 g l^{-1}, pH = 5): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem..... 386

Índice de Tabelas

Pág.

Tabela 1.1 Distribuição da água nos diferentes compartimentos do globo. 3

Tabela 1.2 Metais raros e sua abundância na crusta terrestre. 5

Tabela 1.3 Metais pesados que têm um considerável efeito ambiental (Forster e Wase, 1997). 8

Tabela 1.4 Toxicidade típica de metais pesados em água doce. 8

Tabela 1.5 Lista Negra e Cinzenta para metais. 9

Tabela 2.1 Propriedades físicas do cádmio. 18

Tabela 2.2 Consumo de cádmio no Mundo Ocidental em 1990 (OECD 1994) e na União Europeia em 2000 (Scoullos *et al.*, 2000). 21

Tabela 2.3 Concentrações de cádmio registadas em águas residuais industriais. 22

Tabela 2.4 Propriedades físicas do chumbo. 27

Tabela 2.5 Consumo de chumbo pelos utilizadores finais nos países da OCDE. 29

Tabela 2.6 Concentrações de chumbo registadas para águas residuais industriais. 30

Tabela 2.7 Propriedades físicas do crómio. 34

Tabela 2.8 Principais áreas de aplicação de compostos de crómio em 1992 na Suécia. 37

Tabela 2.9 Fontes industriais de contaminação por crómio hexavalente e concentrações. 39

Tabela 2.10 Propriedades físicas do zinco. 45

Tabela 2.11 Concentrações de zinco em águas residuais industriais. 48

Tabela 2.12 Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais. 51

Tabela 2.13 Qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano - valores limite para alguns metais pesados. 52

Tabela 2.14 Qualidade da água para consumo humano – valores limite de concentração de metais pesados 53

Tabela 2.15 Qualidade das águas doces superficiais para fins piscícolas e das águas destinadas a rega - valores limite de concentração de metais pesados. 53

Tabela 3.1 Resumo das características da *Fontinalis antipyretica*. 79

Tabela 4.1 Resultados laboratoriais para a remoção de cádmio por precipitação química com adição de cal 84

Tabela 4.2 Produção mundial de carvão activado. 110

Tabela 4.3 Capacidades de adsorção de iões metálicos em diferentes carvões activados. 112

Tabela 4.4 Capacidades de biossorção de iões metálicos (Q_{max}) para diferentes espécies de algas e fetos 118

Tabela 4.5 Capacidades de biossorção de iões metálicos para diferentes espécies de bactérias. 120

Tabela 4.6 Capacidades de biossorção de iões metálicos para diferentes espécies de fungos e leveduras. 122

Tabela 4.7 Capacidades de biossorção de iões metálicos em diferentes resíduos biológicos. 127

Tabela 4.8 Capacidades de biossorção de iões metálicos para diferentes espécies de plantas e de musgos aquáticos 131

Tabela 4.9 Capacidades máximas de acumulação de iões metálicos em diferentes sorventes. 136

Tabela 4.10 Tipo de configuração do adsorvedor e mecanismo de ligação metálica (Muraleedharan *et al.*, 1991) 143

Tabela 5.1 Uso do parâmetro de separação, R_L na obtenção de informação acerca da natureza da adsorção (Namasivayam e Kadirvelu, 1999). 151

Tabela 6.1 Condições operatórias do espectrofotometro de absorção atómica para os diferentes metais (chama ar-acetileno). 201

Tabela 6.2 Parâmetros de qualidade da água usada ao longo das experiências. 202

Tabela 7.1 Níveis de referência (naturais) de metais pesados em musgos aquáticos (μg g^{-1}) 214

Tabela 7.2 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 1 215

Tabela 7.3 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Cd(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 2 215

Tabela 7.4 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Pb(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 3 216

Tabela 7.5 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Cr(VI) pela *F. antipyretica* – Exp. 4 216

Tabela 7.6 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Zn(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 1 228

Tabela 7.7 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Cd(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 2 228

Tabela 7.8 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Pb(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 3 228

Tabela 7.9 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Cr(VI) pela *F. antipyretica* – Exp. 4 229

Tabela 7.10 Parâmetros do modelo hiperbólico e factores de bioacumulação para a acumulação de metal por musgos aquáticos 235

Tabela 7.11 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 5 243

Tabela 7.12 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Cd(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 6 243

Tabela 7.13 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Pb(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 7 244

Tabela 7.14 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Zn(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 5 249

Tabela 7.15 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Cd(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 6 249

Tabela 7.16 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Pb(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 7 250

Tabela 7.17 Factores de enriquecimento de metal (ER, l kg^{-1}) para diferentes espécies de briófitas 251

Tabela 7.18 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 8 255

Tabela 7.19 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Zn(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 8. 259

Tabela 7.20 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica* (intensidade luminosa de 2714 Lux) – Exp. 9 263

Tabela 7.21 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica* (intensidade luminosa de 1723 Lux) – Exp. 10 266

Tabela 7.22 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Zn(II) pela *F. antipyretica* (intensidade luminosa =2714 Lux) – Exp. 9 269

Tabela 7.23 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Zn(II) pela *F. antipyretica* (intensidade luminosa =1723 Lux) – Exp. 10 269

Tabela 7.24 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Cd(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 6 277

Tabela 7.25 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 11 277

Tabela 7.26 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Cd(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 6 280

Tabela 7.27 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Zn(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 11 281

Tabela 7.28 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 12 285

Tabela 7.29 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Zn(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 12 287

Tabela 7.30 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 13 292

Tabela 7.31 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Zn(II) pela *F. antipyretica* – Exp. 13 296

Tabela 8.1 Parâmetros do modelo de Lagergren para a biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) por musgos aquáticos (valor ± limite de confiança a 95%) 300

Tabela 8.2 Parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem para a biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) por musgos aquáticos (valor ± limite de confiança a 95%) 301

Tabela 8.3 Parâmetros do modelo segunda ordem modificado de Ritchie para a biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) por musgos aquáticos (valor ± limite de confiança a 95%) 301

Tabela 8.4 Parâmetros do modelo de Elovich para a biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) por musgos aquáticos (valor ± limite de confiança a 95%) 302

Tabela 8.5 Parâmetros do modelo de Sorção Dinâmica para a biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) por musgos aquáticos (valor ± limite de confiança a 95%) 302

Tabela 8.6 Rendimento da biossorção em função da concentração inicial de metal em solução 308

Tabela 8.7 Algumas propriedades dos catiões metálicos (Ricordel *et al.*, 2001) 311

Tabela 8.8 Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado à biossorção de Cd(II); graus de liberdade 10:10; Fcrítico = 2,98 313

Tabela 8.9 Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado à biossorção de Pb(II); graus de liberdade 10:10; Fcrítico = 2,98 314

Tabela 8.10 Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado à biossorção de Cr(VI); graus de liberdade 10:10; Fcrítico = 2,98 315

Tabela 8.11 Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado à biossorção de Zn(II); graus de liberdade 10:10; Fcrítico = 2,98 316

Tabela 8.12 Referências na literatura à aplicação com sucesso do modelo cinético de pseudo-segunda ordem 318

Tabela 8.13 Valores da velocidade inicial j para cada metal e diferentes concentrações iniciais de metal em solução 324

Tabela 8.14 Parâmetros de ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem para a biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II), usando diferentes concentrações de musgo 327

Tabela 8.15 Concentrações de equilíbrio de metal no líquido e no musgo, obtidas através do modelo de pseudo-segunda ordem (C_e, q_e) e isotérmica de Langmuir (C_{et}, q_{et}) 328

Tabela 8.16 Parâmetros da isotérmica de Langmuir (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) pela *Fontinalis antipyretica* a pH óptimo 337

Tabela 8.17 Parâmetros da isotérmica de Langmuir (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cd(II) pela *Fontinalis antipyretica* a diferentes temperaturas. 342

Tabela 8.18 Parâmetros da isotérmica de Freundlich (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cd(II) pela *Fontinalis antipyretica* a diferentes temperaturas. 342

Tabela 8.19 Parâmetros da isotérmica de Redlich-Peterson (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cd(II) pela *Fontinalis antipyretica* a diferentes temperaturas 342

Tabela 8.20 Parâmetros da isotérmica de Langmuir-Freundlich (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cd(II) pela *Fontinalis antipyretica* a diferentes temperaturas 343

Tabela 8.21 Parâmetros da isotérmica de Langmuir (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Pb(II) pela *Fontinalis antipyretica* a diferentes temperaturas 346

Tabela 8.22 Parâmetros da isotérmica de Freundlich (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Pb(II) pela *Fontinalis antipyretica* a diferentes temperaturas 346

Tabela 8.23 Parâmetros da isotérmica de Redlich-Peterson (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Pb(II) pela *Fontinalis antipyretica* a diferentes temperaturas 346

Tabela 8.24 Parâmetros da isotérmica de Langmuir-Freundlich (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Pb(II) pela *Fontinalis antipyretica* a diferentes temperaturas 347

Tabela 8.25 Parâmetros da isotérmica de Langmuir (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção Cr(VI) pela *Fontinalis antipyretica* a diferentes temperaturas 350

Tabela 8.26 Parâmetros da isotérmica de Freundlich (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cr(VI) pela *Fontinalis antipyretica* a diferentes temperaturas 350

Tabela 8.27 Parâmetros da isotérmica de Redlich-Peterson (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cr(VI) pela *Fontinalis antipyretica* a diferentes temperaturas 350

Tabela 8.28 Parâmetros da isotérmica de Langmuir-Freundlich (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cr(VI) pela *Fontinalis antipyretica* a diferentes temperaturas 351

Tabela 8.29 Parâmetros da isotérmica de Langmuir (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Zn(II) pela *Fontinalis antipyretica* a diferentes temperaturas. 354

Tabela 8.30 Parâmetros da isotérmica de Freundlich (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Zn(II) pela *Fontinalis antipyretica* a diferentes temperaturas. 354

Tabela 8.31 Parâmetros da isotérmica de Redlich-Peterson (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Zn(II) pela *Fontinalis antipyretica* a diferentes temperaturas. 354

Tabela 8.32 Parâmetros da isotérmica de Langmuir-Freundlich (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Zn(II) pela *Fontinalis antipyretica* a diferentes temperaturas 355

Tabela 8.33 Teste-F para um nível de confiança de 95%; graus de liberdade 5:5; $F_{crítico} = 4,28$ 356

Tabela 8.34 Áreas superficiais específicas para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) ($m^2\ g^{-1}$musgo). 360

Tabela 8.35 Áreas superficiais específicas para Zn^{2+} e Pb^{2+} ($m^2\ g^{-1}$musgo) duma planta aquática (*Myriophyllum spicatum*) e dum feto. 361

Tabela 8.36 Capacidade máxima de biossorção de Pb(II) por diferentes adsorventes. 363

Tabela 8.37 Capacidade máxima de biossorção de Cr(VI) por diferentes adsorventes. 363

Tabela 8.38 Capacidade máxima de biossorção de Cd(II) por diferentes adsorventes. 364

Tabela 8.39 Capacidade máxima de biossorção de Zn(II) por diferentes adsorventes. 364

Tabela 8.40 Parâmetros termodinâmicos da biossorção de Cd(II). 365

Tabela 8.41 Parâmetros termodinâmicos da biossorção de Pb(II). 366

Tabela 8.42 Parâmetros termodinâmicos da biossorção de Cr(VI) 366

Tabela 8.43 Parâmetros termodinâmicos da biossorção de Zn(II) 366

Tabela 8.44 Parâmetros da isotérmica de Langmuir em função da dureza da água (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cd(II) pela *Fontinalis antipyretica* (T = 20ºC; pH = 5, X_{ads} =2 g l^{-1}) 372

Tabela 8.45 Parâmetros da isotérmica de Langmuir em função da dureza da água (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Pb(II) pela *Fontinalis antipyretica* (T = 20ºC; pH = 5, X_{ads} =2 g l^{-1}) 372

Tabela 8.46 Parâmetros da isotérmica de Langmuir em função da dureza da água (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cr(VI) pela *Fontinalis antipyretica* (T = 20ºC; pH = 5, X_{ads} =2 g l^{-1}) 372

Tabela 8.47 Parâmetros da isotérmica de Langmuir em função da dureza da água (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Zn(II) pela *Fontinalis antipyretica* (T = 20ºC; pH = 5, X_{ads} =2 g l^{-1}) 373

Tabela 8.48 Parâmetros da isotérmica de Langmuir (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cd(II) pela *Fontinalis antipyretica* usando diferentes sais do metal 378

Tabela 8.49 Parâmetros da isotérmica de Langmuir (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Pb(II) pela *Fontinalis antipyretica* usando diferentes sais do metal..... 378

Tabela 8.50 Parâmetros da isotérmica de Langmuir (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Zn(II) pela *Fontinalis antipyretica* usando diferentes sais do metal 378

Tabela 8.51 Parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a biossorção de Cd(II), Pb(II) e Zn(II) por *F. antipyretica* em soluções de metal simples, binárias e ternárias (valor ± limite de confiança a 95%)..... 383

Tabela A.1 Concentração de Zn(II) na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação (mg l^{-1}) 496

Tabela A.2 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque I (C_W = 1,05 ± 0,07 mg l^{-1}) 497

Tabela A.3 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque II (C_W = 2,42 ± 0,07 mg l^{-1})..... 498

Tabela A.4 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque III (C_W = 3,0 ± 0,1 mg l^{-1}) 499

Tabela A.5 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque IV ($C_W = 3,76 \pm 0,08$ mg l^{-1}) 500

Tabela A.6 Concentração de Cd(II) na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação da (mg l^{-1}) 501

Tabela A.7 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cd(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque I ($C_W = 0,64 \pm 0,04$ mg l^{-1}) 502

Tabela A.8 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cd(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque II ($C_W = 0,92 \pm 0,08$ mg l^{-1}) 503

Tabela A.9 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cd(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque III ($C_W = 1,6 \pm 0,1$ mg l^{-1}) 504

Tabela A.10 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cd(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque IV ($C_W = 2,3 \pm 0,1$ mg l^{-1}) 505

Tabela A.11 Concentração de Pb(II) na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação (mg l^{-1}) 506

Tabela A.12 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Pb(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque I ($C_W = 0,93 \pm 0,02$ mg l^{-1}) 507

Tabela A.13 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Pb(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque II ($C_W = 1,60 \pm 0,08$ mg l^{-1}) 508

Tabela A.14 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Pb(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque III ($C_W = 1,70 \pm 0,05$ mg l^{-1}) 509

Tabela A.15 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Pb(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque IV ($C_W = 2,19 \pm 0,05$ mg l^{-1}) 510

Tabela A.16 Concentração de Cr(VI) na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação (mg l^{-1}) 511

Tabela A.17 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cr(VI) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque I ($C_W = 1,7 \pm 0,2$ mg l^{-1}) 512

Tabela A.18 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cr(VI) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque II ($C_W = 3,1 \pm 0,1$ mg l^{-1}) 513

Tabela A.19 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cr(VI) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque III ($C_W = 4,2 \pm 0,2$ mg l^{-1}) 514

Tabela A.20 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cr(VI) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque IV ($C_W = 4,2 \pm 0,2$ mg l^{-1}) 515

Tabela A.21 Concentração de Zn(II) (mg l^{-1}) e pH na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação 516

Tabela A.22 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque I ($C_W = 2,35 \pm 0,04$ mg l^{-1}) 517

Tabela A.23 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque II ($C_W = 2,59 \pm 0,06$ mg l^{-1}) 518

Tabela A.24 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn/(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque III ($C_W = 2,43 \pm 0,10$ mg l^{-1}) 519

Tabela A.25 Concentração de Cd(II) (mg l^{-1}) e pH na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação 520

Tabela A.26 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cd(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque I (pH = $5,81 \pm 0,05$; $C_W = 1,7 \pm 0,1$ mg l^{-1}; musgo vivo) 521

Tabela A.27 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cd(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque II (pH = $5,78 \pm 0,04$; $C_W = 1,31 \pm 0,06$ mg l^{-1}; musgo morto) 522

Tabela A.28 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cd(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque III (pH = $4,97 \pm 0,08$; $C_W = 1,66 \pm 0,03$ mg l^{-1}; musgo vivo) 523

Tabela A.29 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cd(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque IV (pH = $4,18 \pm 0,05$; $C_W = 1,50 \pm 0,03$ mg l^{-1}; musgo vivo) 524

Tabela A.30 Concentração de Pb(II) (mg l^{-1}) e pH na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação 525

Tabela A.31 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Pb(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque I ($C_W = 2,8 \pm 0,2$ mg l^{-1}) 526

Tabela A.32 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Pb(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque II ($C_W = 1,90 \pm 0,07$ mg l^{-1}) 527

Tabela A.33 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Pb(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque III ($C_W = 4,4 \pm 0,4$ mg l^{-1}) 528

Tabela A.34 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Pb(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque IV ($C_W = 1,71 \pm 0,06$ mg l^{-1}) 529

Tabela A.35 Concentração de Zn(II) (mg l^{-1}) e temperatura da água (ºC) nos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação 530

Tabela A.36 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque I ($T = 12,2 \pm 0,1$ºC; $C_W = 1,60 \pm 0,08$ mg l^{-1}) 531

Tabela A.37 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque II ($T = 26,0 \pm 0,2$ºC; $C_W = 1,60 \pm 0,05$ mg l^{-1}) 532

Tabela A.38 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque III ($T = 12,4 \pm 0,1$ºC; $C_W = 2,0 \pm 0,1$ mg l^{-1}) 533

Tabela A.39 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque IV ($T = 26,3 \pm 0,3$ºC; $C_W = 2,30 \pm 0,09$ mg l^{-1}) 534

Tabela A.40 Concentração de Zn(II) na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação (mg l^{-1}) 535

Tabela A.41 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque I ($C_W = 1,41 \pm 0,02$ mg l^{-1}) 536

Tabela A.42 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque II ($C_W = 3,9 \pm 0,1$ mg l^{-1}) 537

Tabela A.43 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque III ($C_W = 4,75 \pm 0,08$ mg l^{-1}) 538

Tabela A.44 Concentração de Zn(II) na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação (mg l^{-1}) 539

Tabela A.45 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque I ($C_W = 1,20 \pm 0,04$ mg l^{-1}) 540

Tabela A.46 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque II ($C_W = 2,4 \pm 0,1$ mg l^{-1}) 541

Tabela A.47 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque III ($C_W = 3,3 \pm 0,2$ mg l^{-1}). 542

Tabela A.48 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque IV ($C_W = 4,0 \pm 0,2$ mg l^{-1}). 543

Tabela A.49 Concentração de Zn(II) na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação (mg l^{-1}). 544

Tabela A.50 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque I ($C_W = 2,7 \pm 0,1$ mg l^{-1}; musgo vivo). 545

Tabela A.51 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque II ($C_W = 2,6 \pm 0,1$ mg l^{-1}; musgo morto) 546

Tabela A.52 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque III ($C_W = 3,82 \pm 0,05$ mg l^{-1}; musgo morto) 547

Tabela A.53 Concentração de Zn(II)) (mg l^{-1}) e dureza total da água (mg $CaCO_3$ l^{-1}) nos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação 548

Tabela A.54 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque I ($C_W = 3,4 \pm 0,2$ mg l^{-1}) 549

Tabela A.55 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque II ($C_W = 4,9 \pm 0,1$ mg l^{-1}) 550

Tabela A.56 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque III ($C_W = 3,4 \pm 0,2$ mg l^{-1}) 551

Tabela A.57 Concentração de Zn(II) na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação (mg l^{-1}): 1º ciclo 552

Tabela A.58 Concentração de Zn(II) na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação (mg l^{-1}): 2º ciclo 553

Tabela A.59 Resultados experimentais do 1º ciclo de acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque I ($C_W = 0,86 \pm 0,04$ mg l^{-1}) 554

Tabela A.60 Resultados experimentais do 2º ciclo de acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque I ($C_W = 0,96 \pm 0,05$ mg l^{-1}) 555

Tabela A.61 Resultados experimentais do 1º ciclo de acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque II (C_W = 1,55 ± 0,03 mg l^{-1}) 556

Tabela A.62 Resultados experimentais do 2º ciclo de acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque II (C_W = 1,60 ± 0,08 mg l^{-1}) 557

Tabela A.63 Resultados experimentais do 1º ciclo de acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque III (C_W = 2,1 ± 0,1 mg l^{-1}) 558

Tabela A.64 Resultados experimentais do 2º ciclo de acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque III (C_W = 2,0 ± 0,2 mg l^{-1}) 559

Tabela A.65 Resultados experimentais do 1º ciclo de acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque IV (C_W = 5,4 ± 0,4 mg l^{-1}) 560

Tabela A.66 Resultados experimentais do 2º ciclo de acumulação/eliminação de Zn(II) por *Fontinalis antipyretica*: Tanque IV (C_W = 6,4 ± 0,2 mg l^{-1}) 561

Tabela B.1 Resultados experimentais da cinética de biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) para concentração inicial de metal de 10 e 100 mg l^{-1} (X_{ads} = 2 g l^{-1}, T = 20ºC, pH = 5,0 - 5,2) 564

Tabela B.2 Resultados experimentais da cinética de biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) para concentração inicial de metal de 10 mg l^{-1} (X_{ads} = 10 g l^{-1}, T = 20ºC, pH = 5,0 - 5,2) 564

Tabela B.3 Resultados experimentais da cinética de biossorção para o sistema binário Cádmio10 : Chumbo10 (mg l^{-1}) 565

Tabela B.4 Resultados experimentais da cinética de biossorção para o sistema binário Cádmio10 : Chumbo100 (mg l^{-1}) 565

Tabela B.5 Resultados experimentais da cinética de biossorção para o sistema binário Cádmio100 : Chumbo10 (mg l^{-1}) 566

Tabela B.6 Resultados experimentais da cinética de biossorção para o sistema binário Cádmio100 : Chumbo100 (mg l^{-1}) 566

Tabela B.7 Resultados experimentais da cinética de biossorção para o sistema ternário Cádmio10 : Chumbo10 : Zinco10 (mg l^{-1}) 567

Tabela B.8 Resultados experimentais da cinética de biossorção para o sistema ternário Cádmio10 : Chumbo10 : Zinco100 (mg l^{-1}) 567

Tabela C.1 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), pH = 3 570

Tabela C.2 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), pH = 4 570

Tabela C.3 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), pH = 5 570

Tabela C.4 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), pH = 6 571

Tabela C.5 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), pH = 3..... 571

Tabela C.6 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), pH = 4..... 571

Tabela C.7 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), pH = 5..... 572

Tabela C.8 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), pH = 6..... 572

Tabela C.9 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), pH = 3 572

Tabela C.10 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), pH = 4. 573

Tabela C.11 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr (VI), pH = 5. 573

Tabela C.12 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), pH = 3. 573

Tabela C.13 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), pH = 4. 574

Tabela C.14 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), pH = 5. 574

Tabela C.15 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn (II), pH = 6. 574

Tabela C.16 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), T = 5ºC..... 575

Tabela C.17 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), T = 10ºC..... 575

Tabela C.18 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), T = 20ºC..... 576

Tabela C.19 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), T = 30ºC..... 576

Tabela C.20 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), T = 5ºC. 576

Tabela C.21 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), T = 10ºC. 577

Tabela C.22 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), T = 20ºC. 577

Tabela C.23 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), T = 30ºC. 577

Tabela C.24 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), T = 5ºC 578

Tabela C.25 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), T = 10ºC 578

Tabela C.26 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), T = 20ºC 578

Tabela C.27 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), T = 30ºC 579

Tabela C.28 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), T = 5ºC. 579

Tabela C.29 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), T = 10ºC 579

Tabela C.30 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), T = 20ºC 580

Tabela C.31 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), T = 30ºC 580

Tabela C.32 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), [$CaCO_3$] = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}. 581

Tabela C.33 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), [$CaCO_3$] = 116,3 mg $CaCO_3$ l^{-1}. 581

Tabela C.34 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), [$CaCO_3$] = 136,7 mg $CaCO_3$ l^{-1}. 582

Tabela C.35 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), [$CaCO_3$] = 177,5 mg $CaCO_3$ l^{-1}. 582

Tabela C.36 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), [$CaCO_3$] = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}. 582

Tabela C.37 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), [$CaCO_3$] = 116,3 mg $CaCO_3$ l^{-1}. 583

Tabela C.38 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), [$CaCO_3$] = 136,7 mg $CaCO_3$ l^{-1}. 583

Tabela C.39 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), [$CaCO_3$] = 177,5 mg $CaCO_3$ l^{-1}. 583

Tabela C.40 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), [$CaCO_3$] = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1} 584

Tabela C.41 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), [$CaCO_3$] = 116,3 mg $CaCO_3$ l^{-1} 584

Tabela C.42 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), [$CaCO_3$] = 136,7 mg $CaCO_3$ l^{-1} 584

Tabela C.43 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), [$CaCO_3$] = 177,5 mg $CaCO_3$ l^{-1} 585

Tabela C.44 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), [$CaCO_3$] = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1} 585

Tabela C.45 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), [$CaCO_3$] = 116,3 mg $CaCO_3$ l^{-1} 585

Tabela C.46 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), [$CaCO_3$] = 136,7 mg $CaCO_3$ l^{-1} 586

Tabela C.47 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), [$CaCO_3$] = 177,5 mg $CaCO_3$ l^{-1} 586

Tabela C.48 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II) para diferentes sais do metal (T = 20ºC, pH = 5, X_{ads} = 2 g l^{-1}) 587

Tabela C.49 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II) para diferentes sais do metal (T = 20ºC, pH = 5, X_{ads} = 2 g l^{-1}) 587

Tabela C.50 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II) para diferentes sais do metal (T = 20ºC, pH = 5, X_{ads} = 2 g l^{-1}) 588

Nomenclatura

a massa inicial de soluto em solução (mg)

a velocidade de quimissorção para cobertura da superfície do adsorvente nula (mg g^{-1} min^{-1})

a_{RP} parâmetro da isotérmica de Redlich-Peterson ($(l\ mg^{-1})^{\beta}$)

A_S área superficial por unidade de massa do adsorvente ($m^2\ g^{-1}$)

b parâmetro relacionado com o grau de cobertura da superfície e a energia de activação da quimissorção (g mg^{-1})

B constante relacionada com a energia de interacção com a superfície (isotérmica de BET)

B constante de tempo (min^{-1})

BCF factor de bioacumulação

BEF factor de eliminação biológica

C_0 concentração inicial de adsorvato na fase líquida (mg l^{-1})

$C_{1,2,3,4}$ bomba centrífuga

$\overline{C}$ Concentração média de adsorvato (mg g^{-1})

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

C_{m0} concentração inicial de metal na planta (μg g^{-1})

C_m concentração de metal na planta (μg g^{-1})

C_{max} concentração de metal na planta no equilíbrio (μg g^{-1})

C_{me} concentração de metal na planta no equilíbrio (μg g^{-1})

C_{mr} concentração residual de metal na planta (μg g^{-1})

C_{mu} concentração de metal na planta no instante t_d (μg g^{-1})

CC região interior da célula correspondente ao material celular

C_s solubilidade do soluto em água à temperatura especificada (mg l^{-1})

C_t concentração de adsorvato na fase líquida no instante t (mg l^{-1})

C_t^* concentração de adsorvato na superfície do adsorvente no instante t, (mg l^{-1})

C_W concentração de metal na água (mg l^{-1})

C_{W1} concentração média de metal na água durante a fase de acumulação no estudo toxicocinético de referência (menor valor de C_W) (mg l^{-1})

C_{W2} concentração de metal na água (variável) (mg l^{-1})

d distância entre dois sítios activos no adsorvente (Å)

d_f graus de liberdade

d_p diâmetro da partícula (cm)

D_0 constante pré-exponencial (cm^2 min^{-1})

D_f coeficiente de difusão no filme (cm^2 s^{-1})

D_i coeficiente de difusão efectivo (cm^2 min^{-1})

D_p coeficiente de difusão na partícula (cm^2 s^{-1})

DT dureza total (mg $CaCO_3$ l^{-1})

e^- electrão

E_1 calor de adsorção da primeira camada (kJ mol^{-1})

E_1 parâmetro de adsorção da etapa rápida, modelo do duplo exponencial (mg l^{-1})

E_2 parâmetro de adsorção da etapa lenta, modelo do duplo exponencial (mg l^{-1})

E_a energia de activação da biossorção (kJ mol^{-1})

E_L calor de liquefacção no seio do líquido (kJ mol^{-1})

ER factor de enriquecimento de metal (l kg^{-1})

F_{GAC} filtro de carvão activado granulado

F_t fracção de adsorvato alcançada no instante t

F quociente do teste F

GAC carvão activado granulado

h constante de Planck ($6{,}626 \times 10^{-34}$ J s)

h velocidade de sorção inicial quando $t \rightarrow 0$ (mg g^{-1} min^{-1})

HP sítios polares na superfície do adsorvente

$(HP)_0$ número de sítios activos disponíveis no adsorvente no equilíbrio

$(HP)_t$ número de sítios activos ocupados no adsorvente no instante t

j velocidade inicial de difusão na partícula (mg g^{-1} $min^{-1/2}$)

k_0 factor de frequência (min^{-1})

k_1 constante cinética de acumulação (h^{-1}), de velocidade de 1ª ordem ou de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

k_2 constante cinética de eliminação (h^{-1})

k_{2R} constante de adsorção de segunda ordem de Ritchie (min^{-1})

k_{2Rm} constante de adsorção de segunda ordem de Ritchie modificada (min^{-1})

k constante de Boltzmann (1,3807 x 10^{-20} J K^{-1})

k_{ads} constante cinética de adsorção do adsorvato

k_d constante cinética de dessorção do adsorvato

k_{dp} constante de difusão intraparticular (mg g^{-1} $min^{-1/2}$)

k_f coeficiente de transferência de massa (l cm^{-2} min^{-1})

k_n constante de adsorção de ordem n de Ritchie (min^{-1})

Kps constante do produto de solubilidade

K constante de velocidade global do processo (min^{-1})

K_c constante de equilíbrio

K_c' constante de equilíbrio aparente (l g^{-1})

K_c^0 constante de equilíbrio termodinâmica padrão do sistema

K_{E1} constante de adsorção, modelo do duplo exponencial (min^{-1})

K_{E2} constante de adsorção, modelo do duplo exponencial (min^{-1})

K_F coeficiente de adsorção, relativo à capacidade do adsorvente ((mg g^{-1}) (l mg^{-1})$^{1/n}$)

K_L constante de Langmuir (l mg^{-1})

K_L' constante relativa à energia de adsorção (l mg^{-1})

K_{LF} constante de Langmuir-Freundlich ((l mg^{-1})(mg g^{-1})

K_{RP} parâmetro da isotérmica de Redlich-Peterson ((mg g^{-1})(l mg^{-1}))

$LC50$ concentração letal para 50% dos organismos no tempo indicado (mg l^{-1})

LC limite de confiança

m_{ads} quantidade de adsorvente em solução (g)

M metal

$\overline{M}$ metal não-tóxico

M^{n+} ião metálico

M_E^{n+} ião metálico aprisionado na estrutura celular da partícula

M_M^{n+} ião metálico que atravessou a membrana da célula

M_S^{n+} ião metálico adsorvido nos locais de ligação da partícula

MC membrana celular

MI musgo colhido no Inverno

MO musgo colhido no Outono

$MP(s)$ ião metálico livre ou complexado

$MHip$ modelo hiperbólico

MIC ião metálico livre ou complexado acumulado na região mais interior da célula

MIM ião metálico livre ou complexado que atravessou a membrana celular

MIS ião metálico livre ou complexado acumulado na região exterior à membrana celular

n constante do equilíbrio de adsorção (isotérmica de Freundlich)

N número máximo de sítios de adsorção ocupados pelo adsorvato

NM iões metálicos necessários para o metabolismo celular

P_0 número de sítios activos disponíveis no adsorvente no equilíbrio

$P_{1,2,3,4}$ bomba peristáltica

P_5 bomba peristáltica multi-canal

PAC carvão activado em pó

pK_a constante de ionização

P_t número de sítios activos ocupados no adsorvente no instante t

P^- sítios polares na superfície do adsorvente

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

q_m quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente formando uma monocamada completa na superfície (mg g^{-1})

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

r raio da partícula de adsorvente (cm)

R_1 reservatório de água

R_2 reservatório de solução metálica

R^2 coeficiente de correlação

R constante dos gases perfeitos (8,314 kJ mol^{-1} K^{-1})

R_L factor de separação

S sítio de sorção na superfície do adsorvente

S^2 variância

SPE substâncias poliméricas extracelulares

S_S área superficial especifica para transferência de massa (m^2 dm^{-3} de solução)

t tempo (h)

t_d tempo ao fim do qual termina o período de contaminação (h)

$t_{max/2}$ tempo requerido para alcançar metade de C_{max} (h)

t_0 constante de tempo (min)

$t_{1/2}$ tempo correspondente a metade da capacidade de adsorção de equilíbrio (s^{-1})

t_{exp} valor do parâmetro estimado / erro padrão

$T_{1,2,3,4}$ tanque

T temperatura da solução aquosa (K)

TM modelo de transferência de massa de primeira ordem

TQ tanque

V volume de solução (l)

VLE valor limite de emissão (mg l^{-1})

VMR valor máximo recomendável (mg l^{-1})

x massa de soluto transferido da fase líquida para a fase sólida no instante t (mg)

X_{ads} concentração de adsorvente (g l^{-1})

X_e massa de soluto adsorvida no equilíbrio (mg)

X_n ligando do catião metálico a remover

Y_n ligando do catião metálico não-tóxico

letras gregas

α_{LF} constante de Langmuir-Freundlich (l mg^{-1})

β parâmetro da isotérmica de Redlich-Peterson

β_L coeficiente de transferência de massa (cm min^{-1})

δ espessura do filme (cm)

ε_p porosidade das partículas de adsorvente

θ_0 fracção da superfície do adsorvente ocupada por iões no instante inicial

θ_t fracção da superfície do adsorvente ocupada por iões no instante t

ρ massa volúmica da água (kg dm^{-3})

ρ_p densidade do adsorvente (g cm^{-3})

σ desvio padrão

τ tempo (min)

$\phi(t)$ factor representativo da difusão nos poros do adsorvente

ΔG energia livre de Gibbs da biossorção a 25ºC (kJ mol^{-1})

ΔH variação de entalpia da biossorção (kJ mol^{-1})

ΔS variação de entropia da adsorção (kJ mol^{-1} K^{-1})

índices

0 referente a t = 0

i índice ou contador; referente à espécie i

t referente ao tempo t

Lista de Siglas

DPOC Doença Pulmonar Obstrutiva Crónica

ETAR Estação de Tratamento de Águas Residuais

IARC International Agency for Research on Câncer

OCDE Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento

UE União Europeia

WHO World Health Organization

Capítulo 1

1. Introdução

1.1 Importância e Motivação

Num estado natural, as formas de vida na terra encontram-se em equilíbrio com o seu ambiente. O número e actividade de cada espécie são governados pelos recursos disponíveis. É comum a interacção entre espécies, com os produtos eliminados por uma espécie servindo muitas vezes de alimento para outras.

No entanto, o Homem tem a capacidade de reunir recursos para além dos que o rodeiam e processá-los das formas mais variadas. Esta capacidade permitiu que fosse possível à população humana prosperar e florescer para lá dos constrangimentos naturais. Mas os resíduos gerados (naturais e resultantes das suas actividades) e eliminados na biosfera devido a este crescimento da população mundial têm perturbado o equilíbrio natural.

A humanidade vê-se actualmente forçada a investigar e corrigir as consequências ambientais das acções de desenvolvimento à escala local, nacional ou global. Num curto período de tempo desde a Revolução Industrial, o aspecto deste planeta tem sido modificado em muitas vertentes, e em algumas delas de uma maneira tristemente irreversível.

O uso de metais pelo Homem começou a afectar seriamente o ambiente durante a Revolução Industrial. Hoje, duzentos anos mais tarde, podemos afirmar estarmos na *Idade da Remoção do Metal* e todos nós estamos cientes dos riscos inerentes à disseminação não controlada de metais pesados no ambiente que, quer pela sua presença quer, pela sua acumulação, podem ter um efeito tóxico ou inibidor sobre os seres vivos.

Os metais estão presentes nas rochas e solos, plantas e animais. Assim, a sua dispersão pode ocorrer naturalmente, por exemplo, a partir da lixiviação e desagregação de rochas ígneas ou metamórficas, de águas de drenagem, etc.. Mas podem ainda aparecer como resultado de actividades humanas (descargas de águas residuais urbanas e industriais), nos diferentes compartimentos terrestres: água, solo e ar. A água e as águas residuais serão o principal foco de interesse neste trabalho.

A disponibilidade de água para um fornecimento adequado em termos de quantidade e de qualidade é essencial para a existência humana. Cedo foi reconhecida a sua importância do ponto de vista quantitativo. As civilizações desenvolveram-se em redor de massas de água que pudessem suportar a agricultura e o transporte, bem como providenciar água para beber.

O reconhecimento da importância da qualidade da água desenvolveu-se mais lentamente. Inicialmente o homem avaliava a qualidade duma água somente através dos sentidos físicos da visão, paladar e olfacto. Só mais tarde, com o desenvolvimento das ciências biológica, química e médica, ficaram disponíveis métodos para medir a qualidade da água e para determinar os seus efeitos na saúde humana.

A água é cada vez mais um recurso escasso cujo valor aumenta de uma forma exponencial sempre que somos confrontados com a sua ausência. Embora esta seja o componente mais abundante na natureza cobrindo aproximadamente ¾ da superfície terrestre, vários factores limitam a quantidade disponível para uso humano.

Como mostra a Tabela 1.1, mais de 97% do total da água existente faz parte dos oceanos e outras massas de água salgadas e não pode ser prontamente usada para a maioria das nossas necessidades. Dos 3% que restam, sensivelmente 2% encontram-se sob a forma de camadas geladas e glaciares, alguma na atmosfera e outra constituindo a humidade do solo, não sendo

acessível. Assim, como meio de sustento geral e de suporte para uma grande variedade de actividades técnicas e agrícolas, o homem tem acesso a 0,62% do total, disponível em lagos de água doce, rios e aquíferos subterrâneos (Peavy *et al.*, 1985).

Tabela 1.1 Distribuição da água nos diferentes compartimentos do globo.

Localização	Volume, 10^{12} m^3	% do total
Áreas terrestres		
Lagos água doce	125	0,009
Lagos e mares do interior salgados	104	0,008
Rios (volume instantâneo médio)	1,25	0,0001
Misturada com o solo	67	0,005
Águas subterrâneas (até 4000m)	8350	0,61
Camadas geladas e glaciares	29200	2,14
Total área terrestre (arredondado)	37800	2,8
Atmosfera (vapor de água)	13	0,001
Oceanos	1320000	97,3
Total (arredondado)	1360000	100

A água está num constante estado de movimento, que corresponde ao seu ciclo hidrológico. Excepção feita ao momento em que a água se encontra no estado de vapor, diversos tipos de impurezas são adicionadas no percurso que esta faz no resto do ciclo hidrológico e fica em contacto com materiais no ar, à superfície ou em reservas subterrâneas. As actividades humanas contribuem adicionalmente para esta contaminação sob a forma de águas residuais domésticas e industriais, produtos químicos utilizados na agricultura, e outros, menos contaminantes. Assim, todos estes factores contribuem para afectar a qualidade da água e consequentemente o homem devido à dependência que tem desta. As impurezas acumuladas na água ao longo do ciclo hidrológico e como resultado das actividades humanas podem apresentar-se na forma particulada e/ou dissolvida.

Acredita-se que os metais talvez sejam os agentes tóxicos há mais tempo conhecidos pelo homem. Há aproximadamente 2000 anos A.C., grandes quantidades de chumbo eram obtidas de minérios, como subproduto da fusão da prata e esse provavelmente terá sido o início da utilização desse metal pelo homem.

Têm sido usados metais pesados dos mais variados modos durante os últimos dois milénios. Por exemplo, o chumbo tem sido utilizado como aditivo de gasolinas, e arseniato de chumbo tem sido usado para controlar insectos em pomares de maçã. Os Romanos adicionavam chumbo ao vinho para melhorar o seu sabor e o mercúrio foi usado como pomada para aliviar a dor de dentes em crianças (Eaton and Robertson, 1994; Silver and Rothman, 1995).

O elevado desenvolvimento industrial ocorrido nas últimas décadas tem sido um dos principais responsáveis pela contaminação das nossas águas e solos, seja pela negligência na sua eliminação antes da descarga de águas residuais nos cursos de água ou por acidentes e descuidos cada vez mais frequentes, que propiciam o lançamento de muitos poluentes nos ambientes aquáticos.

Podemos assim, de uma forma sintética, elaborar uma listagem das diversas fontes que contribuem para a enorme disseminação de metais pesados no meio ambiente:

i) Indústria extractiva de minérios e águas de lixiviação de escombreiras de minas abandonadas ou em laboração.

ii) Efluentes industriais, com caudais, concentrações e contaminação metálica de acordo com o tipo de indústria, processo de fabrico utilizado, bem como das políticas de reciclagem e recuperação implementadas na unidade industrial.

iii) Águas residuais domésticas; normalmente com baixo teor em metais, podendo apresentar valores consideráveis quando nos colectores de saneamento forem vertidos efluentes industriais.

iv) Águas de arrefecimento dos reactores em centrais nucleares; presença de radionucleídeos.

v) Águas de lixiviação de aterros sanitários.

vi) Águas de lavagem e escorrências de ruas e estradas.

vii) Águas de rega e de percolação através dos solos que arrastam consigo pesticidas e outros químicos utilizados actividade agrícola.

viii) Precipitação de partículas e compostos gasosos presentes na atmosfera, consequência da queima de combustíveis fósseis em unidades industriais, das gasolinas aditivadas (contêm compostos de chumbo e níquel) e das emissões de centrais termoeléctricas.

Em estudos de poluição, o termo *metal pesado* é frequentemente utilizado com o significado de metal tóxico, embora por definição corresponda a um elemento químico metálico com peso atómico entre 63,546 and 200,590 (Kennish, 1992), e uma densidade maior que 4.0 (Connell and Miller, 1984). Metais pesados como o chumbo, prata, mercúrio, cobre, níquel, crómio, zinco, cádmio e estanho devem ser removidos até certo nível por forma a cumprir os requisitos de descarga.

De igual modo, muitas vezes aparece o termo *metal raro* para significar um metal que é tóxico. Esta designação deve ser atribuída aos metais cuja abundância na crusta terrestre apresenta valores que não ultrapassem os 1000 ppm, como indicado na Tabela 1.2 (Stoker, 1976).

Tabela 1.2 Metais raros e sua abundância na crusta terrestre.

Metal	Concentração (ppm)
Bário	425
Vanádio	135
Níquel	75
Zinco	70
Cobre	55
Chumbo	12,5
Estanho	2
Cádmio	0,2
Mercúrio	0,08

Desde a Revolução Industrial, a produção de metais pesados, como chumbo, cobre e zinco, tem aumentado exponencialmente. Entre 1850 e 1990, a produção destes três metais aumentou aproximadamente dez vezes, com as emissões a acompanhar esta subida (Nriagu, 1996). Devido às actividades mineiras, industriais e à queima de combustíveis fósseis, o homem, cada ano, despeja milhares de toneladas de poluentes metálicos no ar e água (Cheremisinoff, 1995). Indústrias de processamento de minerais e de acabamento de metais

produzem grandes quantidades de efluentes contendo metais pesados, por exemplo, cádmio, zinco, cobre, chumbo, níquel e crómio. Mesmo para baixas concentrações o efeito destes metais pesados na saúde é agudo, sendo que a grande maioria deles podem ser bioacumulados.

A presença de metais pesados nas águas superficiais é actualmente um facto incontestável, muitas vezes associada à localização de zonas agrícolas e industriais. A monitorização da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, bem como o controlo e a vigilância sanitária das águas de consumo humano, têm evidenciado a presença de diversos iões metálicos em concentrações que são muito variáveis no tempo e no espaço.

A poluição por metais pesados tem mostrado ter efeitos adversos nos ecossistemas e na saúde de muitos organismos, das bactérias às plantas, e ainda nos humanos (Martinez *et al.*, 1991; Weinert, 1991; Francis, 1994).

Muitos elementos metálicos desempenham um papel essencial no funcionamento dos organismos vivos, já que constituem um requisito nutricional e cumprem um papel fisiológico.

Alguns dos metais pesados poluentes mais comuns são o mercúrio (Hg), cádmio (Cd), arsénico (As), cobre (Cu), chumbo (Pb), zinco (Zn), crómio (Cr), níquel (Ni), ferro (Fe), e selénio (Se). Embora alguns elementos, como Zn, Fe, Cu and Se, sejam requeridos em pequenas quantidades por muitos organismos (essenciais em concentrações reduzidas), todos os metais são tóxicos se estiverem presentes em quantidades excessivas (Ireland, 1991; Laws, 1993; Francis, 1994). Elementos como Cd, Pb and Hg não são necessários a quaisquer funções biológicas e são mesmo tóxicos em quantidades pequenas (Kennish 1992).

Enquanto os efeitos da exposição crónica a pequenas quantidades de alguns metais não foram bem compreendidos, houve relatos de acidentes graves resultantes da exposição a níveis elevados de alguns metais, especialmente cádmio e mercúrio (na forma de alquil-mercúrio). Em 1950, a intoxicação crónica por cádmio presente em arroz, conjuntamente com uma alimentação deficiente, causou uma epidemia de doenças renais e doenças esqueléticas dolorosas em mulheres a partir da meia-idade no Japão, a chamada doença *Itai-itai*. Também

no Japão, o envenenamento de peixe por mercúrio numa baía poluída ficou conhecido como doença de *Minimata*. Para o mercúrio, vários efeitos na vida selvagem têm sido bem documentados. Nas décadas de 60 e 70, muitos agricultores trataram as suas sementes com metil-mercúrio para prevenir o crescimento de bolores. O resultado foi a morte de um elevado número de pássaros.

A toxicidade dos metais pesados depende das propriedades químicas do próprio metal e da quantidade acumulada em tecidos específicos do organismo. Metais como o Hg, Pb, Cd, e Se são conhecidos por afectar severamente a saúde humana (Francis, 1994). Por exemplo, o mercúrio afecta os sistemas gástrico e nervoso e pode ainda causar a morte ao passo que o zinco, cobre e níquel são nocivos para os sistemas gástrico e respiratório e também para a pele (Forster e Wase, 1997).

Face ao exposto anteriormente, os metais podem ser classificados em três categorias (Francis, 1994):

1. Elementos essenciais: sódio, potássio, cálcio, ferro, zinco, cobre, níquel e magnésio.
2. Micro-contaminantes ambientais: arsénico, chumbo, cádmio, mercúrio, alumínio, titânio, estanho e tungsténio.
3. Elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes: crómio, zinco, ferro, cobalto, manganês e níquel.

Os metais pesados existem nas águas superficiais nas fases coloidal, em suspensão e dissolvidos, embora a concentração dos dissolvidos seja geralmente baixa (Kennish, 1992). Os metais em suspensão ou na forma coloidal podem apresentar-se como 1) hidróxidos, óxidos, silicatos, ou sulfuretos ou 2) adsorvidos em argila, sílica, ou matéria orgânica. As formas solúveis são geralmente iões ou quelatos organo-metálicos não ionizados ou complexos.

Os iões metálicos são encarados como sérios poluentes do meio aquático devido à sua larga permanência no meio como resultado da sua não degradação (Schoeder, 1973), à sua toxicidade mesmo para baixas concentrações e, ainda, à facilidade com que se incorporam nas

cadeias alimentares e consequente concentração nos organismos (Delgado *et al.*, 1993). Esta última característica torna-os particularmente perigosos para o Homem, dado situar-se no topo de uma série de cadeias alimentares.

Os metais pesados que têm um efeito ambiental mais significativo apresentam-se na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 *Metais pesados que têm um considerável efeito ambiental (Forster e Wase, 1997).*

Cádmio	Mercúrio
Chumbo	Níquel
Cobalto	Prata
Cobre	Zinco
Crómio	Actinídeos
Estanho	Lantanídeos

É ainda adequado neste momento fazer um breve comentário sobre os seus efeitos no ambiente. Alguns estão resumidos na Tabela 1.4, relembrando no entanto que condições ambientais como pH, temperatura e dureza da água afectam a toxicidade (Forster e Wase, 1997).

Tabela 1.4 *Toxicidade típica de metais pesados em água doce.*

Metal	Espécie afectada	Efeito	Concentração, mg l^{-1}
Cádmio	Carpa comum	LC50 - 96h	22
Chumbo	Truta de riacho	LC50 - 96h	59
Crómio	Truta de riacho	LC50 - 96h	3,4
Níquel	Truta arco-íris	LC50 - 96h	45
Zinco	Truta arco-íris	LC50 - 48h	35

LC50 - concentração letal para 50% dos organismos no tempo indicado.

Na União Europeia a poluição do ambiente aquático é regulada pela Directiva de Substâncias Perigosas (76/464/EEC). Esta define duas listas (Tabela 1.5): Lista 1, a chamada Lista Negra , que inclui aqueles elementos considerados tanto tóxicos como persistentes ou bio-acumuláveis para o ambiente cuja prioridade deverá ser a sua eliminação; Lista 2, ou Lista

Cinzenta, que inclui compostos que são nocivos para o ambiente mas menos que os da Lista 1.

Os efeitos tóxicos dos metais sempre foram considerados como acontecimentos de curto prazo, agudos e evidentes, como vómitos e diarreia, decorrentes da ingestão de metal. Actualmente, ocorrências a médio e longo prazo são observadas e as relações causa-efeito são pouco evidentes e quase sempre subclínicas. Geralmente, esses efeitos são difíceis de distinguir e perdem em especificidade, pois podem ser provocados por outras substâncias tóxicas ou por interacções entre agentes químicos.

Tabela 1.5 Lista Negra e Cinzenta para metais.

Lista Negra	Lista Cinzenta
Cádmio	Chumbo
Mercúrio	Cobre
	Crómio
	Níquel
	Zinco

A manifestação dos efeitos tóxicos está associada à dose e pode distribuir-se por todo o organismo, afectando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelos e membranas celulares.

Acredita-se que as pessoas idosas e as crianças sejam mais susceptíveis às substâncias tóxicas. As principais fontes de exposição aos metais tóxicos são os alimentos, observando-se um elevado índice de absorção gastrointestinal.

Face ao estado a que se chegou é cada vez mais premente que se proceda a um adequado tratamento de efluentes industriais e domésticos antes de serem vertidos no meio hídrico e a uma correcta deposição dos resíduos sólidos em aterros controlados, pois a sua lixiviação é certamente responsável pela contaminação das águas subterrâneas.

Dado o elevado número e tipo de indústrias existentes no Norte de Portugal e consequentes descargas poluentes de que muitos cursos de água são alvo, neste trabalho foi dada especial atenção à poluição devida a quatro metais pesados, Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II), cuja

toxicidade e propriedades cumulativas nos seres vivos, impõem uma apertada vigilância das descargas com valores limite na ordem dos $\mu g\ l^{-1}$.

1.2 Objectivos

O objectivo principal deste trabalho é compreender em termos quantitativos e qualitativos a acumulação e libertação de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) em solução aquosa, por uma briófita aquática - *Fontinalis antipyretica* - tendo em mente uma aplicação futura de musgos aquáticos na descontaminação de efluentes industriais.

Adicionalmente, se um efluente contendo metais pesados é descarregado acidentalmente num meio hídrico, a concentração de metal na água pode ser estimada a partir da análise de musgos aquáticos colhidos a jusante da descarga, desde que os parâmetros cinéticos e de equilíbrio sejam conhecidos.

Constituem objectivos específicos do trabalho:

1. Esclarecer os mecanismos de transferência de metal entre água e os musgos aquáticos.
2. Avaliar o efeito da composição química da água, em termos de pH e dureza, na fixação e libertação de Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II).
3. Estudar o efeito da temperatura na remoção e libertação de Zn(II) em solução aquosa.
4. Avaliar o efeito da intensidade da iluminação na acumulação e libertação de Zn(II) pelos musgos.
5. Analisar o processo de contaminação e descontaminação dos musgos aquáticos por metais pesados em função do seu estado fisiológico.
6. Estudar a possibilidade de utilização da biomassa de musgos em ciclos consecutivos de acumulação/eliminação de metal.
7. Estabelecer um modelo cinético para descrever adequadamente o processo global de

transferência de massa.

8. Estudar a cinética de remoção de iões metálicos em solução aquosa e proceder à respectiva modelação matemática.

9. Obter isotérmicas de adsorção e avaliar o efeito da concentração inicial de metal, massa de adsorvente, pH inicial da solução, temperatura e presença de outros iões competidores.

A presente dissertação desenvolver-se-á, capítulo a capítulo, do seguinte modo:

- No Capítulo 2 apresenta-se a revisão bibliográfica referente à caracterização dos metais pesados em estudo (Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II)), referenciando as suas aplicações e contributos para a contaminação de águas. São ainda abordados os impactes ambientais e humanos que daí advêm, bem como as disposições legais em vigor.

- No Capítulo 3 apresenta-se uma revisão sobre indicadores biológicos/biomonitores e suas potencialidades na biomonitorização de ecossistemas aquáticos. É também abordada de forma sucinta a ecologia das briófitas aquáticas, com destaque para os musgos aquáticos, material objecto deste estudo.

- Uma descrição dos principais métodos tradicionais de remoção de metais pesados em solução aquosa é apresentada no Capítulo 4. Segue-se uma abordagem à utilização dum método alternativo, a biossorção, sendo apresentados os principais grupos de adsorventes biológicos (algas, bactérias, fungos e leveduras, resíduos biológicos agrícolas e florestais e plantas e musgos aquáticos). A modificação destes biossorventes, bem como os processos de dessorção e consequente reutilização da biomassa também foram revistos.

- No Capítulo 5 são apresentados diversos modelos matemáticos para descrever, quer o equilíbrio (Isotérmicas de Langmuir, Freundlich, BET, Redlich-Peterson, Langmuir-Freundlich), quer a cinética de biossorção (modelos de transferência de massa de primeira ordem, pseudo-primeira ordem, primeira ordem reversível, pseudo-segunda ordem, Elovich, Ritchie, Langmuir, duplo exponencial, sorção dinâmica, de difusão, transferência de massa por difusão). De destacar, o modelo de transferência de massa de primeira

ordem, desenvolvido para a biossorção de metais num sistema em contínuo. Também foi analisada a determinação de parâmetros termodinâmicos da biossorção.

- No capítulo 6 são descritos os materiais e métodos usados nos ensaios. Para cada experiência, em contínuo e em adsorvedor fechado (isotérmicas e cinética), são apresentadas as condições operatórias e modo de execução.

- Os resultados e discussão referentes às experiências em contínuo são apresentados no Capítulo 7. Avalia-se o efeito de vários parâmetros sobre a cinética de acumulação/eliminação dos iões metálicos pelo musgo, designadamente:

  i) Concentração do metal em solução;

  ii) pH do meio;

  iii) Temperatura;

  iv) Intensidade luminosa;

  v) Estado fisiológico da biomassa (dependente da época de colheita);

  vi) Natureza da biomassa (viva / morta);

  vii) Dureza da água;

  viii) Utilização do biossorvente em ciclos consecutivos.

- No Capítulo 8 apresentam-se e discutem-se os resultados das experiências em adsorvedor fechado, relativas ao estudo cinético e à determinação de isotérmicas de biossorção de Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II). No estudo cinético foram avaliados parâmetros como o tempo de contacto, a concentração inicial de metal e a concentração de biossorvente. Foram ajustados aos dados experimentais modelos de pseudo-primeira ordem (Lagergren), pseudo-segunda ordem, Ritchie de segunda ordem modificado, de Elovich e de sorção dinâmica. Nas experiências de equilíbrio foram avaliados os efeitos do pH, temperatura, presença de iões Ca^{2+} em solução e natureza do sal de metal usado, na biossorção de Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II) pela *Fontinalis antipyretica*. Os modelos de

equilíbrio de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Langmuir-Freundlich foram ajustados aos resultados experimentais. Neste capítulo são também apresentados resultados para biossorção competitiva em sistemas binários e ternários.

- No Capítulo 9 apresentam-se as conclusões gerais do trabalho e sugestões para trabalho futuro.

- Finalmente, no Capítulo 10, apresentam-se as referências bibliográficas.

Capítulo 2

2. Metais Pesados: origem e importância

2.1 Introdução

Os metais fazem parte da vida humana. Embora em quantidade mínima, os metais são componentes naturais dos solos. Actividades como a extracção de minério, diversos tipos de indústrias e a agricultura intensiva localizada têm contribuído para uma acumulação não desejada de metais tóxicos em muitas áreas do mundo.

A quantidade de metais pesados no solo é determinada por factores como o tipo de solo, actividade vulcânica e operações industriais. Em geral, a concentração de metal no solo varia entre quantidades mínimas até valores tão elevadas como 10^6 mg kg^{-1} (Blaylock e Huang, 2000), dependendo da localização e tipo de metal. Por exemplo, solos não poluídos contêm cerca de 250 partes de bilião (ppb) de cádmio (Cd), enquanto locais em que se depositam resíduos perigosos apresentam valores médios de 4 mg Cd kg^{-1} (U.S. Department of Health and Human Services, 1999; Pichtel *et al.*, 2000). Todavia, solos metalíferos contêm próximo de 300 mg Cd kg^{-1}, ao passo que actividades humanas como a exploração mineira e queima de combustíveis fósseis libertam até 13000 toneladas de Cd por ano no ambiente (U.S. Department of Health and Human Services, 1999).

A presença de metais pesados nos ecossistemas aquáticos resulta de duas fontes principais de contaminação: processos naturais ou ocorrência natural de depósitos, e actividades antropogénicas.

Os metais pesados ocorrem naturalmente como elementos de muitas camadas da crusta terrestre, mas usualmente não existem numa forma que possa ser realmente usada por muitos organismos (Francis, 1994) e não são, portanto, perigosos. A desagregação química e física de rochas ígneas e metamórficas e solos libertam regularmente metais pesados para os sedimentos, ar, águas subterrâneas e águas superficiais. Outras contribuições incluem a decomposição de detritos de plantas e animais, precipitação ou deposição atmosférica de partículas da actividade vulcânica, erosão provocada pelo vento, fumos dos fogos florestais, exsudado das plantas e brisas oceânicas (Kennish, 1992).

A principal fonte de contaminação por metais pesados e a ameaça da poluição por metais pesados para as formas de vida é invariavelmente o resultado de actividades antropogénicas, tais como exploração e processamento de minérios, indústrias de galvanização, manufactura de tintas e têxteis, descargas de resíduos produzidos em embarcações, e deposição de esgotos e entulhos de dragagens (Kennish 1992).

A queima de combustíveis fósseis polui a atmosfera com partículas metálicas que eventualmente se depositam na superfície da terra. Das tempestades resultam águas de escorrimento que muitas vezes contêm metais que arrastam das estradas e das poeiras atmosféricas (Connell *et al.*, 1984).

Muitos processos industriais produzem efluentes tóxicos ou subprodutos, tais como tributil-estanho e óxidos de cobre na produção de tintas anti-incrustação (*anti-fouling*), os quais são geralmente descarregados para rios, oceanos e outras massas de água.

As operações de fundição produzem resíduos contendo As, Cu, Pb e Zn (Kennish, 1992), enquanto As, Hg e Se são produtos da extracção de ouro (Lau Seng *et al.*, 1996). As reacções físicas e químicas que ocorrem durante estes processos industriais alteram quimicamente o estado natural dos metais para formas que são biologicamente utilizáveis por muitos organismos. A excessiva acumulação destes metais pesados produz consequências ecotoxicológicas tais como bioacumulação e envenenamento por metais pesados.

Adicionalmente às duas principais fontes de contaminação, também são passivamente introduzidos metais pesados nos ecossistemas provenientes do desgaste de condutas de distribuição e reservatórios de água potável, que libertam Pb^{2+}, Zn^{2+} e Cu^{2+}.

Actualmente, as contribuições antropogénicas para a contaminação por metais excedem as contribuições naturais. As principais fontes de metais pesados nos ecossistemas aquáticos estão esquematizadas na Figura 2.1.

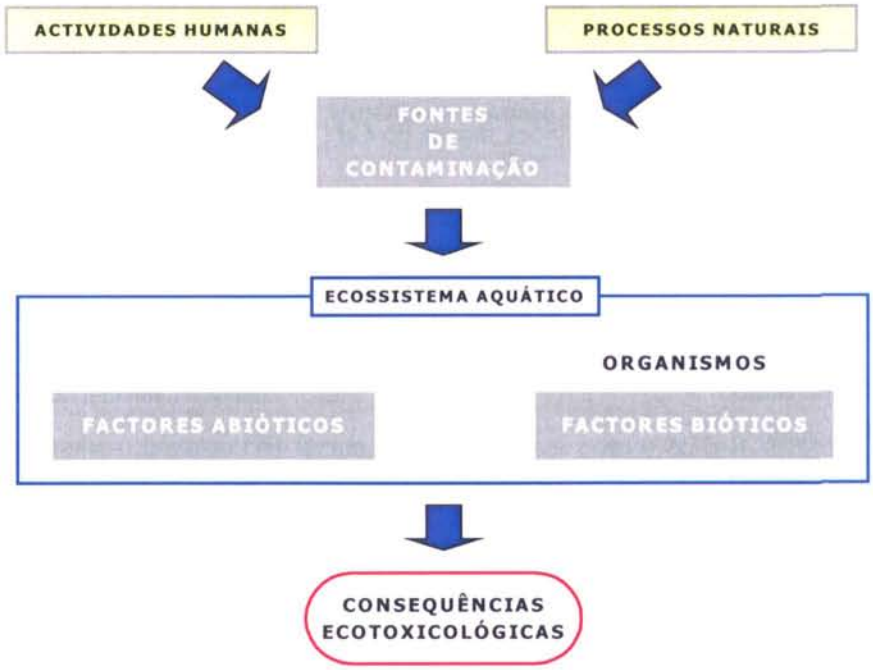


Figura 2.1 Principais fontes de poluição por metais pesados nos ecossistemas aquáticos.

2.2 Cádmio

2.2.1 Caracterização física e química

O cádmio é um elemento metálico que ocorre naturalmente, um dos componentes da crusta terrestre e está presente em toda a parte no ambiente. A sua existência foi descoberta em 1817 por Friedrich Stromeyer numa impureza em carbonato de zinco (Carr, 1992). O cádmio deve o seu nome a '*cadmia fornacum*', 'flores de zinco' que se formam nas paredes dos fornos de destilação de zinco (Webelements, 2000).

O cádmio tem número atómico 48 e é um dos elementos de transição no grupo IIb. A Tabela 2.1 apresenta um resumo das propriedades físicas do Cd (Webelements, 2000).

Tabela 2.1 Propriedades físicas do cádmio.

Símbolo químico	Cd
Cor	Azul claro
Características	Maleável, dúctil e flexível
Ponto fusão	321ºC
Ponto ebulição	767ºC
Número atómico	48
Massa molar	112,41 g
Densidade	8,65 g cm^{-3}
Volume atómico	13,10 cm^3 mol^{-1}
Raio atómico	1,71 Å
Raio covalente	1,41 Å
Electronegatividade	1,69

A sua configuração electrónica, $[Kr].4d^{10}.5s^2$, mostra que possui dois electrões de valência, localizados em orbitais *s* que facilmente abandonam o átomo para formar um ião positivo, Cd^{2+}. Um exemplar de minério, greenockite (CdS), contendo cádmio pode ser observado na Figura 2.2.

Apresenta uma natural apetência para reagir com compostos mais electronegativos, cedendo

facilmente os seus electrões, originando deste modo compostos iónicos. Para ligeiras diferenças de electronegatividade formam-se preferencialmente compostos covalentes.



Figura 2.2 Minério de cádmio (greenockite).

O cádmio reage com ácidos não oxidantes liberando hidrogénio (H_2), e reage com o oxigénio originando óxido de cádmio (CdO). Tem a propriedade de formar ligas com cobre e zinco. Também forma um grande número de sais, dos quais o mais comum é o sulfato de cádmio ($CdSO_4$).

Em solução aquosa, o cádmio (II) forma iões complexos com o NH_3 $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$ e cianeto $[Cd(CN)_4]^{2-}$. Para pH da solução inferior a 7 a espécie dominante é o ião Cd^{2+} hidratado, enquanto que para valores acima de 7 coexistem com os hidróxidos que vão ganhando significado crescente (Reed, 1993).

De referir a baixa solubilidade em meio aquoso evidenciada pelos compostos de cádmio. Por exemplo, o carbonato e o hidróxido de cádmio apresentam constantes do produto de solubilidade (Kps) de $8{,}2 \times 10^{-12}$ e $2{,}0 \times 10^{-14}$ a 25°C, respectivamente (Perry, 1997).

Quanto à sua estrutura cristalográfica é hexagonal compacta e pode ser observada na Figura 2.3.

O cádmio é encontrado na natureza como impureza em minérios de zinco e chumbo (USEPA, 1976). Os países que se destacam na produção mundial deste elemento são o México, a África, a Escócia e os Estados Unidos da América.

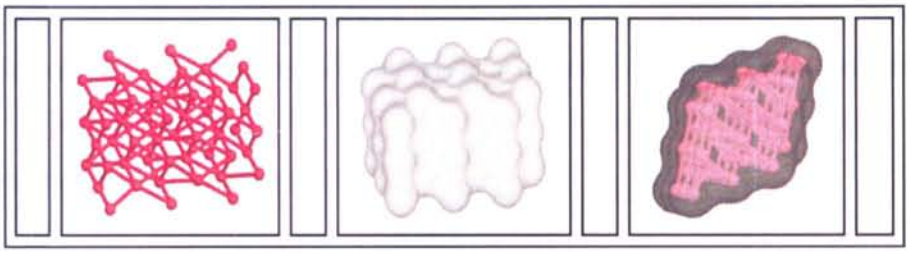


Figura 2.3 Estrutura cristalográfica do cádmio (hexagonal compacta).

2.2.2 Aplicações e contributos para a contaminação por cádmio

As aplicações industriais do cádmio foram desenvolvidas, particularmente durante a primeira metade do século XX, baseadas nas suas propriedades químicas e físicas únicas.

O cádmio é um subproduto da indústria primária dos metais não-ferrosos. Antes que seja depositado como um resíduo, os engenheiros têm sido capazes de utilizar as suas propriedades únicas para muitas aplicações industriais importantes.

A tendência geral no consumo global de cádmio nas duas últimas décadas tem sido no incremento do seu uso na produção de baterias e um decréscimo nas outras aplicações. A indústria de baterias foi responsável em 1990 por 55% do total de consumo deste metal no Mundo Ocidental e de cerca de 73% do consumo estimado na União Europeia (UE) em 2000 (Scoullos *et al.*, 2001). Embora o uso de cádmio para pigmentos, estabilizadores de PVC e galvanização em alguns países tenha vindo a decrescer, o nível das suas aplicações na UE ainda representa uma parte significativa do total consumido em 2000, como mostra a Tabela 2.2.

Assim, as potenciais fontes de águas residuais contendo cádmio incluem um diversificado número de indústrias ligadas à produção de baterias recarregáveis e pilhas (Scoullos *et al.*, 2000), ligas metálicas, processamento de borracha, esmaltagem, impressão têxtil, manufactura de pigmentos inorgânicos, cerâmica, plásticos e produção de componentes para a indústria fotográfica (Forstner e Wittmann, 1979; Cawley, 1980; Kennish, 1992; Holan *et al.*, 1993; Chong, 1995). Dentro dos grandes contribuintes temos ainda a indústria de extracção e

trituração de minérios e unidades de acabamento de superfícies que utilizam cádmio na protecção primária contra a corrosão do aço, cobre e latão (McDonald e Bajwa, 1977; Moore e Ramamoorthy, 1984). Uma outra indústria onde este metal é largamente empregue é a produção de adubos químicos e pesticidas (Galvao e Corey, 1987). Daí não serem de estranhar os níveis apreciáveis de cádmio encontrados em solos onde se pratica uma agricultura intensiva (Hamon *et al.*, 1998).

Tabela 2.2 *Consumo de cádmio no Mundo Ocidental em 1990 (OECD 1994) e na União Europeia em 2000 (Scoullos et al., 2000).*

Aplicação	Mundo Ocidental 1990		União Europeia 2000	
	Toneladas Cd/ano	%	Toneladas Cd/ano	%
Baterias Ni-Cd	9100	55	1900	73
Pigmentos	3300	20	300 - 350	12
Estabilizadores	1650	10	150	6
Galvanização	1320	8	200	8
Ligas	500	3	30 - 40	1
Outros	660	4	-	-
Total	16500	100	1930 - 1990	100

Constituem também importante fonte de contaminação as águas de drenagem de minas (Larsen *et al.*, 1973), nomeadamente explorações de zinco, e águas resultantes da lixiviação de aterros sanitários utilizados para deposição de resíduos e lamas provenientes de tratamentos químicos e indústria da fundição.

As concentrações de cádmio em águas naturais não poluídas registam em regra valores inferiores a 1 $\mu g\ l^{-1}$ (WHO, 1996). A contaminação de água potável pode ocorrer devido à presença de cádmio como impureza do zinco das condutas de distribuição (galvanizadas) ou em soldas, em ligações de aquecedores e refrigeradores de água e de torneiras.

De salientar as consideráveis diferenças entre os valores apresentados na Tabela 2.3 e as exigências mínimas legais para descarga de águas residuais contaminadas por cádmio, cujo valor limite de emissão (VLE) fixado pelo DL 236/98 é de 0,2 $mg\ l^{-1}$.

Acresce que os processos de fabrico anteriormente enumerados, além das elevadas

concentrações de metal, produzem grandes volumes de águas residuais. Como exemplo, a produção de uma tonelada de pigmentos de chumbo e zinco gera aproximadamente 150 m^3 de efluente, e por tonelada de ferro-gusa são necessários aproximadamente 60 m^3 de água (Volesky, 1990).

Face às contribuições de diversas indústrias e processos para a contaminação por cádmio, apresenta-se na Tabela 2.3 uma caracterização dos respectivos efluentes (Patterson, 1985).

Tabela 2.3 Concentrações de cádmio registadas em águas residuais industriais.

Indústria / Processo	Concentração Cd, mg l^{-1}
Galvanização (águas de lavagem)	
Indústria automóvel	14 – 22
Fabrico automático de barris de Zn e Cd	10 – 15
Grandes instalações	15 – 50
Lavagem total	158
Águas de recirculação	1000 – 3330
Unidades de acabamento metálico	2 – 8
Banhos galvanização p/ mergulho e residuais	2000 – 5000
Produção de metais não-ferrosos	
Fundição de cobre	0,09 – 1,08
Fundição e refinação de chumbo	0,08 – 1,20
Fundição e refinação de zinco	0,02 – 33,0
Fundição de cobre e zinco	15
Produção de ferro e aço	0,00 – 80
Água residual de uma fundição de ferro	0,16 – 0,74
Produção de tintas	0,00 – 0,81
Processamento de borracha	0,00 – 0,72
Esmaltagem	0,00 – 9,60
Drenagem ácida de minas	400 – 1000

2.2.3 Impacte ambiental e humano

O cádmio é largamente reconhecido como um poluente ambiental, não sendo essencial para plantas e animais (WHO, 1992a, b). Pode ser absorvido directamente da água e, em alguma extensão, do ar e através da alimentação, e tem tendência para se acumular em plantas e animais.

Frequentemente há a ocorrência simultânea de vários metais no meio ambiente, o que se pode traduzir num efeito sinérgico. Por outro lado, a presença de determinados metais pode concorrer para reduzir a toxicidade de outros (Mance, 1990).

2.2.3.1 Efeitos sobre o ambiente

O cádmio é acumulado por muitos organismos, particularmente por microrganismos e moluscos, sendo os factores de bioconcentração da ordem dos milhares. Os invertebrados que vivem no solo também concentram cádmio duma maneira marcante. Muitos organismos registam factores de concentração baixos a moderados, menores que 100 (European Commission, 2002).

A exposição crónica ao cádmio produz uma vasta variedade de efeitos agudos e crónicos nos mamíferos, similares aos observados no homem. Danos nos rins e enfisema pulmonar são os primeiros efeitos da ingestão de concentrações elevadas de cádmio.

Lesões renais têm sido referenciadas em colónias de aves marinhas que tinham níveis de cádmio nos rins de 60 - 480 $\mu g\ g^{-1}$ (WHO, 1991).

O cádmio é tóxico para uma grande variedade de microrganismos como têm demonstrado experiências laboratoriais. O principal efeito é no crescimento e replicação. Os microrganismos do solo mais afectados são os fungos, tendo algumas espécies sido eliminadas depois de exposição ao metal no solo.

Nos ecossistemas aquáticos, o cádmio é facilmente absorvido pelos organismos directamente da água na sua forma iónica, Cd^{2+} (AMAP, 1998).

Os organismos aquáticos comestíveis podem acumular teores consideráveis de cádmio e,

deste modo, constituírem um perigo para o homem (USEPA, 1976). Refira-se os níveis elevados registados em crustáceos (WHO, 1996).

A intensidade da toxicidade deste elemento nos organismos aquáticos é variável, similar entre espécies próximas, e está relacionada com a concentração do metal na forma iónica. O cádmio interage com o metabolismo do cálcio dos animais. Em peixes, provoca uma carência de cálcio (hipocalcemia), provavelmente por inibição da absorção de cálcio da água. Efeitos de uma exposição prolongada podem incluir a mortalidade das larvas e redução temporária do crescimento (AMAP, 1998).

Têm sido observados efeitos sub-letais no crescimento e reprodução de invertebrados aquáticos; há efeitos estruturais nas guelras. Há evidências de uma selecção das espécies mais resistentes que estiveram expostas ao metal no seu meio ambiente. A toxicidade é variável nos peixes, sendo particularmente sensíveis ao cádmio os salmonídeos. Factores como o aumento da dureza da água e da temperatura tornam o metal menos tóxico para os peixes.

Estudos experimentais mostram que o crescimento das plantas é afectado pelo cádmio, embora no ambiente natural não haja registos de tal efeito. Estudos mostram que a transpiração, abertura dos estomas e fotossíntese são afectados pela presença de cádmio em soluções de nutrientes, sendo a sua absorção mais fácil a partir destas que do solo. As plantas terrestres podem acumular cádmio nas raízes, aparecendo este posteriormente nas paredes das células (AMAP, 1998).

Devido à grande mobilidade do cádmio no solo, a sua transferência no sistema solo - planta pode conduzir à acumulação do metal nas raízes, caules e folhas (Keefer *et al.*, 1986; Mench *et al.*, 1989) e especialmente nas partes comestíveis (Hooda e Alloway, 1995). De acordo com Casarett e Doull's (1996), o cádmio é, dos metais, o mais facilmente fixado pelas plantas. Como consequência, as colheitas podem tornar-se inadequadas para o consumo animal e humano (Yamagata e Shigematsu, 1970; Decloître, 1998). Contudo, não é a sua concentração no solo que determina isoladamente a acumulação pelas plantas, pois para $Zn/Cd \geq 100$ não são acumulados teores perigosos (Chaney, 1973).

São ainda de considerar os efeitos adversos em processos biológicos aeróbios e anaeróbios, nas estações de tratamento de águas residuais, quando o cádmio está presente nos efluentes a

tratar. Verifica-se uma perda significativa de eficiência do tratamento, traduzida pela fraca diminuição da carência química de oxigénio e carência bioquímica de oxigénio no efluente (Weber, 1980; Zarnovsky, 1994; Oviedo, 2002).

2.2.3.2 Efeitos sobre o homem

A principal via de exposição ao cádmio para a população não fumadora é a alimentação; a contribuição de outros meios para o total acumulado é pequena. Os níveis considerados normais para o corpo humano são de 700 μg Cd por kg de peso corporal (Webelements, 2000). O tabaco é uma importante fonte de acumulação de cádmio nos fumadores, dado a planta do tabaco apresentar forte apetência para acumular este metal a partir do solo.

Dados experimentais em animais e no homem têm mostrado que a absorção pulmonar é superior à gastrointestinal (via estômago). Até 50% do cádmio inalado pode ser absorvido. A absorção gastrointestinal é influenciada pelo tipo de dieta e estado nutricional. Em média, 5% do cádmio que nos chega por via oral é absorvido (WHO, 1992a, b). Assim, devemos ter precauções especiais com os níveis de cádmio no ar ambiente, especialmente na vizinhança de metalurgias.

A maior parte do cádmio na dieta humana provém dos produtos agrícolas, sensíveis ao aumento de cádmio nos solos como consequência dos correctivos utilizados.

O cádmio acumula-se no corpo humano, especialmente nos rins. De acordo com o conhecimento actual, a lesão dos rins (lesão renal tubular) é provavelmente o efeito mais crítico na saúde, tanto na população em geral como nos trabalhadores expostos em situação ocupacional (Järup *et al.*, 1998). Esta acumulação (no córtex renal) conduz a uma disfunção do rim com enfraquecimento da reabsorção, por instantes, de proteínas, glucose, aminoácidos e fosfatos. A proteinúria (reabsorção de proteínas) é irreversível e há um aumento significativo da creatinina sérica com o tempo, sugerindo uma glomerulopatia progressiva (Campos, 1999). Estima-se que 1% das mulheres fumadoras suecas com baixo nível corporal de ferro já tiveram experiências renais adversas devido à acumulação de cádmio (Järup *et al.*, 1998).

O cádmio depois de acumulado nos tecidos humanos é excretado a uma velocidade muito reduzida, podendo o seu tempo de semi-vida variar entre 15 e 35 anos (WHO, 1996).

Segundo relatos da Organização Mundial de Saúde (WHO, 1984), há episódios de efeitos agudos em crianças que consumiram bebidas em máquinas distribuidoras com ligações revestidas a cádmio. Como resultado, observou-se descamação da pele, necrose das mucosas intestinal e gástrica e alterações distróficas no fígado, coração e rins.

Relativamente à toxicidade a longo prazo, podemos apontar como efeitos a doença pulmonar obstrutiva crónica (DPOC), enfisema e doença tubular crónica.

Outros efeitos da exposição ao cádmio são distúrbios no metabolismo do cálcio, excessiva excreção de cálcio e formação de cálculos renais. Podem surgir consequências a nível do aparelho cardiovascular e danos esqueléticos (dor óssea, osteoporose, osteomalacia) (Friberg *et al.*, 1986; Järup *et al.*, 1998). É ainda apontado como um factor associado ao atraso de crescimento.

A *International Agency for Research on Câncer* (IARC) classificou o cádmio na classe I dos carcinogéneos, devido à ligação entre a exposição a este metal e os cancros pulmonares e da próstata (IARC, 1993). Foi verificado um acréscimo do risco de contrair este tipo de tumores em operários de fábricas de baterias de Cd-Ni (Waalkes, 2000).

2.3 Chumbo

2.3.1 Caracterização física e química

O chumbo é um metal de transição branco-acizentado, brilhante, dúctil e macio, com número atómico 82 e elevada massa molar. Na Tabela 2.4 enumeram-se as principais propriedades físicas deste elemento.

Tabela 2.4 Propriedades físicas do chumbo.

Símbolo químico	Pb
Cor	Branco-acizentado brilhante
Características	Dúctil e macio
Ponto fusão	327,5°C
Ponto ebulição	1750°C
Número atómico	82
Massa molar	207,2 g
Densidade	11,34 g cm^{-3}
Volume atómico	18,30 cm^3 mol^{-1}
Raio atómico	1,47 Å
Raio covalente	1,75 Å
Electronegatividade	2,33

Com configuração electrónica, $[Xe].4f^{14}.5d^{10}.6s^2.6p^2$, dos quatro electrões de valência os dois em orbitais *p* abandonam facilmente o átomo originando o ião positivo, Pb^{2+}. Na Figura 2.4 apresenta-se um exemplar de minério de chumbo (galena, PbS).

Tem um comportamento similar ao cádmio ao reagir preferencialmente com compostos mais electronegativos, para formar compostos iónicos por cedência de electrões. Para menores diferenças de electronegatividade dá origem a compostos covalentes.

O catião Pb^{2+} é a forma iónica predominante em soluções aquosas fortemente ácidas. Para valores de pH tendencialmente alcalinos verifica-se a sua coexistência com os hidróxidos, que vão ganhando expressão.



Figura 2.4 Minério de chumbo (galena).

Os sais mais comuns do catião Pb^{2+} são pouco solúveis em água - halogenetos (X^-), sulfatos (SO_4^{2-}) e carbonatos (CO_3^{2-}). A constante do produto de solubilidade a 25ºC para o carbonato de chumbo ($1{,}7x10^{-11}$) é bem elucidativas dessa baixa solubilidade (Perry, 1997).

O chumbo é solúvel em ácido nítrico diluído (HNO_3) e insolúvel em água. Resistente à corrosão e praticamente impermeável à radiação, não é um bom condutor eléctrico e absorve som e vibrações.

O chumbo pode formar compostos com radicais orgânicos, como o tetraetil de chumbo, $Pb(C_2H_3)_4$, que até à pouco tempo era comercialmente importante por ser usado na gasolina como anti-detonante.

A estrutura cristalográfica deste metal é cúbica compacta, como pode observar-se na Figura 2.5.

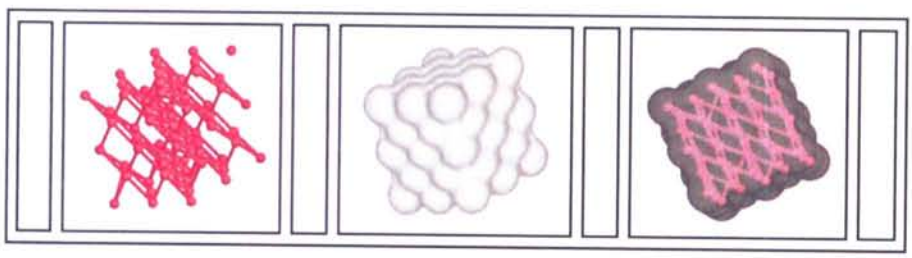


Figura 2.5 Estrutura cristalográfica do chumbo (cúbica compacto).

2.3.2 Aplicações e contributos para a contaminação por chumbo

O consumo global de chumbo durante o período de 1970 a 2000 aumentou de 4,5 para 6,5 milhões de toneladas (LDAI, 2001). O consumo pelos utilizadores finais nos países da OCDE nos anos de 1970, 1990 e 1998 é mostrado na Tabela 2.5 (OECD, 1993; LDAI, 2001).

Da Tabela 2.5 verificamos ser a indústria de baterias o maior consumidor mundial de chumbo, sendo que actualmente a produção de aditivos para a indústria petrolífera deixou praticamente de ter expressão.

Tabela 2.5 Consumo de chumbo pelos utilizadores finais nos países da OCDE.

Aplicação	1970 (%)	1990 (%)	1998 (%)
Baterias	39	63	75
Revestimento de cabos	12	5	1
Enrolamento/Extrusão de Pb (folhas)	12	9	6
Munições	4	3	3
Ligas	7	4	3
Componentes de chumbo	11	10	9
Aditivos para gasolinas	10	2	1
Diversos	5	4	2
Total OCDE (milhares de toneladas)	3050	3365	5238
Total Mundial (milhares de toneladas)	4502	5627	6018

Esta utilização do chumbo por parte dum tão diversificado tipo de indústrias e correspondentes processos, conduz à produção de águas residuais altamente contaminadas e à produção de resíduos e lamas que, por lixiviação, contribuem para a contaminação das águas subterrâneas.

Um estudo de Haas e Miller (1972) em oito unidades de produção de baterias refere que há uma perda de 4,5 a 6,8 mg de chumbo por bateria produzida, e a água necessária varia de 50 a 350 litros. Águas residuais com concentrações de chumbo de 11,7 mg l^{-1} foram produzidas numa instalação de recuperação de chumbo de baterias usadas (Mezey, 1979).

O chumbo é também um constituinte de muitas águas residuais das indústrias de revestimentos. Águas residuais de lavagem em unidades de revestimento podem apresentar concentrações da ordem dos 98 mg l^{-1} e, no caso de revestimento de peças para motores, a concentração de chumbo pode variar de 2 a 140 mg l^{-1} (Patterson, 1985).

De forma a resumir a informação relativa à caracterização das águas residuais contaminadas por chumbo, apresentam-se na Tabela 2.6 concentrações para diversos tipos de indústria e/ou processos industriais (Patterson, 1985).

Tabela 2.6 Concentrações de chumbo registadas para águas residuais industriais.

Indústria / Processo	Concentração Pb, mg l^{-1}
Produção de baterias	40,3 – 319,4
Revestimento	2 – 140
Produção de cinescópios para televisões	380 – 400
Produção de cristal	0,43 – 100
Produção de munições	6,5
Produção de tetraetil-chumbo	126,7 – 144,8
Tinta esgotada	94
Formulação de tintas	86
Produção de pigmentos	1 – 200
Fundição	29 – 170
Manufactura de anéis para pistões	94,6
Produção de borracha para mangueiras	63
Águas de drenagem de minas (pH: 2,0-3,5)	0,02 – 4,6

Face à contaminação das águas residuais geradas pelos diversos tipos de indústrias é requerido um tratamento adequado por forma a cumprir as normas de descarga, que para o chumbo, de acordo com as disposições legais (DL 236/98), consistem num valor limite de emissão de 1,0 mg l^{-1}.

2.3.3 Impacte ambiental e humano

O chumbo não é essencial para as plantas ou animais. No ambiente encontra-se principalmente sob a forma particulada com relativamente baixa mobilidade e disponibilidade para ser utilizado. O chumbo, em geral, não é bioacumulável e não há um aumento da sua concentração nas cadeias alimentares.

Os compostos de chumbo dividem-se em dois grupos, orgânicos e inorgânicos, sendo que os primeiros são consideravelmente mais tóxicos (Patterson, 1985; Mance, 1990).

2.3.3.1 Efeitos sobre o ambiente

No ambiente o chumbo liga-se fortemente a partículas, como as do solo, sedimentos e lamas de esgotos. Dada a baixa solubilidade da maioria dos seus sais, o chumbo tende a precipitar. Não é bioacumulável na grande maioria dos organismos, mas pode acumular-se em partículas que alimentam, por exemplo, mexilhões e larvas.

A distribuição do chumbo nos animais está associada ao metabolismo do cálcio. Em moluscos de concha, as concentrações deste metal são maiores na casca rica em cálcio que nos tecidos moles.

Para todas as espécies animais submetidas a estudos experimentais, o chumbo mostrou causar efeitos adversos em vários órgãos e sistemas de órgãos, incluindo o sistema sanguíneo, sistema nervoso central, rins e sistemas reprodutivo e imunitário (WHO, 1989; WHO, 1995).

Em geral, os compostos inorgânicos de chumbo são menos tóxicos para os microrganismos que os compostos trietilo e tetraetilo de chumbo.

Um dos factores mais importantes que influencia a toxicidade do chumbo no meio aquático é a concentração de iões livres e a sua disponibilidade para os organismos. Acrescentem-se também a dureza da água, cujo aumento se traduz numa diminuição de toxicidade, e a concentração de oxigénio dissolvido que tem idêntico efeito. Refira-se o caso dos salmonídeos, cuja sensibilidade ao chumbo é maior em águas macias (USEPA, 1976). É improvável que o chumbo, nos teores em que habitualmente aparece nos meios hídricos, afecte as plantas aquáticas.

Os peixes, em estágios mais jovens, são mais susceptíveis ao chumbo que os adultos ou os ovos. Sintomas típicos desta toxicidade incluem deformidades espinais e escurecimento das barbatanas. O limite máximo de toxicidade aceitável para espécies solúveis e inorgânicas de chumbo tem sido determinado para variadas espécies e sob diferentes condições, estando os resultados compreendidos entre 0,04 e 0,198 mg l^{-1} (WHO, 1995).

A tendência do chumbo inorgânico para formar sais e complexos insolúveis com vários aniões juntamente com as suas firmes ligações com o solo, reduzem drasticamente a sua disponibilidade para ser absorvido pelas plantas terrestres via raízes. A mobilidade do ião nas plantas é limitada e a maior parte localiza-se nas raízes e superfície das folhas. Como resultado, em muitos estudos experimentais de toxicidade do chumbo, foram necessárias elevadas concentrações de metal na ordem dos 100 a 1000 mg kg^{-1} de solo para causar efeitos tóxicos visíveis na fotossíntese, crescimento, ou outros parâmetros. Assim, o chumbo só afecta as plantas em locais com concentrações ambientais muito elevadas (WHO, 1995).

2.3.3.2 Efeitos sobre o homem

Para a população adulta não-fumadora os principais meios de exposição são os alimentos e a água, sendo 1700 µg Pb por kg (Webelements, 2000) o valor considerado normal para o homem. O chumbo na atmosfera pode contribuir significativamente para a exposição ocupacional e de fumadores. Desde que foram praticamente banidas do mercado as gasolinas com chumbo, a concentração do metal na atmosfera tem vindo a diminuir.

O chumbo absorvido passa rapidamente para o sangue e tecidos moles, seguido de uma lenta redistribuição para os ossos. Os ossos acumulam o metal durante muitos períodos da vida humana e podem servir como fonte endógena de chumbo que pode ser libertado lentamente durante muitos anos depois da exposição ter cessado.

No homem, o chumbo pode provocar um vasto conjunto de efeitos biológicos dependendo do nível e duração da exposição. Os efeitos podem ir desde a inibição enzimática a mudanças morfológicas marcantes e morte. Por razões neurológicas, metabólicas e comportamentais, as crianças são mais vulneráveis aos seus efeitos que os adultos.

No que respeita à população em geral, os efeitos mais marcantes do chumbo dizem respeito

ao sistema nervoso central. Estudos epidemiológicos sugerem que baixos níveis de exposição do feto e durante o desenvolvimento da criança podem conduzir a uma deterioração da capacidade de aprendizagem e do desenvolvimento neurofisiológico (Goyer, 1986; NRC, 1993). Estudos em crianças indicam uma relação entre elevados níveis de chumbo no sangue e um baixo *Quociente de Inteligência* (QI).

Têm sido observados efeitos do chumbo na síntese da hemoglobina e anemia em crianças com níveis de chumbo no sangue de aproximadamente 0,4 mg l^{-1} (WHO, 1995).

À exposição ao chumbo está associado um aumento da pressão sanguínea, pelo que a hipertensão é um dos efeitos adversos mais sensível nos adultos.

O chumbo é conhecido por provocar lesões nos rins. Alguns dos efeitos são reversíveis, contudo uma exposição crónica a níveis elevados do metal pode resultar numa diminuição continuada da função do rim e possível fracasso renal.

Os efeitos sobre a reprodução no homem estão limitados à morfologia e número de espermatozóides. Na mulher, têm sido atribuídos ao chumbo alguns efeitos adversos durante a gravidez.

Não são evidentes as propriedades cancerígenas do chumbo e dos seus compostos inorgânicos (WHO, 1995). Na classificação do IARC surge na classe 2B '*O agente (mistura) é possivelmente cancerígeno para o homem. As circunstâncias de exposição implicam exposições que são possivelmente cancerígenas para o homem*' (IARC, 1987).

2.4 Crómio

2.4.1 Caracterização física e química

O crómio, descoberto por Louis-Nicholas Vauquelin em França, em 1797, pertence também ao grupo dos metais de transição. O seu nome deriva da palavra grega *chroma* que significa cor, sendo conhecidos diversos compostos de crómio coloridos. Uma descrição sumária das propriedades físicas deste metal é apresentada na Tabela 2.7. Possui uma configuração electrónica $[Ar].3d^4.4s^2$, sendo que o número de oxidação mais alto corresponde ao total de electrões dos subníveis 3d e 4s. Os estados de oxidação variam de -2 a +6 mas o +3 e o +6 são os mais estáveis no ambiente. O estado trivalente é a forma mais estável sob condições de redução e está presente em espécies catiónicas – produtos de 1ª e 2ª hidrólises [$Cr(OH)^{2+}$; $Cr(OH)_3$] na faixa de pH de 4 a 8.

Tabela 2.7 Propriedades físicas do crómio.

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

O crómio é um metal prateado, brilhante, com elevado grau de dureza e extremamente resistente aos agentes corrosivos normais (Figura 2.6).



Figura 2.6 Minério de crómio (cromite).

O metal dissolve-se facilmente em ácido clorídrico e sulfúrico, mas não em água régia fria ou ácido nítrico. Não ocorre livre na natureza, mas somente na forma dos seus compostos, numa grande variedade de minerais na crosta terrestre. Os dois minerais mais importantes do crómio são:

a) *Crocoite* ($PbCrO_4$), um mineral raro, encontrado nas zonas de oxidação dos depósitos de chumbo. Não é suficientemente abundante para ter valor comercial, sendo no entanto de interesse histórico, devido à descoberta do elemento crómio na sua composição.

b) *Cromite* ($FeCr_2O_4$), o principal minério de crómio. Os principais produtores de cromite são a Rússia, Filipinas, Turquia e alguns países africanos.

O crómio apresenta uma semelhança com os elementos do grupo 16 (oxigénio, enxofre, selénio, telúrio e polónio) no carácter ácido do trióxido de crómio (Cr_2O_3), e na natureza covalente e tendência de hidrólise do dióxido de cloreto de crómio (CrO_2Cl_2).

O Cr^{3+} forma dois tipos diferentes de iões em solução aquosa. Um deles é o ião hidratado $Cr(H_2O)_6^{+}$, em geral, simplesmente escrito como Cr^{3+}. Segundo Nightingale (1959), o raio iónico é bastante pequeno, 0,64 Å, porém, atinge uma dimensão apreciável, 4,61 Å, quando na forma hidratada. O Cr^{3+} forma também iões verdes, como por exemplo o $CrCl_2(H_2O)_4^{+}$, ou simplesmente $CrCl_2^{+}$, estável em soluções de cloreto.

O crómio na sua forma hexavalente representa o estado mais estável do elemento, depois da trivalente. O óxido de crómio VI tem carácter ácido e dele deriva o ácido crómico, originando

ácidos policrómicos: ácidos dicrómico ($H_2Cr_2O_7$), tricrómico ($H_2Cr_3O_{10}$) e tetracrómico ($H_2Cr_4O_{13}$).

Para valores de pH no intervalo 4 a 8 o crómio está presente como ião trivalente. Para valores superiores é intensificada a hidrólise do metal, diminuindo a sua solubilidade pela formação de macromoléculas, resultantes da união dos iões Cr^{3+} por meio de grupos hidróxilo.

A estrutura cúbica de corpo centrado deste metal é apresentada na Figura 2.7.

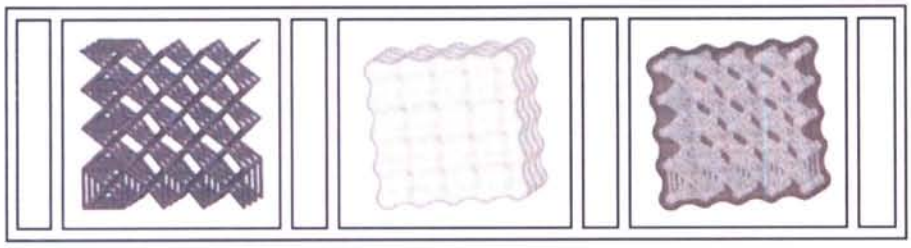


Figura 2.7 Estrutura cristalográfica do crómio (cúbica de corpo centrado).

2.4.2 Aplicações e contributos para a contaminação por crómio

O crómio ocorre naturalmente como uma mistura de diversos isótopos ^{50}Cr (4,31%), ^{52}Cr (83,76%), ^{53}Cr (9,55%) e ^{54}Cr (2,38%), e é extraído do minério cromite. A produção mundial de cromite teve um aumento de 13,0 milhões de toneladas em 1990 para 13,7 milhões de toneladas em 2000 (Papp, 1994; USGS, 2001). Em termos de crómio, a produção aumentou de 3,9 para cerca de 4,1 milhões de toneladas.

Em 1998, a produção de ligas de crómio foi responsável por cerca de 85% do consumo global de cromite (Roskill, 2000). A produção de aço inoxidável representou a maior parte do consumo de crómio. A produção mundial de aço inoxidável em 1998 foi estimada em 16,4 milhões de toneladas, contendo aproximadamente 2,9 milhões de toneladas de crómio. Há outras ligas que contêm crómio, nomeadamente ligas de ferro, cobalto, cobre, níquel e titânio (Papp, 1994). Em termos de volume, as ligas de aço (além do aço inoxidável) são da maior importância. As aplicações em fundição são responsáveis por cerca de 5% do consumo de cromite.

São usados efractários contendo cromite em fornos e fornalhas para produção de cobre, níquel, cimento e vidro (Papp, 1994). De acordo com Roskill (2000), em 1998 contribuiram com 2% para o consumo global de cromite.

Químicos contendo crómio representam 8% do consumo global de cromite (Roskill, 2000) correspondendo a 300 mil toneladas de crómio por ano. O uso de compostos de crómio tem atraído muitas atenções, pois alguns deles são muito tóxicos, dependendo do estado de oxidação do metal. Dos vários estados de oxidação possíveis, o Cr(III) e o Cr(VI), são os mais significativos numa perspectiva económica. A distinção entre os estados oxidativos é, de qualquer modo, complicada pelo facto de que o crómio poder ser oxidado ou reduzido durante a sua aplicação. Por exemplo, o Cr(VI) pode ser reduzido a Cr(III).

Há uma produção intensiva de compostos de crómio na Europa, sendo um exportador destes compostos. O total de crómio (VI) em compostos produzidos na UE está estimado em 17 000 toneladas de trióxido de crómio e 25 000 toneladas de dicromatos (como dicromato de sódio dihidratado) (EU, 2000).

Uma indicação do uso dos compostos de crómio por área de aplicação pode ser obtida a partir da avaliação ao uso de crómio na Suécia (European Commission, 2002) (Tabela 2.8).

Tabela 2.8 Principais áreas de aplicação de compostos de crómio em 1992 na Suécia.

Aplicação	Consumo registado (t de Cr)
Curtimento de peles	13 – 43
Revestimento metálico	29 – 46
Tratamento de superfícies metálicas	28 – 52
Matéria-prima para síntese	116
Corantes e pigmentos	74 – 109
Químicos para preservação de madeira	608
Total (principais usos)	868 - 974

No ar não contaminado o crómio encontra-se normalmente em concentrações entre 0,01-0,02 $\mu g\ m^{-3}$, níveis que não causam danos à saúde. Contudo, a contaminação industrial pode elevar a concentração do metal no ar para valores que superam os 0,4 $\mu g\ m^{-3}$ (Commission of the

European Communities, 1979).

Na água os níveis naturais de crómio são baixos, alcançando nos rios concentrações que variam entre 0,1 e 5 $\mu g\ l^{-1}$. No oceano, as concentrações são também inferiores a 5 $\mu g\ l^{-1}$. As actividades e efluentes industriais são os principais contaminantes dos cursos de água chegando a elevar as concentrações de crómio até 25 $\mu g\ l^{-1}$ (Bruhn et al., 1997; Tapia, 1997).

No solo podemos encontrar concentrações até 250 mg kg^{-1}. Em geral, encontram-se concentrações médias de 125 mg kg^{-1}, mas a contaminação devido ao uso de fertilizantes pode elevá-las (Galvão e Corey, 1987).

Resumindo, podemos dizer que as principais actividades para a contaminação por crómio são a mineira e a indústria, por libertação de fumos e poeiras para a atmosfera e através das águas residuais produzidas. As indústrias que apresentam um maior risco são a dos cimentos, corantes, construção, curtumes, metalurgia, pinturas (anticorrosivas) e material fotográfico. Um contributo adicional para a contaminação das águas vem da adição sistemática de compostos de crómio à água de arrefecimento para inibir a corrosão nos equipamentos industriais. A Tabela 2.9 apresenta uma compilação das fontes de contaminação por crómio hexavalente e respectivas concentrações (Patterson, 1985).

As indústrias referenciadas na Tabela 2.9 geram efluentes muito contaminados por Cr(VI), pelo que estes têm que ser sujeitos a tratamento por forma a cumprir o limite de descarga. Devido à sua elevada toxicidade o DL 236/98 impõe 0,1 mg l^{-1}como valor limite de emissão.

Tabela 2.9 Fontes industriais de contaminação por crómio hexavalente e concentrações.

Indústria / Processo	Concentração Cr(VI), mg l^{-1}
Curtumes	40
Produção de dicromato de sódio	560 – 1490
Produção de óxido de crómio	101
Produção de pigmentos multi-produto	2 – 2000
Resíduo da elaboração de tinta	150
Fabrico de alumínio	136
Produção de	
Carburadores	46 – 81
Grelhas para automóveis	700
Partes para automóveis	30
Máquinas de escrever e de escritório	16
Fechos de correr metálicos	52
Partes metálicas ornamentais	9
Revestimento	100000 – 270000; 1300; 600
Água de lavagem de banhos de revestimento	450; 2310
Operações de tratamento de metais específicos	
Água de lavagem de banho de polimento	1 – 6
Banho de polimento	10000 – 50000
Banho de anodização	15000 – 52000
Água de lavagem de anodização	30 – 100
Banho de gravura	200 – 58000
Águas de torres de arrefecimento	
Fabrico de fertilizantes	8 – 11; 31; 10 – 60
Preservação de madeira	0,23 – 1,5
Produção de hidrogénio	28,6
Produção de gases industriais inorgânicos	0,65 – 22,6
Fundição de ligas de ferro	1,49 – 10,8
Refinação de petróleo	0 – 6
Partes ornamentais metálicas	190

2.4.3 Impacte ambiental e humano

2.4.3.1 Efeitos sobre o ambiente

A absorção de microelementos pelas plantas é determinada por diversos factores inerentes às suas características (espécie e estágio de crescimento), relacionados com o meio onde se desenvolvem (pH, material de origem, potencial redox) e relativos ao elemento (concentração e especiação do metal na solução do solo, formação de complexos).

A presença do metal em quantidades reduzidas, de acordo com Bremond e Vuichard (1973), aumentou o rendimento de culturas de trigo, aveia e centeio. Resultados opostos apareceram para concentrações da ordem dos 0,1 mg l^{-1}. O principal efeito adverso do crómio parece ser ao nível da nitrificação para valores superiores a 1 mg kg^{-1} de solo.

O interesse pelo crómio presente no tecido vegetal tem sido motivado pela descoberta da sua participação em alguns processos metabólicos importantes, sendo as plantas a principal fonte para a nutrição animal e humana.

A concentração de crómio nas plantas está principalmente associada à presença de formas solúveis do elemento no solo. O ião Cr^{6+} aparece na forma de um anião solúvel que penetra facilmente através da membrana celular, possuindo uma forte acção tóxica já que é um poderoso agente oxidante. Por sua vez, o Cr(III) somente se apresenta na forma solúvel a valores de pH menores do que aqueles normalmente encontrados em sistemas biológicos ou quando complexado com moléculas orgânicas de baixo peso molecular, que possuem pouca mobilidade através da membrana celular.

Estudos realizados por Richard e Bourg (1991) mostram que plantas cultivadas em solos com 30 mmol kg^{-1} de $CrCl_3$ sofreram severa intoxicação. Os sintomas de toxicidade visíveis causados às plantas por níveis excessivos de crómio são: a diminuição de crescimento, atrofia no desenvolvimento radicular, enrolamento e descoloração das folhas e, em algumas culturas, folhas com manchas vermelho-amarelado contendo áreas de necrose. O solo utilizado foi controlado e mantido húmido, não alterando a capacidade de oxidação do elemento. Conclui-se que houve a formação do Cr(VI), sendo este o responsável pela intoxicação da cultura em estudo. A oxidação de Cr(III) a Cr(VI) é favorecida em solos com pH menores do que 5. A

presença de óxidos de manganês facilmente redutíveis acelera este processo. Estes óxidos actuam como receptores de electrões funcionando como uma ponte entre o Cr(III) e o oxigénio da atmosfera. Como resultado da oxidação do crómio, pode-se observar um aumento de Mn^{2+}, resultante da redução de óxidos deste elemento (Richard e Bourg, 1991). Duma forma geral, pode-se representar a reacção pela equação:

$$3MnOOH + Cr(OH)^{2+} + 2H^{+} \leftrightarrow 3Mn^{2+} + CrO_4^{2-} + 3H_2O \qquad (2.1)$$

Desta forma, conclui-se que deve haver uma preocupação no tratamento de efluentes ricos em Cr(III). A reacção de oxidação ocorre e pode contaminar não só as plantas mas todos os níveis tróficos já que estas são a base da cadeia alimentar.

O crómio hexavalente é tóxico para os microrganismos sendo por isso utilizado na preparação de biocidas. Em geral, a toxicidade para muitos microrganismos ocorre no intervalo 0,05 - 5 mg Cr por kg de meio, provocando inibição quer do crescimento, quer de vários processos metabólicos como a fotossíntese ou a síntese proteica. A toxicidade para baixos níveis de Cr^{6+} (1 mg kg^{-1}) indica que transformações microbianas no solo, tais como a nitrificação, podem ser afectadas.

O crómio raramente se encontra em águas naturais, sendo a sua aparição devida a descargas de efluentes industriais contaminados por este metal. Os efeitos que advêm da sua presença no meio aquático variam em função da espécie, temperatura, presença ou ausência de outros elementos e do pH, cujo abaixamento conduz a um aumento da toxicidade.

Conforme descrito por Bremond e Vuichard (1973), os peixes suportam bem os compostos de crómio, enquanto que as formas inferiores de vida aquática apresentam grande sensibilidade ao metal. A reprodução da *Daphnia* (pulga de água) é afectada para exposições a 0,01 mg de Cr(VI) l^{-1}. Este catião é acumulado pelas espécies aquáticas por difusão passiva.

Em geral, espécies de invertebrados como insectos e crustáceos são mais sensíveis aos efeitos tóxicos do crómio que vertebrados, como os peixes. Tem sido indicado um nível letal de crómio para vários invertebrados aquáticos e terrestres de 0,05 mg l^{-1} (WHO, 1988).

2.4.3.2 Efeitos sobre o homem

Das duas formas com significado biológico, Cr^{3+} e Cr^{6+}, o crómio trivalente é essencial à nutrição humana e é praticamente não-tóxico em doses entre 50 - 200 μg d^{-1} (WHO, 1988). Embora essencial, a concentração aceitável no corpo humano regista o valor mais baixo dos quatro metais estudados, 30 μg kg^{-1} de peso (Webelements, 2000). A deficiência de ingestão deste elemento provoca distúrbios relacionados com o metabolismo da glicose já que este age como potenciador da insulina. Também já foram identificados casos de arteriosclerose e lesões na aorta relacionados com deficiências de crómio em ratos e coelhos. Devido a causas similares foram observados casos de diminuição do metabolismo da glicose em crianças mal nutridas e em pessoas de meia-idade, além do desenvolvimento de doenças cardiovasculares (Richard e Bourg, 1991). A maior parte do crómio ingerido diariamente (menos de 100 μg) é através dos alimentos e de quantidades pouco significativas do ar e água, na forma trivalente, (Casarett e Doul's, 1996), sendo cerca de 0,5 – 3% absorvido pelo corpo.

No entanto, os efeitos benéficos deste elemento devem ser considerados com cautela. Na verdade, doses acima das adequadas podem provocar intoxicação e uma série de doenças. Os efeitos da ingestão excessiva de crómio devem pois ter em consideração não só a dose de exposição bem como o estado de oxidação na natureza. A dose diária de exposição a partir da qual o elemento passa a ser nocivo à saúde é dada como poucos mg kg^{-1} d^{-1} para o Cr(VI) e 1000 mg kg^{-1} d^{-1} para o Cr(III). Esta diferença de toxicidade pode ser justificada pelo facto do Cr(VI) penetrar através da membrana celular com muita facilidade e ser um agente oxidante muito forte, podendo até mesmo interagir com constituintes da célula, inclusive material genético.

De um modo geral, a exposição da pele ao crómio pode ocorrer por contacto com produtos contendo crómio, por exemplo, couros ou madeira preservada ou solo contaminado. O crómio na atmosfera pode contribuir significativamente para a exposição ocupacional.

Os efeitos em indivíduos expostos, em situação ocupacional, a elevados níveis de crómio ou seus compostos, essencialmente Cr(VI), por inalação, podem incluir irritações ao nível do aparelho respiratório, problemas circulatórios, de estômago e sanguíneos, efeitos renais e no fígado e acréscimo do risco de morte por cancro do pulmão (RTI, 2000).

A exposição a compostos de crómio pode ser associada a respostas alérgicas (asma e dermatites) em indivíduos sensibilizados para o metal. Muitas vezes são observados eczemas na população devido à sua exposição a crómio em produtos usados diariamente. Pessoas que trabalham com materiais que contêm simples traços de sais de crómio correm mais riscos que trabalhadores que ocasionalmente estão em contacto com elevadas concentrações.

O Cr(VI) é considerado como uma substância cancerígena para o homem. Diversos estudos comprovaram o aparecimento de cancro do pulmão devido à exposição ocupacional a esta forma do metal. Como já referimos, o Cr(III) é um nutriente essencial e relativamente não tóxico para o humanos e mamíferos. No entanto, o Cr(III) pode oxidar-se na natureza, transformando-se assim na sua forma mais tóxica.

2.5 Zinco

2.5.1 Caracterização física e química

O zinco é um metal branco-azulado, brilhante, resistente à oxidação e quebradiço à temperatura ambiente (25ºC) (Figura 2.8). Trata-se de um metal de transição com número atómico 30, estável em presença de ar seco, e que na presença de ar com humidade forma uma película de carbonato básico de zinco, $Zn_2(OH)_2CO_3$, na sua superfície.



Figura 2.8 Amostra de zinco.

O metal caracteriza-se por formar catiões Zn^{+2}, não possuindo semelhança com os metais do grupo 2 (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra). Apresenta-se na Tabela 2.10 um resumo das propriedades físicas do zinco.

O zinco tem uma configuração electrónica $[Ar].3d^{10}.4s^2$ e é capaz de usar os seus electrões *4s* para formar ligações químicas. Reage facilmente com ácidos não oxidantes libertando hidrogénio (H_2) e formando iões divalentes (Zn^{2+}) e apresenta carácter anfotérico nas reacções com os ácidos e bases.

Dados históricos comprovam que o zinco metálico era produzido na Índia no século XIII, através da reacção de redução do mineral *calamina*, $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2.H_2O$, com substâncias orgânicas, tais como a lã. O metal foi redescoberto na Europa (Alemanha) por Andreas S Marggraf em 1746, provando que ele poderia ser obtido pela redução da *calamina* com o carvão vegetal.

Tabela 2.10 Propriedades físicas do zinco.

Símbolo químico	Zn
Cor	Branco-azulado brilhante
Características	Maleável a 100-150ºC
Ponto fusão	409,58ºC
Ponto ebulição	907ºC
Número atómico	30
Massa molar	65,109 g
Densidade	7,14 g cm^{-3}
Volume atómico	9,20 cm^3 mol^{-1}
Raio atómico	1,38 Å
Raio covalente	1,25 Å
Electronegatividade	1,65

O zinco ocorre na natureza como sulfureto, carbonato, silicato e óxido (Mohan and Singh, 2002). Os principais minerais de zinco são: blenda (ZnS), wurtzite [(Zn,Fe)S], smithsonite ($ZnCO_3$), calamina [$Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2.H_2O$], willemite (Zn_2SiO_4), franklinite [$(Zn,Mn)Fe_2O_4$] e zincite (ZnO) (Figura 2.9). Os minérios de zinco encontram-se principalmente nos Estados Unidos, Canadá e Austrália.



Figura 2.9 Minério de zinco (cristais de zincite).

A Figura 2.10 mostra a estrutura cristalográfica hexagonal compacta do zinco.

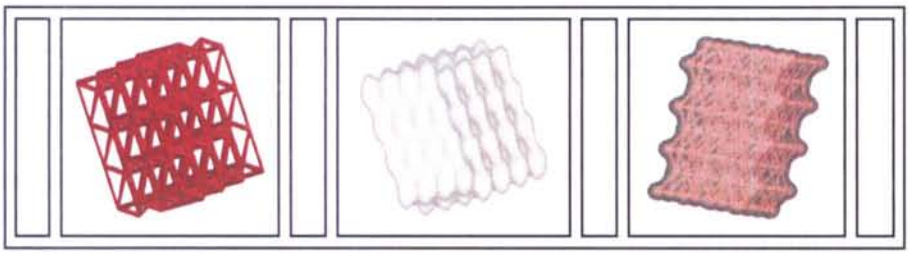


Figura 2.10 Estrutura cristalográfica do zinco (hexagonal compacta).

A hidrólise do zinco é insignificante para pH < 7 mas forma diferentes espécies para pH > 7. Um das formas mais comuns do zinco é o respectivo hidróxido, muito pouco solúvel em água, como se depreende da constante do produto de solubilidade a 25ºC ($3{,}0x10^{-17}$) (Perry, 1997).

2.5.2 Contributos para a contaminação por zinco

Na crusta terrestre o zinco ocupa a quarta posição entre os metais mais abundantes, com um valor médio de 70 ppm (Stoker, 1976). Tal facto faz com que uma das fontes de contaminação por zinco seja a exploração mineira e consequente produção de águas de drenagem com elevados níveis de zinco. De estudos realizados em minas no activo (subterrâneas e à superfície) os teores de zinco nas águas de escorrimento variaram entre 0,01 e 5,6 mg l^{-1} (Patterson, 1985). A lixiviação natural das próprias rochas ígneas deve ser considerada.

O zinco é utilizado numa grande variedade de indústrias que geram quantidades apreciáveis de águas residuais altamente contaminadas, de lamas com elevadas concentrações deste metal e de resíduos sólidos que após deposição em aterro podem sofrer lixiviação.

As ligas de latão contêm cobre e entre 20 – 45% de zinco, dependendo do tipo de latão. O latão é fácil de manusear e é um bom condutor eléctrico. Muitas vezes são preferidos substitutos do latão devido ao preço do cobre, mas estas ligas também contêm zinco. Existem ligas de zinco com muitos outros metais. Níquel, prata, bronze comercial, soldas moles e solda de alumínio, todos contêm zinco.

Uma elevada proporção de todo o zinco, talvez mais de um terço, é usado para galvanizar metais, como o ferro, bem como para prevenir a corrosão. Tipicamente isto envolve o

mergulho do objecto a ser coberto em zinco fundido por um curto intervalo de tempo, podendo ser usados também métodos de electrodeposição.

O zinco metálico é usado em baterias, chapas de cobertura e para proteger estruturas de ferro da corrosão por junção de ânodos de zinco. Este metal é também utilizado na produção de moedas de baixo peso (nos EUA e Canadá 1% das moedas são de zinco coberto por folha de bronze).

O óxido de zinco (ZnO) é usado no fabrico de tintas, produtos de borracha, cosméticos, produtos farmacêuticos, revestimentos para o chão, plásticos, tintas para impressão, sabão, têxteis (fibras e fio de viscose), equipamento eléctrico e outros produtos.

O sulfureto (ZnS) é usado na produção de mostradores luminosos, écrans de televisão e de raios-X, tintas e luzes fluorescentes.

Na Tabela 2.11 apresentam-se valores de concentração de zinco em águas residuais originadas em diversos processos industriais (Pattersom, 1985).

Estes efluentes necessitam de um tratamento eficaz de forma a cumprir os valores limite de descarga nos cursos de água. Repare-se nos 54,5 mg l^{-1} de zinco do efluente da indústria de baterias de chumbo, quando o valor de descarga está limitado a 5 mg l^{-1} noutros países (Volesky, 1990). Embora a legislação Portuguesa (DL 236/98) não imponha limites de descarga, dado o seu potencial tóxico para o meio aquático, devem reduzir-se as quantidades de zinco lançadas nos cursos de água.

Tabela 2.11 Concentrações de zinco em águas residuais industriais.

Processo Industrial	Concentração Zn, mg l^{-1}
Processamento metálico	
Resíduos de mergulho	0,2 – 37,0
Resíduos da moagem de latão	40 – 1463
Banho de decapagem	4,3 – 41,4
Decapagem de fios eléctricos	36 – 374
Banhos de ligas de zinco	1000 – 3000
Revestimento	
Geral	2,4 – 13,8; 55 – 120; 440 – 930
Crómio	245 –1050
Níquel	30
Zinco	20 – 30; 70 – 350; 480
Latão	10 - 60
Resíduos de seda artificial	250 – 1000
Produtos de látex	33 – 975
Água do filtro de uma incineradora municipal	650
Resíduos do fabrico de tintas	0,3 – 77,4
Fabrico de pigmentos de crómio	0 – 1702
Água do filtro duma fundição de ligas de ferro	3 – 89
Água do filtro duma fundição de não-ferrosos	114
Fundição de chumbo	0,4 – 9,9
Produção de baterias de chumbo	54,5
Fundição de ferrosos	36 – 162
Produção de aço – forno aberto	2,1 – 1210
Fundição primária de cobre e refinação	
Tubo de descarga de unidade ácida	0,8 – 13,7
Unidade de revestimento por arsénio	37
Produção secundária de cobre	3 – 2000
Fundição de zinco	
Combinado	11 – 243
Efluente de unidade ácida	25 – 1500
Recuperação auxiliar de metal	1300 – 48000
Drenagem de mina de carvão	0,01 – 5,6
Filtrado de limpeza ácida de carvão	16
Drenagem de mina de metais básicos	138

2.5.3 Impacte ambiental e humano

O zinco é um elemento essencial na dieta de plantas e animais (Pickering e Puia, 1969). Contudo, mesmo os micronutrientes essenciais metálicos tornam-se tóxicos para níveis de exposição relativamente elevados (Laws, 1993).

2.5.3.1 Efeitos sobre o ambiente

Dado serem extremamente solúveis, cloretos e sulfatos de zinco podem ocorrer facilmente nos cursos de água. Verificou-se que a toxicidade do zinco para os peixes e outros organismos aquáticos é maior que para o homem, sendo que esta apresenta um decréscimo com o aumento da dureza da água.

O efeito tóxico não se faz sentir de imediato: por exemplo, um peixe exposto a uma descarga acidental contendo zinco pode demorar uns dias a morrer. É referido por alguns autores existir sinergismo entre este metal e o cobre (Bremond e Vuichard, 1973).

A toxicidade do zinco para a vida aquática depende de diversos factores ambientais, nomeadamente a dureza da água, concentração de oxigénio dissolvido e temperatura. Um acréscimo nos valores dos dois últimos parâmetros traduz-se num aumento da toxicidade.

Os efeitos tóxicos deste metal fazem-se sentir ao nível morfológico e fisiológico dos peixes, provocando atrasos no crescimento e na maturação (Campos, 1999).

Quanto às plantas, este metal é absorvido preferencialmente como ião Zn^{2+}, tendo um papel muito importante no seu metabolismo por via das reacções enzimáticas em que está envolvido.

A acção tóxica do zinco traduz-se principalmente na inibição do alongamento das raízes das plantas (Ruano *et al.*, 1988), acompanhada de clorose nas folhas jovens e é ainda um factor de diminuição dos níveis de magnésio (Ruano *et al.*, 1987). Consegue-se contrariar estes efeitos aumentando o pH do solo (White *et al.*, 1979).

2.5.3.2 Efeitos sobre o homem

O zinco é necessário ao homem durante todo o ciclo da vida para um adequado crescimento e desenvolvimento. É o componente chave de muitas enzimas, desempenhando um papel importante na reprodução e na maturação sexual. Uma deficiência deste metal resulta numa atrofia do crescimento e em imaturidade sexual nos homens. Tal facto é reversível pela adição de zinco na dieta alimentar.

Pessoas que não ingerem zinco suficiente na sua dieta experimentam quadros de perda de apetite, diminuição de sensibilidade no paladar e cheiro, diminuição de imunidade, cicatrização lenta de ferimentos e pele inflamada (Funk and Wagnalls Encyclopedia, 1984). Em grávidas, a deficiência em zinco pode causar retardamento no crescimento do feto.

A ingestão de zinco em excesso (o dobro do requerido) através dos alimentos, água e suplementos dietéticos pode afectar negativamente a saúde. Existem relatos de diarreias, vómitos e mal-estar gastrointestinal após ingestão de bebidas engarrafadas em latas galvanizadas ou uso de utensílios galvanizados (Campos, 1999). A ingestão de níveis elevados duma forma continuada (alguns meses) pode causar anemia, danos no pâncreas e decréscimo nos níveis de lipoproteínas de alta-densidade. Recomenda-se uma ingestão diária de zinco de 15 mg para o homem e 12 mg para a mulher.

A disponibilidade para o organismo humano do zinco nos alimentos varia entre 10 - 40%, sendo que para alguns autores 35% é a melhor estimativa (Casarett e Doull's, 1996). A absorção dá-se no intestino delgado e é influenciada por diversos factores como a dieta em proteínas, fibras, ferro, cálcio e cádmio. A sua excreção é realizada principalmente através das fezes.

2.6 Disposições legais

Face ao grau de contaminação de efluentes industriais pelos mais diversos metais pesados, tornou-se necessário estabelecer limites para descarga em rios e águas costeiras e infiltração no solo. Os respectivos valores estão fixados no Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto, que no seu Anexo XVIII estabelece valores limites de emissão (VLE) para um conjunto alargado de parâmetros. Na Tabela 2.12 são apresentados os valores limites na descarga de águas residuais para os metais objecto deste trabalho.

Tabela 2.12 Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais.

Parâmetro	VLE ($mg\ l^{-1}$)
Cádmio total	0,2
Chumbo total	1,0
Crómio hexavalente	0,1
Crómio total	2,0
Zinco	*

** Não tem limite fixado, embora possa ter um efeito prejudicial no meio aquático.*

Os limites impostos para os metais pesados na descarga de águas residuais visam promover a qualidade do meio aquático e a protecção da saúde pública e dos solos. Dada a crescente escassez de água e os custos associados ao seu tratamento é nosso dever assegurar de forma equilibrada uma continuada utilização deste recurso para os mais diversos fins, em particular:

a) Produção de água para consumo humano;

b) Preservação e desenvolvimento da vida piscícola;

c) Banho e recreio;

d) Rega.

Uma água destinada ao consumo humano pode ser usada no seu estado natural ou após tratamento, perseguindo sempre objectivos de qualidade que assegurem que não ponha em risco a saúde humana, seja agradável ao paladar e à vista do consumidor e não cause danos ou

destruição no sistema de abastecimento.

O Decreto-Lei 236/98, através do Anexo I, estabelece limites às concentrações de metais pesados em águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano, que são apresentados na Tabela 2.13.

Tabela 2.13 Qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano - valores limite para alguns metais pesados.

Parâmetro	A1		A2		A3	
	VMR	VMA	VMR	VMA	VMR	VMA
Cádmio (mg l^{-1})	0,001	0,005	0,001	0,005	0,001	0,005
Chumbo (mg l^{-1})	-	0,05	-	0,05	-	0,05
Crómio (mg l^{-1})	-	0,05	-	0,05	-	0,05
Zinco (mg l^{-1})	0,5	3,0	1,0	5,0	1,0	5,0

VMR - Valor Máximo Recomendável; VMA - Valor Máximo Admissível

As siglas A1, A2 e A3 representam diferentes classes de águas superficiais a que está associado um determinado tipo de tratamento:

Classe A1: tratamento físico (filtração rápida) e desinfecção.

Classe A2: tratamento físico e químico (pré-oxidação, coagulação química, decantação e filtração rápida) e desinfecção.

Classe A3: tratamento físico, químico e de afinação (adsorção em carvão activado) e desinfecção.

Quanto à qualidade da água para consumo humano, o Anexo VI do Decreto-Lei 236/98 impõe valores muito baixos para o teor máximo de metais pesados, como mostra a Tabela 2.14.

Tabela 2.14 Qualidade da água para consumo humano – valores limite de concentração de metais pesados.

Parâmetro	VMR	VMA
Cádmio ($\mu g\ l^{-1}$)	-	5
Chumbo ($\mu g\ l^{-1}$)	-	50
Crómio ($\mu g\ l^{-1}$)	-	50
Zinco ($\mu g\ l^{-1}$)	0,1[a]; 5,0[b]	-

a - valor a ser cumprido à saída das estações de tratamento.
b - valor a ser cumprido após 12 horas de permanência na rede de distribuição e no ponto em que é posta à disposição do consumidor.

As concentrações limite em metais pesados em águas superficiais para fins piscícolas e destinadas a rega são apresentadas na Tabela 2.15. A imposição de limites à concentração de metais pesados visa, por um lado, a protecção da fauna e da flora e, por outro, a salvaguarda do próprio homem que, como último elemento da cadeia alimentar, acaba por sofrer as consequências de todos os seus actos menos reflectidos e sensatos.

Tabela 2.15 Qualidade das águas doces superficiais para fins piscícolas e das águas destinadas a rega - valores limite de concentração de metais pesados.

Parâmetro	Águas para fins piscícolas		Águas destinadas a rega	
	VMR	VMA	VMR	VMA
Cádmio ($mg\ l^{-1}$)	-	-	0,01	0,05
Chumbo ($mg\ l^{-1}$)	-	-	5,0	20
Crómio ($mg\ l^{-1}$)	-	-	0,10	20
Zinco ($mg\ l^{-1}$)	-	0,3[a]; 1,0[b]	2,0	10

a - salmonídeos; b - ciprinídeos.

Capítulo 3

3. Musgos Aquáticos: Biomonitores da Contaminação por Metais Pesados

3.1 Introdução

Acontecimentos naturais e influências antropogénicas podem afectar o ambiente aquático de variadas formas: podem ser adicionadas à água substâncias sintéticas, o regime hidrológico pode ser alterado ou a natureza física ou química da água pode ser modificada. Muitos organismos que fazem parte de ecossistemas aquáticos são sensíveis a qualquer alteração no seu ambiente, quer natural (tal como aumento da turvação durante inundações) ou não-natural (tal como a contaminação química ou diminuição do oxigénio dissolvido resultante da descarga de esgotos domésticos). Diferentes organismos respondem de diferentes maneiras. A resposta mais extrema pode incluir a morte ou migração para outro habitat. Respostas menos óbvias incluem uma redução da capacidade reprodutiva e a inibição de determinados sistemas enzimáticos envolvidos no metabolismo. Uma vez identificada a resposta de um organismo aquático particular a uma qualquer mudança ocorrida, este pode ser usado para determinar a qualidade da água no que respeita à sua aptidão para a vida aquática.

Organismos estudados *in situ* podem mostrar os efeitos integrados de todos os impactos no

ecossistema aquático, e podem ser usados para comparar alterações na qualidade da água, de local para local, ou durante um período de tempo. Alternativamente, os organismos podem ser estudados em laboratório (ou ocasionalmente no campo) usando sistemas e métodos padronizados, conjuntamente com amostras de água retiradas do efluente. Estes testes, muitas vezes conhecidos como bio-testes, podem ser usados para obter informação sobre a intensidade de efeitos adversos resultantes de alterações antropogénicas específicas, ou para ajudar na avaliação do impacte ambiental potencial de substâncias ou efluentes despejados em águas superficiais ou subterrâneas. Podem ser usados muitos tipos de análises biológicas, isoladas ou como parte integrante de um sistema de avaliação em que os respectivos resultados são considerados em conjunto com dados de análises químicas e estudo dos sedimentos. Uma apreciação global das mudanças naturais e das influências antropogénicas numa massa de água só pode ser alcançada por meio de uma combinação de métodos ecológicos e bio-testes. Algumas vezes estes estudos necessitam de ser levados a cabo ao longo de um período de muitos anos, de modo a determinar a variação normal nas variáveis biológicas bem como quaisquer mudanças (naturais ou não) que tenham ocorrido ou estejam ocorrendo. Um exemplo de um programa contínuo de avaliação biológica usando uma variedade de métodos foi o levado a cabo no Lago Baikal na Rússia (Kozhova e Beim, 1993).

3.2 Organismos como indicadores/monitores da qualidade ambiental

O recurso a organismos para monitorizar contaminantes no ambiente foi explorado inicialmente por Folsom *et al.* ao investigar a contaminação por radionucleídos em águas californianas usando vários organismos encontrados na costa da Califórnia (Folsom *et al.*, 1963; Folsom e Young, 1965). Estas investigações fizeram despertar o interesse pela possibilidade de utilizar outros organismos como indicadores/monitores de poluição. Desde então, muitos organismos têm sido identificados como indicadores/monitores adequados de poluentes orgânicos e inorgânicos. Incluem organismos vegetais, tais como grão de trigo como monitor da contaminação por cádmio (Kjellstrom *et al.*, 1975), musgos como monitores de chumbo (Ruhling e Tyler, 1968; Roberts, 1975), rabanetes como biomonitores dos níveis de ozono na atmosfera (Jones *et al.*, 1991) e determinadas coníferas como indicadores de

poluição por cádmio, zinco e chumbo (Suzuki, 1975). Foram usados pássaros como indicadores dos níveis de mercúrio atmosférico (Fimreite *et al.*, 1970; Henrikson e Karppanen, 1975), peixes, como indicadores da contaminação da água por cobre (Adams *et al.*, 1990; Weeks *et al.*, 1990; Benedeczky *et al.*, 1991; Nemcsok *et al.*, 1991), pequenos mamíferos, como esquilos, da poluição por chumbo (Getz *et al.*, 1977), e ratos e ratazanas, de contaminação por mercúrio (Bull *et al.*, 1977; Roberts e Johnson, 1978). Foram também usados grandes vertebrados, como lontras, como indicadores da poluição da água na Irlanda (Lunnon e Reynolds, 1991) e, ainda, animais domésticos, como ovelhas, foram usados como indicadores de contaminação por chumbo, cádmio e mercúrio (Ward *et al.*, 1978; Knoppler *et al.*, 1979) enquanto porcos serviram como indicadores de níveis de cádmio (Munshower, 1977).

Invertebrados, como minhocas (Davis e French, 1969; Gish, 1970), centopeias (Williamson e Evans, 1972), formigas (Price *et al.*, 1974), aranhas (Breymeyer e Odum, 1972; Skinner *et al.*, 1978), mexilhões (Salanki *et al.*, 1991; Sheenan *et al.*, 1991), lapas (Powell e White, 1990; Rainbow e Smith, 1992), e caranguejos (Nimmo *et al.*, 1971; O'Hara, 1973b; Weis, 1978; Burns e Teal, 1979; Burger *et al.*, 1991), têm sido utilizados como bioindicadores para estudar uma gama alargada de poluentes, desde resíduos de insecticidas organoclorados a vários metais-traço.

3.3 Indicadores biológicos/biomonitores e biomonitorização de ecossistemas aquáticos

3.3.1 Bioindicadores e biomonitores

Depois de variadíssimos e cuidadosos estudos, cientistas ligados às questões ambientais têm concluído que a presença, condição e número de tipos de peixes, insectos, algas e plantas aquáticas podem fornecer informação exacta acerca do 'estado da saúde' de rios, lagos, pântanos ou estuários. Estes tipos de animais e plantas são chamados indicadores biológicos ou biomonitores.

Os termos 'bioindicador' e 'biomonitor' são muitas vezes incorrectamente usados como sinónimos, se bem que sejam distintos. Bioindicadores são organismos que, pela sua ausência ou presença, podem indicar a presença ou ausência de um poluente ou elemento particular. Um biomonitor difere de um bioindicador em dois aspectos principais: primeiramente, é um organismo que acumula metais pesados ou outros poluentes tóxicos nos seus tecidos e pode, portanto, ser analisado como uma medida da bio-disponibilidade dos metais no seu habitat. Em segundo lugar, os biomonitores são organismos capazes de proporcionar e de ser sujeitos a uma vigilância regular, durante períodos que podem variar de um a dois anos (Martin e Coughtrey, 1982).

Um biomonitor pode reflectir atributos biológicos, químicos ou físicos de uma condição ecológica. As utilizações primeiras de um biomonitor são na caracterização do estado actual e no acompanhamento ou prevenção de uma alteração significativa.

A monitorização biológica ou biomonitorização consiste no uso de respostas biológicas para avaliar mudanças no ambiente, geralmente devidas a causas antropogénicas. Os programas de monitorização podem ser qualitativos, semi-quantitativos ou quantitativos. A biomonitorização é um precioso instrumento de avaliação que tem merecido uma utilização crescente em programas de todos os tipos de monitorização da qualidade da água. Existem dois tipos de biomonitorização. Um tipo de biomonitorização diz respeito à vigilância antes e depois de um projecto estar completo ou antes e depois de uma substância tóxica entrar num curso de água. O outro refere-se a um programa que assegure o cumprimento de regulamentos ou linhas de orientação de modo a assegurar que a qualidade de uma determinada água é mantida.

3.3.2 Monitorização de ecossistemas aquáticos

A monitorização dos ecossistemas aquáticos pode ser efectuada por um ou mais de três métodos básicos: análise da água, análise dos sedimentos e análise de organismos que aí habitam. A combinação destes métodos proporciona muitas vantagens relativamente a qualquer dos métodos usado isoladamente.

Uma das vantagens da análise dos sedimentos sobre a análise da água é a possibilidade de determinar a localização aproximada da fonte de poluição, com concentrações normalmente decrescentes com o afastamento da fonte. Os poluentes são retidos nos sedimentos e provavelmente acumulados ao longo do tempo, enquanto os níveis dos poluentes numa coluna de água podem registar flutuações devido aos movimentos das marés e das correntes (Knauer, 1976).

Como já referido, com o decurso dos anos descobriu-se que muitos organismos (plantas e animais) têm capacidade para acumular determinados contaminantes nos tecidos do seu corpo, o que usualmente se designa por bioacumulação. Alguns organismos podem fazer isso durante toda a sua vida sem que sejam detectados efeitos adversos nas suas funções fisiológicas normais. Essas espécies, possivelmente, possuem mecanismos de desintoxicamento que levam ao aprisionamento do contaminante em certos locais do corpo, tornando-o inofensivo. Outros organismos acumulam os contaminantes durante um determinado período de tempo e somente sofrem efeitos adversos quando são atingidos níveis críticos nos seus tecidos ou, então, uma mudança no seu padrão metabólico elimina os contaminantes do seu corpo.

A análise dos organismos é também mais vantajosa que a análise da água por numerosas razões. As amostras de água são facilmente contaminadas, por ex., por sedimentos durante o processo de amostragem ou durante o transporte, donde resultam resultados incorrectos. Os espécimes animais são menos facilmente contaminados porque os poluentes estão contidos no interior do organismo. Qualquer sujidade ou resíduo que possa estar preso ao corpo ou na superfície exterior do organismo pode ser removida por lavagem antes de se realizar a análise, eliminando ou reduzindo, portanto, ao máximo a possibilidade de contaminação.

A probabilidade de detecção dos poluentes bioacumulados pelos organismos é mais elevada, por oposição às baixas concentrações na água, as quais podem variar diariamente e sazonalmente (Phillips e Rainbow, 1993). Os organismos são capazes de concentrar muitas substâncias até vários milhares de vezes a sua concentração na água (Wilson e Elkaim, 1991). Por análise dos sedimentos e organismos, é por vezes possível avaliar há quanto tempo o poluente esteve presente num dado local, porque a acumulação depende da disponibilidade e

do período de tempo que os organismos estiveram expostos ao poluente (Wilson e Elkaim, 1991).

Do exposto, pode afirmar-se que a bioconcentração de metais e outros elementos tóxicos por espécies aquáticas é de considerável significado na monitorização da qualidade da água (Rai *et al.*, 1981; Whitton, 1984; Burton, 1986). Além disso, as espécies com boa capacidade de acumulação de metais têm sido também usadas no tratamento de águas residuais (Brix e Schierup, 1989; Rai *et al.*, 1995a)

3.3.2.1 Critérios para selecção de um biomonitor

Um organismo aquático deve satisfazer um conjunto de critérios antes de ser usado directamente para monitorizar contaminantes. A mais simples e importante premissa subjacente ao uso de biomonitores é que o conteúdo do poluente nos seus tecidos reflicta o nível médio do contaminante no espaço e no tempo do ecossistema em análise (Phillips, 1977a). Os critérios básicos para a selecção preliminar de um organismo como biomonitor têm sido descritos por vários autores (Butler *et al.*, 1972; Wiegolaski, 1975; Pollitt, 1976; Bryan *et al.*, 1980; Phillips, 1980; Ireland, 1991; Phillips e Rainbow, 1993) e são apresentados em seguida. Assim, o organismo seleccionado deverá:

a) Ser capaz de acumular o poluente pretendido nas concentrações presentes no ambiente, sem que ocorram efeitos tóxicos letais.

b) Preferencialmente, bioacumular o contaminante até concentrações suficientemente elevadas para permitir uma análise directa dos tecidos.

c) Ser relativamente sedentário de forma a ser representativo da área em estudo.

d) Ocorrer em abundância, ser relativamente fácil a sua colheita e identificação, e sobreviver por tempo suficiente no laboratório, de modo a possibilitar a realização de estudos de acumulação.

e) Estar disponível ao longo de todo o ano, proporcionando uma monitorização durante períodos alargados, e existir em quantidade e com uma distribuição que torne a

amostragem fiável.

f) Responder a variações de concentração dos poluentes.

g) Exibir uma correlação simples entre a concentração média do poluente no meio aquático e a concentração do poluente na totalidade ou parte do organismo (planta ou animal).

h) Garantir que todos os organismos da espécie seleccionada deverão exibir a mesma correlação entre o seu conteúdo em poluente e a concentração média de poluente no meio aquático circundante, para todos os locais estudados, sob todas as condições.

Adicionalmente a estes requisitos básicos, a selecção preliminar de um biomonitor deve tomar em conta as diferenças na resposta de espécies distintas a percursos particulares da acumulação de contaminantes. Portanto, diferentes espécies acumulam porções diferentes da carga poluente total de um ecossistema. Alguns metais-traço que existem principalmente em solução podem ser monitorizados correctamente por organismos como algas e musgos, pois estes respondem principalmente a metais em solução. Pelo contrário, a monitorização de organoclorados, que surgem normalmente adsorvidos a partículas, será realizada adequadamente por organismos que ingerem grandes quantidades de água para se alimentarem e, por consequência, quantidades consideráveis de matéria particulada.

Outro critério adicional neste processo de selecção é a capacidade de uma dada espécie responder a um poluente que se encontra predominantemente numa dada fase em solução, ou agregado às partículas. Trata-se pois da maior relevância determinar a cinética de acumulação do poluente no organismo candidato a monitor. As taxas de acumulação e de eliminação de um poluente por um organismo determinam, em grande medida, o grau de integração no tempo dos níveis de poluição ambiente exibidos por esse organismo (Philips, 1980).

Plantas e animais têm-se mostrado adequados em muitos estudos de poluição por metais, químicos orgânicos e radioisótopos (Philips, 1980; Burton, 1986; Whitton, 1988; Samiullah, 1990). Os peixes são largamente usados pela sua posição de topo na cadeia alimentar (assim podem acumular concentrações elevadas por via da sua alimentação). Como os peixes são usados pelo homem como fonte de alimento, os resultados são directamente relevantes para a

saúde humana. Com algumas plantas aquáticas, particularmente musgos, têm-se obtido boas correlações entre a concentração de alguns metais nos seus tecidos e as concentrações no meio aquático envolvente.

No caso dos animais, os contaminantes podem ser ingeridos juntamente com a alimentação, como é o caso dos organismos que se alimentam por filtragem da água, que têm uma capacidade limitada para seleccionar o material particulado. Como muitos contaminantes estão ligados a pequenas partículas, estes organismos são particularmente vulneráveis a esta fonte de poluição. Outros contaminantes podem ser absorvidos passivamente através da superfície corporal, como acontece com o fluxo contínuo de água através das guelras dos peixes. Quando um organismo que acumulou um contaminante é ingerido por outro, este acumula por sua vez o contaminante existente nos tecidos da fonte de alimentação, processo conhecido como transferência do contaminante na cadeia alimentar. Os organismos no topo da cadeia alimentar podem, desta forma, acumular contaminantes até concentrações muito elevadas relativamente às que ocorrem na água ou na matéria particulada, o que usualmente toma a designação de bioampliação.

Se a correlação entre a concentração de um contaminante nos tecidos de uma dada espécie e a concentração na água e/ou material particulado é boa, a espécie pode ser usada directamente na monitorização da qualidade da água. Quando ocorre bioampliação, o organismo oferece a vantagem adicional de ser mais fácil a detecção do contaminante e, por conseguinte, a necessidade de meios de análise menos sofisticados e menos dispendiosos. Alternativamente, os tecidos biológicos podem ser juntos permitindo uma maior concentração total em medições efectuadas por técnicas menos sensíveis. Actualmente há algumas espécies dispersas por grande parte do planeta que são conhecidas por permitirem a avaliação da qualidade da água de forma satisfatória, embora muitas espécies sejam usadas a nível local (ou possivelmente nacional, em países pequenos).

Para que a utilização de organismos monitores seja levada a cabo com sucesso em estudos de campo, torna-se indispensável o conhecimento da sua capacidade de acumulação dos poluentes e respectiva cinética, única forma para uma correcta interpretação dos resultados obtidos. O modo de adquirir estes conhecimentos básicos é pela execução de experiências

laboratoriais, em que as condições de exposição podem ser monitorizadas adequadamente (Rainbow *et al.*, 1990).

3.3.2.2 Musgos aquáticos como monitores biológicos

É evidente a dificuldade em avaliar o impacte que os metais pesados podem ter num ecossistema aquático, por três razões fundamentais (Suter, 1993). (i) muitos dos organismos aquáticos têm mobilidade, pelo que são sujeitos a exposições variáveis; (ii) os metais existentes num dado local contaminado podem apresentar-se sob diferentes formas químicas; (iii) dado que se trata de um tipo de poluição que normalmente se apresenta bastante diluída no meio, as concentrações de metal (concentrações-traço) são bastante difíceis de detectar.

Uma alternativa à monitorização através da análise de amostras de água é o recurso as uso de monitores biológicos. As briófitas aquáticas, particularmente os musgos aquáticos, têm sido frequentemente utilizadas com sucesso como biomonitores da contaminação de águas superficiais (rios e lagos) por metais pesados (Whitehead e Brooks, 1969; Ray e White, 1976; Empain, 1976a, 1977, 1978, 1988; Leland *et al.*, 1979; Burton e Peterson, 1979; Waudtner, 1981; Say *et al.*, 1981; Wher, 1983; Say e Whitton, 1983; Wher e Whitton, 1983; Wehr *et al.*, 1983; Mouvet, 1980, 1984, 1985; Jones *et al.*, 1985; Mouvet *et al.*, 1986, 1993; André e Lascombe, 1987; Kelly *et al.*, 1987; Gonçalves *et al.*, 1992, 1994, 1997; Siebert *et al.*, 1996; Campos, 2000; Martins *et al.*, 2001, 2002).

De acordo com as características requeridas por um biomonitor ideal, os musgos aquáticos surgem como um organismo adequado para a detecção de traços de metais na água. O recurso a musgos aquáticos com a finalidade de detectar possíveis contaminações por metais pesados deve-se essencialmente às suas propriedades morfológicas e fisiológicas (Mouvet, 1984). Tal como as plantas vasculares, as briófitas aquáticas, ao não possuírem raízes fazem com que todas as trocas com o meio ambiente ocorram exclusivamente através das suas folhas. Todos os nutrientes e poluentes capturados por elas provêm da água que as rodeia. Esta utilização intensiva deve-se ainda à sua enorme distribuição geográfica, pois aparece na generalidade dos países europeus (Whitton *et al.*, 1981).

Diversos estudos referem que os musgos aquáticos têm uma elevada capacidade para

assimilar nutrientes, compostos orgânicos tóxicos e metais pesados, produzindo no seu interior uma concentração várias vezes superior à existente no meio circundante (Rühling e Tyler, 1970; Maclean e Jones, 1975; Burton e Peterson, 1979; Wehr e Whitton, 1983; Reddy e De Busk, 1985). Esta característica advém da sua capacidade de acumulação, que permite, durante longos períodos de tempo, uma integração de eventuais flutuações da concentração de metal presente na água (Whitehead e Brooks, 1969).

Das vantagens de utilização de musgos aquáticos podemos destacar as seguintes (Bengtsson e Lithner, 1981):

a) Possibilidade de serem transplantados;

b) Grande tolerância a elevados níveis de poluição;

c) Recolha e análise bastante simples.

Adicionalmente, os musgos fornecem uma indicação da fracção solúvel de metal no ambiente, que é a que provavelmente afecta os principais compartimentos dos ecossistemas aquáticos (Gonçalves *et al.*, 1992).

A utilização de briófitas aquáticas como monitor de contaminação por metais pesados é referenciada inicialmente por Whitehead e Brooks (1969), em estudos de prospecção de minérios de urânio numa região dos Estados Unidos da América, em que a concentração do metal na água apresentava valores abaixo do limite de detecção dos métodos analíticos.

Os grandes impulsionadores e responsáveis pelo desenvolvimento da avaliação da poluição metálica por briófitas aquáticas foram Empain (Empain, 1974, 1976a, 1976b, 1977, 1978) e mais tarde Mouvet (Mouvet, 1980, 1984, 1985), ao aplicarem esta metodologia para avaliar o estado de contaminação por metais pesados de vários rios Belgas e Franceses. Os estudos de Empain vêm na linha do que vinha a ser feito por Kirchmann e Lambinon (1973), no caso de elementos radioactivos.

Refira-se, pois, o acentuado recurso aos musgos aquáticos para a monitorização de poluição radioactiva da água à saída das centrais nucleares (Kirchmann e Lambinon, 1973; Lambinon *et al.*, 1976; Baudin *et al.*, 1991). Num programa de vigilância de efluentes radioactivos na

Bélgica, Descy *et al.* (1982) referem a utilização de briófitas no estudo de impacte ambiental da Central Nuclear de Tihange I. Têm sido usadas para monitorizar o impacto das poeiras radioactivas libertadas do acidente no reactor em Chernobyl, no ecossistema aquático (Van Gelder *et al.*, 1988; Papastefanou *et al.*, 1989). Diversos trabalhos de campo realizados ao longo dos anos têm demonstrado que os musgos são melhores indicadores da contaminação radioactiva que os sedimentos, outras plantas imersas ou peixes (Baudin *et al.*, 1991).

Um outro aspecto importante está relacionado com as correlações que é possível estabelecer entre a resposta de certas espécies ou comunidades de briófitas e as características físico-químicas e/ou alterações do ecossistema aquático em que se encontram (Gonçalves, 1987).

O uso de organismos para detectar poluição química tem tido uma importante aplicação no caso da poluição metálica em ambientes marinhos e estuários (Phillips, 1977a; Goldberg *et al.*, 1978; Bayne, 1989).

De um modo particular, as briófitas aquáticas satisfazem os requisitos básicos de um bom monitor biológico (Phillips, 1980), constituindo simultaneamente um método pouco dispendioso de monitorizar a contaminação da água (Glime e Keen, 1984).

De forma a obter uma correcta e efectiva interpretação dos resultados da biomonitorização, têm sido realizados diversos estudos para estabelecer cinéticas para a acumulação e a libertação de metais pesados, quer em laboratório (Poulsen *et al.*, 1982; Wehr, 1983; Elliott *et al.*, 1985; Vray *et al.*, 1992; Mersch *et al.*, 1993; Claveri *et al.*, 1994; Gonçalves *et al.*, 1998), quer no meio natural, utilizando briófitas autóctones e/ou transplantes (Mouvet, 1984; Pensel, 1984; Kelly *et al.*, 1987; Sérgio *et al.*, 1992; Mersch e Johansson, 1993; Mersch e Kass, 1994).

Os estudos cinéticos normalmente incidem sobre iões livres de metais pesados na água, por esta ser considerada a principal fonte de acumulação. Todavia têm de ser consideradas, também outras fontes, tais como metais pesados complexados (Carvalho *et al.*, 1999; Wang e Guo, 2000), e os fenómenos de bioampliação (Chen *et al.*, 2000) ou acumulação pelos sedimentos (Eimers *et al.*, 2001). Infelizmente, uma situação experimental integrando todos os factores envolvidos na homeostase catiónica bem como as condições verificadas no campo

apresenta-se bastante complexa para ser praticável. Consequentemente, alguns autores argumentam que a verificação com sucesso dos modelos requer a comparação das previsões do modelo não somente com conjuntos de dados experimentais independentes mas também com resultados de estudos de campo (Chapman, 1995; Marinussen *et al.*, 1997; Janssen *et al.*, 2000). Em qualquer caso, os modelos devem ser verificados no campo, para mostrar o seu potencial em previsões fidedignas, sob condições anormais no meio aquático, depois de terem sido utilizados em programas de biomonitorização de rotina.

A cinética de acumulação de iões de metais pesados depende de factores intrínsecos à própria planta e de vários factores ecológicos, como temperatura, luz, foto-período, concentração do metal, presença de outros compostos e características fisíco-químicas da água. A acumulação é rápida durante as primeiras horas de exposição e tende lentamente para um estado de equilíbrio depois de um período de tempo variando de poucas horas a alguns dias, consoante as condições experimentais.

Mersch *et al.* (1993) estudaram em laboratório a acumulação e depuração de cobre e cádmio usando o musgo aquático *Rhynchostegium riparioides*. Os musgos foram expostos a soluções de Cu (4,5, 9, 21 e 50 $\mu g\ l^{-1}$) e de Cd (0,3, 6, 15 e 44 $\mu g\ l^{-1}$) durante um período de 27 dias, a que se seguiram 14 dias de contacto com uma solução isenta de metal. Estas concentrações abrangem uma gama alargada de situações verificadas em cursos de água doce, que vão desde levemente até muito poluídos. Para ambos os metais a acumulação foi rápida e atingiu-se um patamar ao fim de 6 dias, no caso do Cd, e de 18 dias, para o Cu. Um pequeno aumento na concentração de metal na água provocou um acréscimo considerável na acumulação, no caso do Cu. Após 72 h de exposição os musgos tinham acumulado 33% (Cu) e 78% (Cd) do valor de equilíbrio.

Muito do metal acumulado pelos musgos pode ser explicado pela abundância nas folhas de grupos carregados negativamente tais como hidróxido, aminas, amidas, ácidos urónicos, glucorónicos e outros ácidos carboxílicos (Knight *et al.*, 1961; Clymo, 1963). A quantidade removida de um elemento depende da sua concentração no meio envolvente, da sua afinidade para os sítios de ligação, do número total de locais de permuta disponíveis (Brown e Well, 1990), da concentração residual inicial presente no musgo e do pH do meio (Gailey e Llyod,

1986).

Estudos de libertação de metal pelos musgos quando expostos a água isenta de metal mostram que a cinética de descontaminação é lenta comparativamente à de acumulação e que a concentração de metal residual nunca recupera o valor inicial (Mersch *et al.*, 1993; Gonçalves e Boaventura, 1998). Mersch *et al.* (1993) observaram uma perda muita rápida de metal durante os primeiros 6 dias da fase de depuração, seguindo-se um abaixamento lento entre os dias 6 e 14. Comparando as quantidades de Cu e Cd acumuladas no fim do período de contaminação, os resultados mostram que até ao fim da fase de descontaminação os musgos só perderam 50 % do Cu e 88% do Cd, isto é, não conseguiram recuperar o estado inicial. Devido a esta histerese, os musgos retêm marcadas evidências de contaminação por metais vários dias após uma descarga poluente, muito depois de uma análise de água poder fornecer qualquer informação sobre esse episódio de contaminação.

Tal como havia sido anteriormente apontado por vários autores (Breuer e Melzer, 1990a, 1990b; Wieder, 1990; Vray *et al.*, 1992), também para Mersch *et al.* (1993), as cinéticas de acumulação e de descontaminação observadas podem ser explicadas pela ocorrência de processos de permuta iónica na superfície das folhas dos musgos, o que se traduz numa rápida restauração do equilíbrio sempre que há variações da concentração de metal no meio. Estudos anteriores haviam já mostrado a saturação de materiais biológicos ao fim de períodos de 2 dias e um decréscimo da libertação de metal decorridas algumas horas da fase de depuração (Pickering e Puia, 1969; Empain, 1977; Wehr *et al.*, 1987).

No seu trabalho sobre a acumulação de cádmio e cobre pelo musgo *Rhynchostegium riparioides*, Mersch *et al.* (1993) constataram a existência de uma relação linear entre a quantidade de Cd^{2+} e Cu^{2+} acumulada pelo musgo e a concentração média de metal na água e o tempo de exposição. Conclusões idênticas haviam sido obtidas em experiências de acumulação de Zn^{2+} por musgos aquáticos (Empain, 1977; Wehr *et al.*, 1987). As correlações altamente significativas entre as concentrações de metal nos musgos e na água no fim das fases de acumulação e de descontaminação sugerem que os musgos possam ser considerados como biomonitores adequados de ecossistemas de água doce contaminados por cádmio e cobre.

A acumulação de metais por briófitas aquáticas tem sido objecto de estudo por parte de diversos autores (Pickering e Puia, 1969; Brown e Beckett, 1985), visando aperfeiçoar o conhecimento dos mecanismos de acumulação e/ou libertação.

Experiências realizadas num sistema simplificado, em que é possível fazer variar isoladamente um só parâmetro ou um conjunto pré-definido de parâmetros, permitem um conhecimento mais detalhado da sua influência e chegar mais facilmente ao estabelecimento dos modelos cinéticos. Resultados de experiências em sistemas *batch* sugerem que dois (Foulquier *et al.*, 1976) ou três estágios (Pickering e Puia, 1969) poderão ser identificados durante a acumulação de metal pelas células da planta. O primeiro estágio, muito curto, é dominado por processos de permuta e adsorção. Uma grande quantidade de metal é acumulada no espaço livre da membrana da célula, não havendo influência da temperatura e luminosidade. No estágio intermédio, mais lento que o primeiro (aproximadamente 90 minutos), ocorre difusão do metal através da camada exterior do protoplasto, que aparece com uma função de barreira. Sendo afectado de um modo insignificante pelos factores atrás citados, a acumulação por adsorção dá-se no protoplasto e células dos organelos. Um terceiro estágio com duração de vários dias, que depende de factores que afectam o metabolismo da planta como a temperatura e a luz (intensidade e período de duração), corresponde a uma acumulação activa do metal no interior dos vacúolos das células.

De salientar que, dada a maior quantidade de metal acumulada pelos musgos ser devida a processos passivos (permuta iónica, adsorção), os musgos mortos adsorvem mais metal que os vivos nas primeiras horas. A diferença vai encurtando com o aproximar do equilíbrio (Pickering e Puia, 1969).

Os resultados laboratoriais obtidos em estudos de contaminação/descontaminação permitem o conhecimento de algumas características de cada organismo, que têm uma relação directa com o trabalho de biomonitorização a realizar no campo. Assim, as briófitas surgem bem situadas para a avaliação de descargas poluentes acidentais, já que têm uma capacidade de acumulação rápida ao passo que é lenta a eliminação do metal acumulado durante a depuração subsequente.

3.3.2.3 Outros organismos biomonitores

Os invertebrados são frequentemente usados em estudos de monitorização biológica (Rosenberg e Resh, 1993). Mudanças genéticas, morfológicas, bioquímicas e fisiológicas em certos organismos têm sido relacionadas com pressões ambientais particulares, podendo, assim ser utilizados como indicadores.

Os invertebrados aquáticos estão expostos aos metais quer por via da fase dissolvida quer da fase particulada. Os metais dissolvidos na água podem ser acumulados por adsorção directa através da superfície corporal. Metais na forma particulada podem ser acumulados pelos animais através da ingestão e digestão dos alimentos. Dado o seu papel central na cadeia alimentar e por se tratar de componentes importantes de ecossistemas marinhos, estuarianos e de água doce, os crustáceos têm-se tornado interessantes candidatos em estudos de biomonitorização e no desenvolvimento de sistemas bioindicadores. O potencial dos crustáceos como biomonitores de diversos metais traço tem sido demonstrado em variadas experiências tóxico-cinéticas (Rainbow, 1995b; Zauke *et al.*, 1996; Ritterhoff e Zauke, 1997; Wang e Fisher, 1998; Clason e Zauke, 2000; Duquesne *et al.*, 2000; Fisher *et al.*, 2000; Kahle e Zauke, 2002a; Kahle e Zauke, 2002b; Kahle e Zauke, 2002c).

Kahle e Zauke (2002b, 2003a) avaliaram a conveniência do uso de crustáceos *Calanoides acutus* e *Orchomene plebs* como biomonitores de concentrações traço de vários metais (Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} e Zn^{2+}) no Antárctico. Para diferenciar entre contributos naturais e antropogénicos para a concentração total de metal, que é o principal objectivo da biomonitorização, foram determinadas as concentrações naturais de metal nos crustáceos e suas flutuações, na sequência do que têm vindo a ser feito noutros estudos (Amyot *et al.*, 1994; Oleary e Breen, 1998; Fialkowski *et al.*, 2000). Analisaram, ainda, em que medida modelos tóxico-cinéticos podem ser usados como instrumentos de previsão para avaliar a acumulação dos metais e consequentemente a qualidade ambiental.

O conceito de estudos tóxico-cinéticos foi desenvolvido para xenobióticos em peixes, mas tem sido estendido com sucesso a metais em vários invertebrados aquáticos. Os potenciais biomonitores devem evidenciar uma estratégia de acumulação para o elemento considerado e factores de bioconcentração (BCF) reprodutíveis para permitir uma comparação entre as

concentrações no meio aquático e nos organismos, em termos dos elementos biodisponíveis (Zauke *et al.*, 1995; Zauke *et al.*, 1996; Janssen *et al.*, 2000).

Um outro invertebrado, minhocas segmentadas marinhas, foi apresentado por Bernds *et al.* (1998) como um candidato interessante para a biomonitorização de metais traço. Foram realizadas experiências tóxico-cinéticas com os elementos Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) e aplicado aos dados experimentais um modelo cinético baseado em dois compartimentos. Os resultados experimentais e a verificação do modelo sugerem que as minhocas marinhas testadas podem ser encaradas como um biomonitor adequado para os iões metálicos considerados, pelo menos para níveis de exposição abaixo de 80 μg Pb(II) l^{-1}, 10 μg Cd(II) l^{-1}, 250 μg Cu(II) l^{-1} e 500 μg Zn(II) l^{-1}.

Também várias espécies de bivalves, camarões (Ismail et al., 1995; Che e Cheung, 1998), lagostas (Páez-Osuna *et al.*, 1995), o molusco asiático *Corbicula fluminea* (Abaychi e Mustafa, 1988; Doherty, 1990), lapas (Rainbow, 1985, 1992; Rainbow e Smith, 1992), caranguejos (Rainbow, 1985; Che e Cheung, 1998), ostras (Phillips, 1979; Phillips *et al.*, 1982; Lauenstein *et al.*, 1990; Beliaeff *et al.*, 1998) e o mexilhão *Dreissena polymorpha* (Karbe *et al.*, 1975; Léglize e Crochard, 1987; Mersch et al., 1992) surgem como organismos usados na biomonitorização de cursos de água com problemas de contaminação por metais pesados.

Mexilhões do género *Mytilus* são biomonitores populares e têm sido usados frequentemente em programas de observação em rios na França e Estados Unidos da América (Lauenstein *et al.*, 1990; Beliaeff *et al.*, 1998; Cantillo, 1998). Concentrações traço de metais têm sido igualmente medidas em mexilhões nas costas bálticas da Suécia (Phillips, 1977b, 1978; Broman *et al.*, 1991), Alemanha (Karbe *et al.*, 1977; Theede *et al.*, 1979) e Dinamarca (Phillips, 1977b, 1978). As lapas têm vindo a conquistar espaço como biomonitores, com destaque para a região Indo-Pacífico (Rainbow, 1987, 1995a; Phillips e Rainbow, 1988, 1993; Rainbow e Phillipps, 1993).

Rainbow *et al.* (2000) efectuaram a biomonitorização de metais traço no Golfo de Gdansk (Polónia), usando como organismos monitores mexilhões e lapas. Estes biomonitores têm um papel importante a desempenhar na avaliação da disponibilidade dos metais tóxicos existentes

na área do golfo, complementando as medições feitas directamente na água. Dado tratar-se de um ecossistema bastante poluído e sensível, tem sido alvo de diversos estudos relativos à contaminação por metais. Para o efeito, têm sido utilizados vários elementos do biota na sua monitorização, incluindo berbigão (Szefer e Szefer, 1985; Szefer e Wolowicz, 1993), algas castanhas (Szefer e Szefer, 1991), algas verdes (Szefer e Skwarzec, 1988), sargaço (Szefer e Szefer, 1991) e mexilhões (Szefer e Szefer, 1985, 1991), mas nunca um programa de biomonitorização tão extensivo tinha sido concebido e levado por diante para avaliar a contaminação metálica deste ecossistema. A análise dos resultados da biomonitorização mostrou diferenças geográficas e temporais significativas na bio-disponibilidade dos metais para os mexilhões e lapas, como mostraram as concentrações de metais acumulados.

Mersch *et al.* (1993) realizaram experiências laboratoriais de modo a elucidar a cinética de acumulação/libertação de metais pesados (Cd, Cu) pelo mexilhão de água doce *Dreissena polymorpha*, tendo simultaneamente usado musgos aquáticos. Para ambos os organismos foram obtidas excelentes correlações entre as concentrações de metal nos seus tecidos e na água, o que os posiciona como biomonitores apropriados. Em ambas as fases (acumulação e depuração) os mexilhões tiveram um comportamento muito mais lento que os musgos. Ao fim de 4 semanas de exposição não foi atingido o estado de equilíbrio, nem para o Cu (metal essencial) nem para o Cd (metal não-essencial). Como a cinética de eliminação do metal é muito lenta, a poluição permanece detectável por períodos de tempo mais alargados nos mexilhões comparativamente com os musgos.

O mexilhão das rochas (*Mytilus galloprovincialis*) foi usado como espécie biomonitora de poluição por metais pesados (Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) na costa da Galiza, Espanha (Puente *et al.* (1996). As concentrações medidas nos tecidos moles e na casca dos bivalves diferiram das obtidas por análise de amostras de sedimentos. Somente as concentrações de níquel e chumbo na casca e de zinco e chumbo nos tecidos moles foram correlacionadas com os níveis de metal nos sedimentos. Os resultados sugerem que a utilização de *Mytilus galloprovincialis* pode ser adequada em programas de monitorização de poluição por chumbo, com a casca produzindo aparentemente melhores resultados que os tecidos.

Diversos estudos referem a utilização de macroinvertebrados, em conjunto com outros biomonitores e análise da água, na avaliação integrada da contaminação metálica em sistemas

lóticos (Nelson e Campbell, 1995). Vários investigadores (Chapman *et al.*, 1991; Canfield *et al.*, 1994; Clements e Kiffney, 1994) têm indicado que uma aproximação integrada do problema, por recurso a várias técnicas, é útil na discriminação entre locais que são afectados moderada e/ou temporariamente por contaminantes variáveis.

As plantas aquáticas possuem um enorme potencial para concentrar metais nos seus tecidos até níveis várias vezes superiores aos do meio circundante. Como resultado têm tido uma extensa aplicação na monitorização da concentração de metais em água (Catling *et al.*, 1994; Cattaneo *et al.*, 1995).

Grande parte dos cursos de água existentes no distrito de Koraput, Orissa (Índia) apresenta concentrações elevadas de Fe^{2+} e Mn^{2+} a juntar ao Cd^{2+}, Cr^{6+}, Cu^{2+} e Pb^{2+}. Um extenso programa de monitorização da qualidade da água usando plantas aquáticas foi levado a cabo em 49 localidades desse distrito (Rai *et al.*, 1996). As espécies *Chara corallina* e *Spirogyra* spp evidenciaram-se pelo potencial demonstrado para acumular Cd^{2+} e Pb^{2+} nos seus tecidos até várias vezes a concentração da água. Os resultados mostraram uma correlação entre os níveis acumulados pelas plantas e o conteúdo de metal na água, nos diferentes locais da área estudada.

As algas verdes, especialmente do género *Cladophora*, são geralmente consideradas como bons monitores biológicos da contaminação em ecossistemas aquáticos por nutrientes, bem como por metais pesados. O papel desempenhado pelas algas no tratamento de águas residuais e a sua afinidade por catiões de metais pesados, baseado na elevada carga superficial negativa, tem sido reconhecido ao longo de várias décadas (Gadd, 1988). Culturas mono-espécie de algas verdes contêm proteínas (acima de 50% em peso seco), nutrientes (nitrogénio, fósforo) e podem conter variados elementos tóxicos bioacumulados. Isto corresponde a uma vantagem do ponto de vista do tratamento terciário de águas contaminadas, mas uma desvantagem se houver intenção de incorporar resíduos de algas nos alimentos para peixes ou gado ou na produção de adubos.

A espécie *Cladophora glomerata* é geralmente considerada como o mais adequado biomonitor de metais pesados em massas de água (Whitton *et al.*, 1981; Borovitzka e Norris, 1986; Cibulka, 1991). Chmielewská e Medved (2001) usaram esta alga para monitorizar os

níveis dos metais tóxicos Ni(II), V(II), Cd(II), Pb(II) e Cr(VI) na lagoa de uma unidade de tratamento de águas residuais, numa refinaria em Slovnaft, Bratislava. Os resultados obtidos foram avaliados do ponto de vista da contaminação ambiental e comparados com os valores máximos tolerados de metais tóxicos em produtos agrícolas, adubos e na água, tendo sido confirmada a elevada capacidade de bioacumulação desta alga para os metais em análise.

Desde há alguns anos que diversos autores têm focado os seus estudos sobre as macrófitas aquáticas como candidatos promissores à acumulação de poluentes e como biomonitores de metais pesados em ecossistemas aquáticos (Dietz, 1973; Kovacs, 1978; Heisey e Damman, 1982; Miller *et al.*, 1983; Gersberg *et al.*, 1986; Bishop e Taylor Eighmy, 1989; Jenssen *et al.*, 1993; Ozimek *et al.*, 1993; Sen e Bhattacharya, 1994; Aoi e Hayashi, 1996; Maine *et al.*, 1998, 1999).

Dietz (1973), Kovacs (1978) e Kovacs *et al.* (1984) determinaram factores de acumulação de 10 a 10^6 relacionando a concentração de metal nas plantas com a concentração na água. As macrófitas foram propostas como organismos monitores da poluição em geral em sistemas aquáticos (Franzin e McFarlane, 1980; Mortimer, 1985). Contudo, tem-se demonstrado que as macrófitas obtêm uma quantidade substancial dos seus nutrientes, tais como azoto e fósforo, dos sedimentos (Bristow e Whitcombe, 1971; DeMarte e Hartman, 1974; Duarte e Kalff, 1990) comprometendo a sua aptidão como monitores da contaminação numa coluna de água (Jackson, 1998).

Um paradigma corrente é que a fonte da maioria dos elementos nutricionais das macrófitas aquáticas com raízes são os sedimentos em que as plantas estão enraizadas. Tal facto tem sido sugerido por estudos empíricos (Jackson *et al.*, 1991, 1993) e evidenciado por medições directas usando rádio-marcadores (Bristow e Whitcombe, 1971; DeMarte e Hartman, 1974; Jackson *et al.*, 1994). A concentração elementar numa macrófita enraizada é normalmente proporcional à concentração de metal nos sedimentos que lhe são subjacentes. Para macrófitas aquáticas que possuem raízes mas não têm uma ligação estreita com os sedimentos (p.ex.: *Ceratophyllum demersum*, *Lemna minor*), a água é indubitavelmente a principal fonte de elementos. No caso das macrófitas livres flutuantes, a água será certamente a única fonte.

Cardwell *et al.* (2002) utilizaram igualmente macrófitas aquáticas para avaliar a poluição

metálica em rios ; urbanos contaminados (Queensland, Austrália).

3.3.2.4 Biomonitorização passiva / activa

A monitorização biológica de um dado ecossistema aquático pode ser feita utilizando organismos monitores nativos: mexilhões (Goldberg *et al.*, 1978), musgos aquáticos (Gonçalves *et al.*, 1992; Siebert *et al.*, 1996; Martins *et al.*, 2002), crustáceos (Kahle e Zauke, 2003b) e algas (Chmielewská e Medved, 2001). Nesta situação, a viabilidade dos programas de biomonitorização passiva é condicionada pela disponibilidade de populações autóctones com um número suficiente de indivíduos. Esta dificuldade pode contudo ser ultrapassada pelo recurso a organismos transferidos/transplantados de outros locais. Assim, a biomonitorização activa apresenta três vantagens principais: (1) a escolha precisa dos locais de amostragem pode ser feita independentemente da distribuição natural de uma possível população indicadora autóctone, (2) um estudo limitado no tempo permite a avaliação de um acontecimento de contaminação e (3) a homogeneidade do material biológico usado quando vários locais estão a ser investigados.

Mersch e Kass (1994) utilizaram musgos aquáticos transferidos para avaliar o nível de contaminação radioactiva das águas do Rio Moselle, a jusante da central nuclear de Cattenom (França). Diversos estudos referem o uso de musgos aquáticos colhidos em locais de referência, destituídos de marcada poluição por metais traço, e a sua transferência para monitorização de contaminação por metais pesados em local distinto da sua origem (Mouvet, 1984; Mersch e J Johansson, 1993; Mersch e Pihan, 1993; Nelson e Campbell, 1995).

Musgos aquáticos (*Fontinalis antipyretica*) foram transplantados para um rio próximo de uma unidade de preservação de madeiras (Rasmussen e Andersen, 1999), com o objectivo de detectar e monitorizar a lixiviação de metais (Cu, Cr e As) durante períodos de chuva. Observou-se um acréscimo da concentração de As nos musgos durante o período de chuvas. Relativamente ao Cu e Cr, as concentrações no musgo aumentaram durante o início do período, mas tenderam a diminuir talvez devido a diluição quando se aproximava o fim. As concentrações determinadas nos musgos mostraram claramente variações com o tempo e sugerem uma correlação directa com os episódios de chuva.

Nelson (1996) procedeu à monitorização da concentração de metais pesados (Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} e Zn^{2+}) no Rio Arkansas (EUA) usando para o efeito briófitas aquáticas transplantadas. As briófitas (*Hygrohypnum ochraceum*) foram colhidas perto de Nate Creek Ditch e, depois de lavadas para remoção de sedimentos e possíveis invertebrados, foram transplantadas em sacos de nylon pelos vários locais de monitorização ao longo do rio. As briófitas transplantadas para os vários pontos do rio diferiram significativamente na quantidade de metal acumulado, tendo as concentrações no tecido dos musgos geralmente aumentado na direcção da corrente. As concentrações dos metais nas briófitas foram de uma ordem de grandeza várias vezes superior às determinadas na água e, em alguns casos, só detectadas nos tecidos. O cádmio é um exemplo de metal que é algumas vezes difícil de detectar em amostras de água mas facilmente encontrado nos tecidos de briófitas. Da comparação com outros estudos de biomonitorização no Rio Arkansas concluiu-se que as briófitas conseguem acumular metais mesmo nas situações em que a água é levemente poluída ou contaminada.

Entre várias espécies de bivalves de água doce, têm sido empregues na avaliação de poluição por metais-traço mexilhões transferidos de outros cursos de água (Karbe *et al.*, 1975; Léglize e Crochard, 1987; Kraak *et al.*, 1991; Mersch e Pihan, 1993; Mikac *et al.*, 1996) e também na monitorização ambiental da contaminação por compostos organoclorados (Hayton *et al.*, 1990; Koenig e Metcalfe, 1990).

3.4 Ecologia das briófitas aquáticas

3.4.1 Musgos aquáticos

Há dois grupos principais nas briófitas aquáticas: os musgos e as hepáticas. Os musgos aquáticos são plantas verdes simples com folhas e um caule e sempre sem raízes. Em muitos musgos, as folhas são somente uma célula espessa, com excepção para as nervuras centrais, que por vezes estão presentes. Os rizóides, filamentos delicados incolores ou castanhos, são importantes no ancoramento dos musgos a um substrato, usualmente pedras ou raízes submersas e troncos, mas ocasionalmente as plantas são capazes de crescer a partir de

estolhos enterrados na areia. Os rizóides respondem ao contacto com o substrato produzindo múltiplas ramificações curtas e uma substância de cimentação.

Muitos musgos aparecem em áreas húmidas e com clima de frio a moderado. Nos trópicos, surgem especialmente nas montanhas. Na Europa, a parte sudoeste da Irlanda é um paraíso para os musgos.

Os musgos podem reproduzir-se assexuadamente, por meio de pequenos grupos de células ou laminas nos tecidos que abrem para fora e germinam para obter novas plantas.

Na Figura 3.1 podem observar-se duas espécies do género *Fontinalis* muito disseminadas no hemisfério norte (Smith, 1978; Richardson, 1981), ocorrendo em lagos e rios. Este musgo estende-se muitas vezes por mais de dois metros a partir do substrato rochoso e, nalgumas situações, cobre a totalidade do leito do rio.



Figura 3.1 *Espécies de Fontinalis: A-Fontinalis decarlia; B-Fontinalis antipyretica.*

A espécie de musgo aquático usada neste estudo foi a *Fontinalis antipyretica* L. ex Hedw. (Figura 3.2), que existe em abundância no Norte de Portugal. Esta tem duas variedades (*gigantean* e *novae-angliae*) e podem ser distinguidas das outras espécies *Fontinalis* por possuírem folhas com quilha (Welch, 1960).



Figura 3.2 Musgo aquático Fontinalis antipyretica L. ex Hedw.

Em geral, as espécies deste género ocorrem em águas limpas, mas em certas partes do mundo algumas espécies conseguem viver em canais de betão que recebem efluentes de campos de cultivo de arroz ou correntes enriquecidas por substratos rochosos. Aparecem geralmente em águas com valores de pH na gama 4-5,5, mas populações Europeias e Japonesas parecem ser também capazes de viver em águas neutras. Temperaturas elevadas e luz intensa parecem ser os seus piores inimigos. Muitas das espécies examinadas crescem melhor com temperaturas na ordem dos 15ºC, ao passo que a *Fontinalis neo-mexicana* parece ter como valor óptimo 10ºC. Welch (1960) referiu que após cinco semanas a 20ºC todas as espécies estudadas se tornaram castanhas e o seu crescimento cessou. Isto não é contudo suficiente para matar os musgos, pois eles retomam o crescimento quando reaparecerem temperaturas mais baixas.

O género *Fontinalis* é particularmente sensível ao cobre, exibindo clorose nas suas extremidades quando permanece de um dia para o outro em tubagens de cobre. Para concentrações de 3 ppm, o cobre é geralmente tóxico, causando perda dos cloroplastos, elevadas concentrações de feofitina e uma aparência clorótica nas extremidades da planta. A 10 ppm ocorre plasmólise irreversível e as células perdem a cor. É relativamente insensível ao cádmio, não exibindo efeitos prejudiciais até níveis similares àqueles que são tolerados por invertebrados e peixes (Crum, 1981).

Tal como a maioria dos musgos, são bons acumuladores de metais pesados e podem ser utilizados em determinadas situações de limpeza de águas contaminadas por metais. Uma das

vantagens é que não libertam totalmente os metais pesados acumulados quando morrem, porque estes estão sobretudo ligados às células das paredes e outras estruturas que não se desintegram facilmente após a morte.

Na Tabela 3.1 apresentam-se de uma forma simples e objectiva as principais características da *Fontinalis antipyretica*.

Tabela 3.1 *Resumo das características da Fontinalis antipyretica.*

Família	*Fontinalaceae.*
	(nome que vem da palavra latina *Fontis* que significa *fonte)*
Género	*Fontinalis.*
Espécie	*Fontinalis antipyretica.*
Área	Hemisfério Norte.
Descrição	Vigorosa; comprimento até 80 cm; ramificações irregulares.
	Folhas: dobra em todo o comprimento, formando um canal profundo. São lanceoladas com forma similar a um quarto-de-lua se vistas de perfil; margens planas e inteiras; integradas em grupos de três.
	Células: as células angulares das folhas são hexagonais e as células centrais são lineares; 10-19 μm de comprimento.
	Nervuras: ausentes.
	Cresce em água corrente fria; forma ramificações de 30-50 cm que crescem em rochas ou na terra; possui muitas folhas pequenas verde escuro.
Características ecológicas	Largamente dispersa em rios do hemisfério norte.
	Tolerante a corrente elevada.
	Baixa resistência a contaminação orgânica.
	Baixa resistência a longos períodos de seca (imersão de -20 a 0 cm).
Condições ambientais	Temperatura: 10 - 15ºC.
	Água limpa.
	pH: 6,5 - 7.
	Dureza da água: média.
	Luminosidade: não muita, visto que causa o crescimento de microrganismos.

Capítulo 4

4. Métodos de Remoção de Metais Pesados em Solução Aquosa

4.1 Introdução

A poluição do ambiente tem sido uma consequência do crescimento da população mundial. Sumariamente é possível afirmar que os principais factores responsáveis pela poluição ou outro tipo de degradação ambiental numa comunidade ou sociedade têm sido a combinação dos efeitos do aumento da população, afluência e tecnologia.

O homem tem desenvolvido processos de tratamento complexos para prevenir e controlar a poluição provocada por águas residuais despejadas no ambiente. O objectivo primordial no tratamento de águas residuais é eliminar ou reduzir de uma forma acentuada os contaminantes para níveis que não causem efeitos adversos no homem ou no ambiente receptor (Matagi *et al.*, 1998).

A remoção de metais pesados de águas residuais é um assunto de grande relevância industrial, já que um elevado número de indústrias despende muitos milhares de euros por ano para tratar este problema.

Trata-se, pois, de uma área em que muito trabalho de investigação tem sido desenvolvido nos últimos anos. Porque há um leque alargado de indústrias, desde a exploração mineira aos computadores e da electrónica ao fabrico de fertilizantes, que produzem resíduos com metais pesados, são necessários métodos técnica e economicamente eficientes para o tratamento das águas residuais.

Devido aos efeitos tóxicos dos metais pesados nos diversos compartimentos ambientais e cadeias tróficas, e consequentemente no homem como último elemento da cadeia, é de vital importância que não seja permitida a entrada de concentrações excessivas destes metais nos cursos de água. É por esta razão que têm sido desenvolvidos muitos métodos para remoção de metais pesados de soluções aquosas.

Podem ser usadas diferentes técnicas para a remoção de metais pesados numa escala industrial. Processos como a coagulação/floculação química recorrendo a sais de ferro ou alumínio (Higgins e Sater, 1984; Grau e Bisang, 1995) ou polímeros têm sido usados para remover metais pesados (Takeuchi e Arai, 1990). Técnicas envolvendo mudanças no pH para provocar precipitação, permuta iónica, osmose inversa e adsorção são também possibilidades efectivas (Bhattacharya e Cheng, 1987; Brooks, 1991; Loaec *et al.*, 1997; Denizli *et al.*, 1999). Desde que ambientalmente compatíveis, os métodos biológicos revestem-se de grande interesse. A remoção de metais por via biológica inclui o uso de musgos (Ho e Mckay, 2000; Martins e Boaventura, 2002), algas (Sag *et al.*, 1998; Aksu, 2001), bio-polímeros (Khalil e Abdel-Halim, 2001) ou microrganismos como bactérias e fungos (Volesky, 1990a; Mattuschka e Straube, 1993; Sar *et al.*, 1999; Vasudevan *et al.*, 2001; Padmavathy *et al.*, 2003). Nas próximas secções são abordados alguns dos métodos de remoção enumerados.

4.2 Precipitação química

A precipitação é o método predominante no tratamento de águas residuais contaminadas por metais pesados. Este método baseia-se no princípio de que determinados compostos dos metais são insolúveis em água a um dado pH. Quando um anião adequado é adicionado a uma solução que contém metais pesados formam-se hidróxidos, carbonatos ou sulfuretos do metal

que precipitam, podendo reduzir a concentração de alguns metais para valores da ordem dos ppm (Lee *et al.*, 1986; Chang e McCoy, 1991). O precipitado é removido da solução por sedimentação e/ou filtração.

A equação 4.1 descreve de uma forma geral este processo:

$$MX_{n(aq)} + \overline{M}Y_{n(aq)} \rightarrow MY_{n(s)} + \overline{M}X_{n(aq)} \qquad (4.1)$$

onde, M é o metal a remover, X_n o anião original ligado ao metal, $\overline{M}$ o metal não-tóxico adicionado com o anião Y_n.

Segundo Wakley (2000), os aniões (Y_n) que mais comummente se adicionam à solução são carbonato (CO_3^{2-}), hidróxido (OH^-) e sulfureto (S^{2-}). Estes iões podem ser fornecidos pela adição de cal (CaO ou $Ca(OH)_2$), hidróxido de sódio ($NaOH$), carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou sulfureto de ferro ou de sódio (FeS, Na_2S).

Quando se pretende remover metais por precipitação na forma de hidróxidos, deve ajustar-se o pH da água para que os metais formem precipitados insolúveis. Os hidróxidos são especialmente sensíveis ao pH. A eficiência para um dado composto pode ser calculada a partir das constantes de solubilidade, disponíveis em muitas bases de dados e na literatura (por exemplo, *Perry Handbook of Chemistry*). Quanto mais baixa for a constante, mais efectiva será a precipitação do metal desejado. Para a maioria dos hidróxidos metálicos a solubilidade mínima ocorre no intervalo de pH 9 – 11 (Reynolds e Richards, 1996). Contudo, este processo não remove completamente os metais da água e produz efluentes corrosivos que têm que ser estabilizados (Manahan, 1994). Na Tabela 4.1 pode observar-se que a precipitação de hidróxido de cádmio é mais efectiva para valores de pH da solução acima de 10 (Patterson, 1985).

Observou-se que águas residuais contendo níveis moderados a altos de carbonato, ou em que suplementos de carbonato foram adicionados, o metal precipitava preferencialmente como carbonato. Este facto levou a que normalmente se utilize um tratamento misto em que inicialmente se adiciona o hidróxido, seguido de um tratamento de afinação por adição dum

carbonato). Patterson (1985) refere para um tratamento combinado soda/carbonato a pH inicial 11, uma wariação na concentração de cádmio de 850 para 0,37 mg l^{-1}. Tem igualmente sido referido qque a co-precipitação com hidróxido de ferro a pH 8,5 e com hidróxido de alumínio melhora ai remoção de cádmio bem como de zinco e níquel.

Tabela 4.1 Resultados laboratoriais da remoção de cádmio por precipitação química com adição de cal.

pH da solução	Concentração de cádmio, mg l^{-1}
5,8	94,0*
8,2	51,0
9,0	6,3
10,4	0,15
10,8	<0,05
11,4	<0,05

* *Concentraação inicial de cádmio*

A precipittação de chumbo sob a forma de hidróxido ou carbonato pela adição de cal ou carbonato) de sódio atinge valores de remoção superiores a 99%, sendo que o intervalo de pH óptimo vaaria entre 7,5-10,0 (Cheremisinoff, 1995). Um intervalo de pH óptimo, estreito e possivelmente elevado, requerido para a precipitação de hidróxido de chumbo é problemático quando a água residual contem diversos metais a que correspondem diferentes valores de pH óptimo (Patterson, 1985).

A remoção de metais por precipitação química pode ainda ser auxiliada pela adição de sulfureto de hidrogénio (H_2S) ou outros sulfuretos, formando compostos insolúveis (MS). O uso deste composto tem como desvantagem ser tóxico. De acordo com Patterson (1985), consegui-sse a pH 10, por adição de hidróxido de sódio, uma diminuição da concentração de cádmio em solução de 58,0 para 0,923 mg l^{-1}, sendo que para iguais condições o tratamento combinado soda/sulfureto conduziu a um valor final inferior a 0,010 mg l^{-1}.

A precipittação surge aparentemente como uma solução ideal na limpeza de águas contendo metais tóxicos, mas há alguns factores que afectam a eficiência da remoção. Por exemplo, se houver um excesso de iões na água, a eficiência da precipitação é grandemente reduzida.

Acrescente-se ainda que para soluções muito diluídas as partículas de precipitado formam-se muito lentamente, o que acarreta maiores períodos de tempo para a precipitação com o consequente aumento de custo de instalação.

A precipitação apresenta muitas vantagens como método de remoção. É barato, comparado com outros métodos, e não requer grande investimento de capital para unidades novas. Valores da ordem dos ppm são facilmente alcançados usando a precipitação nas condições correctas, podendo ser aplicado a um conjunto alargado de metais pesados. Finalmente, os precipitantes utilizados estão facilmente disponíveis.

Há também desvantagens a considerar. A sua eficiência pode ser afectada pela acidez, presença de outros sais na solução e solventes. Por outro lado, este método conduz à formação de grandes quantidades de lamas que devem ser convenientemente depositadas em aterro, acarretando custos muitas vezes consideráveis. Por último, a precipitação requer a adição de químicos na corrente de água a tratar para a sua neutralização (Gray, 1999).

4.3 Electrólise

O método mais comum do tratamento electroquímico consiste no uso de uma célula electroquímica que permite reduzir os metais ao seu estado de oxidação nulo. A célula é formada por dois eléctrodos, um positivo (ânodo) e um negativo (cátodo), que são mantidos a um dado potencial por intermédio de uma fonte externa de energia. Os iões em solução são atraídos para os eléctrodos devido a forças electrostáticas entre cargas opostas.

No caso dos metais pesados, os iões são positivos e migram para o cátodo, onde são reduzidos ao estado de oxidação nulo. A reacção seguinte descreve a remoção de metais pesados (M^{n+}) por electro-deposição:

$$M^{n+}(aq) + ne^- \rightarrow M(s) \qquad (4.2)$$

onde, M^{n+} é o ião metálico, n, um número inteiro positivo, e^-, o electrão e M, o metal

sólido.

Segundo esta reacção, o metal precipita no eléctrodo, onde pode ser recolhido. As células electroquímicas oferecem algumas boas vantagens como opção na remoção de metais. O metal que é recolhido de uma célula electroquímica pode ainda ser reciclado. Outra das vantagens consiste na possibilidade de, para elevadas concentrações de metal, a sua remoção da solução poder ser feita numa única etapa. Existe tecnologia disponível que permite reduzir a 1 ppm a concentração em solução, estando a surgir novas tecnologias que possibilitam conduzir o processo até concentrações ainda mais baixas.

A remoção de cádmio de uma solução por electrólise pode ser alcançada por electrodeposição directa (redução metálica) ou como resultado de reacções electroquímicas secundárias geradas por agentes precipitantes (Manahan, 1994). Por outro lado, existe a possibilidade de se formarem iões hidróxido por redução electrolítica da água, ou pela redução de oxigénio molecular. Assim, para condições de pH elevado, o cádmio pode reagir com estes iões e ser removido como hidróxido de cádmio.

Um processo electroquímico com consumo de eléctrodos de ferro foi referido na redução de crómio de 3,5 mg l^{-1} para valores inferiores a 0,05 mg l^{-1} na água de uma torre de arrefecimento utilizada para tratar 140 m^3 d^{-1} (Patterson, 1985).

Este processo também tem sido proposto para tratamento de águas residuais contaminadas por zinco. Apresenta vantagens quando o efluente contém também cianeto, pois permite simultaneamente a sua destruição. De acordo com o referenciado em Patterson (1985), para uma solução de cianeto com zinco, foi observada uma redução na concentração de zinco de 27,5 para 0,3 mg l^{-1}, podendo recuperar-se o metal na forma pura directamente do eléctrodo.

A grande desvantagem das células electroquímicas é certamente os elevados custos de operação. Pode ser muito dispendiosa a operação de células, de forma a alcançar níveis de remoção comparáveis aos da precipitação. Outro problema é a elevada potência eléctrica utilizada e os perigos de segurança que isso representa. Refira-se adicionalmente que este processo requer uma constante monitorização (Walton, 1995).

4.4 Permuta iónica

A permuta iónica é outro dos métodos de remoção de metais pesados que tem sido utilizado com sucesso na indústria. Pode ser considerada como uma reacção reversível envolvendo quantidades quimicamente equivalentes. Um permutador de iões é um sólido capaz de trocar os seus catiões ou aniões com materiais que o rodeiam. No caso presente da remoção de metais é necessário o uso de um permutador de catiões, com outros catiões metálicos ou protões servindo como agentes de troca. Existe uma certa similitude entre a teoria subjacente a esta operação e a precipitação.

A preferência dos iões metálicos em solução pela matriz depende da relação de equilíbrio estabelecida. A posição do equilíbrio depende da concentração relativa dos iões metálicos e do agente permutador bem como da afinidade da matriz pelos metais. Caso os valores da constante de equilíbrio não sejam suficientemente altos pode tornar-se difícil alcançar um nível de remoção satisfatório, o que pode contornar-se pela utilização de uma coluna de permuta. A coluna é preenchida com a matriz permutadora e a água contaminada é feita passar ao longo da coluna. Quando a água entra na coluna a permuta inicia-se e o equilíbrio é alcançado no topo da coluna. Entretanto a água no movimento descendente fica em contacto com matriz fresca, estabelecendo um novo equilíbrio com o agente permutador disponível em concentração elevada neste nível. Esta sucessão de equilíbrios ao longo da coluna vai permitindo aumentar a quantidade de metal removida da água. Na equação 4.3 apresenta-se a reacção genérica de permuta iónica:

$$M^{n+}X_n + Ca^{2+}[matriz] \rightarrow Ca^{2+}X_n + M^{n+}[matriz] \qquad (4.3)$$

onde, M^{n+} é o ião metálico, X_n, o ligando e Ca^{2+}, o agente permutador.

As matrizes mais utilizadas na indústria para permuta de iões são resinas orgânicas sintéticas, que são o cruzamento de polímeros (matriz orgânica) e grupos anião que sustentam os agentes permutadores por forças electrostáticas. Variando a quantidade de ligações cruzadas no polímero podemos ajustar as propriedades da resina. Um elevado cruzamento do polímero traduz-se em excelente estabilidade mecânica e térmica, ao passo que níveis baixos conduzem a uma elevada porosidade e dilatação. O grupo aniónico seleccionado afecta igualmente o

modo como é levada a cabo a permuta iónica.

As resinas sintéticas tornam-se muito dispendiosas quando utilizadas em larga escala; contudo,, existem materiais económicos e abundantes na natureza que podem ser usados como meio de permuta iónica (Groffman *et al.*, 1992). Os primeiros materiais comercializados para permuta de iões foram alumino-silicatos hidratados, vulgarmente designados por zeólitos. Actualmente são conhecidas aproximadamente quarenta e cinco espécies de zeólitos naturais e duzentas ou mais sintéticas, sendo que a clinoplitiolite, $(Ca, Na,, K_2)_3[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}]24H_2O$, é a mais abundante de todas as espécies, e a mais vantajosa (González, 2001).

A remoção de metais pesados de soluções aquosas por permuta iónica é relativamente barata quando comparada com outros métodos. Este método tem sido utilizado na indústria com resultados satisfatórios e todos os componentes necessários são de fácil acesso no mercado. Uma das vantagens mais atractivas é que permite alcançar concentrações residuais de metal na água da ordem dos *ppb*, no tratamento de volumes relativamente grandes.

Mas, como qualquer processo, tem o seu lado menos positivo. A presença de compostos orgânicos ou outros sólidos na água pode facilmente colmatar a matriz. Tal como já referido para a precipitação, este método não é adequado para tratar soluções de metal altamente concentradas. Trata-se de um método não selectivo e cujo desempenho é sensível ao pH da solução, podendo ainda ocorrer a decomposição da matriz ao longo do tempo sob determinadas condições (Gray, 1999).

4.5 Osmose inversa

A separação física de metais pesados duma água pode ser alcançada por osmose inversa, sendo provavelmente dos métodos existentes o mais simples. Este processo utiliza membranas (diâmetro dos poros < 2 nm) que são selectivamente permeáveis à água e excluem os solutos iónicos (remoção de 98% das impurezas da água com um peso molecular relativo superior a 100). Uma pressão elevada (6,8 – 68 bar) é exercida do lado da membrana que contém a solução aquosa contaminada, forçando moléculas pequenas como as da água a passar esta barreira enquanto filtra os complexos metálicos solvatados. A água contaminada fica progressivamente mais concentrada em metais com o decorrer do processo. A água que tenha sido sujeita ao processo de osmose pode ser reciclada e os metais recuperados. No tratamento de uma água residual com Cd registaram-se remoções entre 78 – 99% (Patterson, 1985).

A vantagem mais óbvia da osmose inversa é a simplicidade do processo, além de que a tecnologia está disponível. Não é necessária a adição de reagentes químicos à água neste processo de tratamento e pode reutilizar-se os metais, eliminando-se as respectivas emissões para o ambiente. O processo tem capacidade de resposta a um amplo intervalo de concentrações e a sua eficiência não está fortemente relacionada com a concentração de contaminantes não-corrosivos.

A osmose inversa, tal como os outros processos apresentados, tem os seus aspectos menos favoráveis. O equipamento necessário, embora facilmente encontrado no mercado, apresenta custos elevados e é muito especializado.

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

A elevada pressão de operação, aliada aos problemas de colmatação da membrana, faz com que seja requerida uma monitorização e substituições frequentes. Quanto ao caudal máximo a tratar é próximo de 200 l min^{-1} e para misturas não há separação de metais (Casey, 1997).

4.6 Recuperação por evaporação

Este processo consiste na evaporação de águas residuais contendo metais pesados, de modo a eliminar a água sob a forma de vapor e assim concentrar o metal, possibilitando a sua recuperação e reutilização. Este processo é adequado para a grande maioria dos sistemas que geram águas residuais contaminadas, excepto para aqueles em que ocorre deterioração quimica após o seu uso (Patterson, 1985).

Na recuperação por evaporação, todos os constituintes não-voláteis da água residual são retidos no produto concentrado. Na prática, esta tem sido a maior desvantagem da recuperação evaporativa, já que a progressiva acumulação de impurezas pode resultar em práticas de revestimento metálico defeituosas tais como descoloração ou perda de resistência à corrosão. Culotta e Swanton (1970) referem que numa água de lavagem de uma unidade de revestimento contendo alguns mg l^{-1} de ácido crómico, este pode ser concentrado por evaporação até aproximadamente 900 mg l^{-1}.

Um evaporador de efeito simples de 9,1 m^3 d^{-1} foi instalado numa unidade de produção de canos de espingarda, na linha de revestimento por cádmio utilizando um banho de 3 m^3 (Patterson,, 1985). Para o sistema de recuperação/reutilização de cádmio não foram disponibiliizados resultados económicos, mas um sistema similar de recuperação de zinco na mesma unidade demonstrou ter sucesso. Dado que o valor de recuperação da solução de revestimento de cádmio é maior que a de zinco, é razoável esperar resultados similares.

Cheremisinoff (1995) refere que o volume das águas de lavagem dos banhos de revestimento de cobre pode ser reduzido em 85%, de 16 para 2,4 m^3 d^{-1}, implementando modificações nas lavagens. Tais modificações são geralmente essenciais para a viabilidade económica dos sistemas de recuperação de metais por evaporação, já que o maior custo corresponde à produção de vapor. As necessidades energéticas podem ser reduzidas usando evaporadores de efeito múltiplo, o que implica contudo grandes custos de capital.

Este processo tem sido utilizado na recuperação de muitos outros metais dependendo a sua atractividade do valor do metal em análise. Por exemplo, a recuperação de cobre é bastante mais atractiva que a de alguns outros metais, como o zinco, devido ao elevado valor do cobre.

4.7 Adsorção

A adsorção e a permuta iónica podem ser agrupadas e designadas por sorção para um tratamento unificado. Estes processos envolvem a transferência e resultam duma distribuição de equilíbrio de um ou mais solutos entre uma fase fluida e partículas (Perry e Green, 1997). Na adsorção, um componente particular é acumulado na superfície ou interface entre duas fases, como resultado da combinação de factores físicos e químicos (Rodriguez, 1998). Quando uma substância na fase fluida (liquido ou gás) apresenta um elevado potencial químico comparativamente ao da superfície da fase sólida ocorre adsorção. O equilíbrio termodinâmico deste sistema leva a que a substância migre para o nível de mais baixa energia, o que neste caso corresponde à acumulação da substância na superfície da fase sólida.

A adsorção física é um processo reversível que ocorre quando as forças intermoleculares de atracção das moléculas na fase fluída e da superfície sólida são maiores que as forças atractivas entre as moléculas do próprio fluído (Reynolds e Richards, 1996). Esta é habitualmente predominante para baixas temperaturas, e é caracterizada por um calor de adsorção pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação. Trata-se de um processo que não ocorre em locais específicos; as moléculas adsorvidas são livres para cobrir a superfície inteira. Factores físicos como ligações de hidrogénio e forças de van der Waals (forças multipolares, e forças de London) podem também causar atracção mesmo entre moléculas neutras.

Por outro lado, a adsorção química (quimissorção) é irreversível e exibe elevada energia de adsorção, pois o adsorvato forma ligações fortes localizadas nos centros activos do adsorvente. Dado que a quimissorção envolve ligações químicas, muitas vezes ocorre a temperaturas elevadas, e o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reacção. Por esta razão, a adsorção física é mais apropriada a uma operação contínua em estágios. Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada). A maior parte dos fenómenos de adsorção resultam de combinações de várias forças, as quais influenciam os diferentes tipos de adsorção, interagem e levam à concentração de um dado soluto numa interface (Weber, 1972).

A energia na adsorção física é baixa comparada com a requerida na quimissorção, não sendo contudo usualmente um critério de classificação. O limite superior para a adsorção física pode exceder 20 kcal mol^{-1} (adsorventes com poros muitos estreitos), variando entre 20 – 100 kcal mol^{-1} a energia na quimissorção. Assim, somente valores extremos da energia de adsorção podem ser usados como critério de avaliação do tipo de adsorção num processo (Faust e Aly, 1987). Apesar de tudo o que foi dito, adsorção física e química podem ocorrer simultaneamente, conduzindo à formação de várias camadas de soluto na interface sólido-solução (Rodriguez, 1998).

Na adsorção, a energia superficial livre do sistema sofre um abaixamento, o que corresponde a um processo espontâneo, i.e., ΔG é menor do que zero. Ao mesmo tempo as moléculas do adsorvato passam a só se poderem deslocar sobre a superfície do adsorvente, o que se traduz numa diminuição do número de graus de liberdade do sistema; logo ΔS é menor do que zero. Da equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ vem $\Delta H < 0$, donde se conclui que a adsorção é um processo exotérmico (Faust e Aly, 1987).

Na adsorção têm-se usado materiais como óxidos hidratados (Yiacoumi e Tien, 1995), óxido de ferro (Theis *et al.*, 1992), sílica, alumina activada (Sood *et al.*, 1989), carvões activados (Ferro-Garcia *et al.*, 1990; Gomez-Serrano *et al.*, 1998) ou compostos organo-cerâmicos (Salazar, 2002) para extrair iões metálicos. A solução contendo metal é posta em contacto com o adssorvente durante um dado período de tempo, e então os iões metálicos são atraídos para o adsorvente; este processo é normalmente favorecido após tratamento ácido do adsorvente. A eficácia deste processo é, contudo, limitada pelas propriedades do equilíbrio de fases dos diversos solutos bem como pela facilidade de regeneração do adsorvente (Tedder, 1992). Embora o uso de carvão activado na remoção de metais pesados presentes em águas residuais seja frequente, o seu elevado custo tem levado à procura de adsorventes alternativos, mais económicos.

4.8 Biossorção

4.8.1 Introdução

A biossorção proporciona um tratamento alternativo e competitivo de efluentes contaminados por metais, pelo que os seus fundamentos necessitam de ser bem conhecidas, de modo a prevenir fracassos na sua aplicação. Esta tecnologia de tratamento inovadora tem sido gradualmente melhorada, se bem que para o seu sucesso continuado sejam requeridos esforços adicionais de investigação. A combinação de pressões ambientais com factores de custo faz da remoção e recuperação de metais pesados/tóxicos de efluentes industriais uma prioridade a ter em conta, o que representa oportunidades de negócio associadas a desafio científico. Estima-se que a aplicação de processos de biossorção pode reduzir os custos de capital em 20%, custos de operação em 36% e os custos totais do tratamento em 28%, quando comparados com sistemas de permuta iónica adequados (Zouboulis *et al.*, 2004; Volesky, 2001).

4.8.2 Acumulação de iões metálicos

Biossorção e adsorção são termos que têm sido usados indiferentemente pelos investigadores que estudam a acumulação de iões metálicos ou compostos orgânicos por microrganismos ou plantas aquáticas. A biossorção de metais pode ter lugar em células vivas ou mortas e tem particular interesse na remoção e recuperação de iões metálicos tóxicos ou valorizáveis.

É conhecida a capacidade que determinados microrganismos têm de concentrar metais pesados a partir do meio envolvente, podendo esta acumulação ocorrer de numerosas formas. Gadd (1988) e Brierley (1990) fizeram uma revisão dos métodos pelos quais os microrganismos podem aprisionar os iões (Figura 4.1). O ião metálico (M^{n+}) pode ser aprisionado na estrutura celular (mostrado como M_E^{n+}) e subsequentemente sorvido nos locais de ligação (M_S^{n+}). O mecanismo subjacente a esta acumulação é independente do metabolismo celular e é referido por "biossorção" ou acumulação passiva. Trata-se de uma

etapa inicial rápida, frequentemente selectiva e reversível. Nestes últimos anos, vários autores têm apresentado definições para o termo biossorção. Shumate e Strandberg (1985) definiram biossorção como "uma interacção físico-química não directa que pode ocorrer entre espécies metálicas / radionuclídeos e os componentes celulares de espécies biológicas". Um ano mais tarde, Volesky (1986) define-a como um processo em que materiais sólidos de origem natural ou seus derivados são utilizados na remoção de metais pesados em solução aquosa. Gadd (1990b) aprimorou um pouco a definição apresentando-a como a remoção de espécies metálicas ou metalóides, compostos e partículas de uma solução por material biológico. Mais recentemente, Fourest e Roux (1992) afirmaram que a biossorção utiliza a capacidade de materiais biológicos para acumular metais pesados de soluções aquosas por intermédio de processos de acumulação metabólicos ou puramente físico-químicos. A biossorção corresponde deste modo à soma de M_E^{n+} e M_S^{n+}.

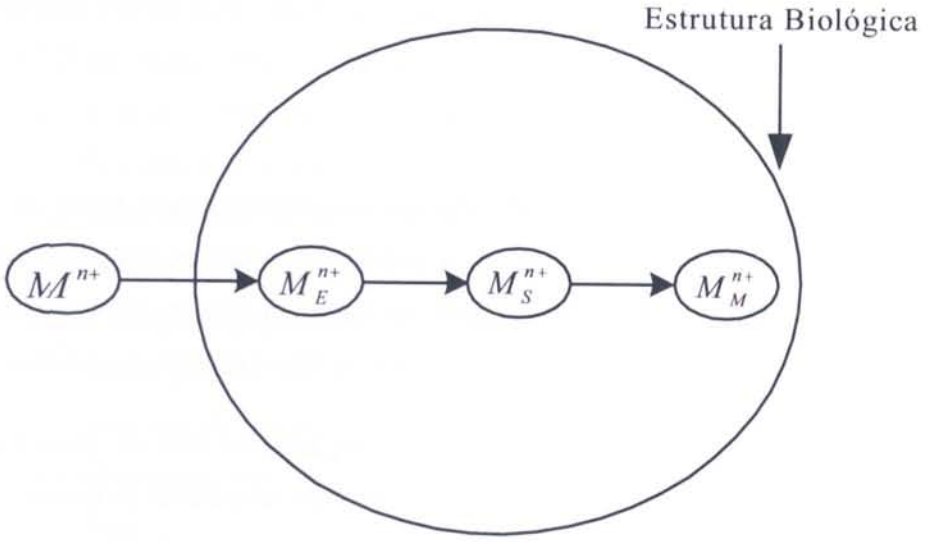


Figura 4..1 Processos envolvidos na acumulação de metais pesados por microrganismos.

A acumulação de iões metálicos pode também envolver a sua passagem para o interior da célula através da membrana celular, durante o seu ciclo metabólico (M_M^{n+}). Este modo de

acumulação de metais é normalmente referido por acumulação activa, acumulação intracelular lenta, muitas vezes irreversível e relacionada com a actividade metabólica (Tsezos e Volesky, 1981; Ting *et al.*, 1989; Wilde e Benemann, 1993; Sag e Kutsal, 1995).

A acumulação de metal por mecanismos de transporte, quer passivos quer activos, é geralmente apelidada de "bioacumulação" ou "biorremoção", e quantitativamente igual ao somatório de M_E^{n+}, M_S^{n+} e M_M^{n+}.

Na biossorção são estabelecidas ligações entre os metais e a biomassa por um processo que não envolve energia metabólica ou transporte, embora tais processos possam ocorrer simultaneamente quando se utiliza biomassa viva (Tobin *et al.*, 1994). Gadd (1990c) sugeriu que, para as elevadas concentrações de metal encontradas em muitas águas residuais, a fracção de metal acumulada de um modo activo pode ser de difícil visualização e não contribui significativamente para a acumulação total pelos microrganismos.

4.8.3 Interacções entre os iões metálicos e o biossorvente

Os metais pesados presentes numa água residual podem ser agrupados em duas fracções principais, fracção particulada e solúvel. Na parte solúvel, os iões podem estar presentes como iões metálicos livres ou na forma de complexos metal-ligando, com ligandos inorgânicos ou orgânicos presentes no efluente. A parte particulada corresponde ao metal pesado presente na forma coloidal e ainda ao adsorvido nas partículas presentes na água residual. A Figura 4.2 mostra a interacção do material biossorvente com os iões metálicos. Na abordagem que se segue, os metais pesados presentes como iões livres ou complexados são designados por $MP(s)$ (Figura 4.2).

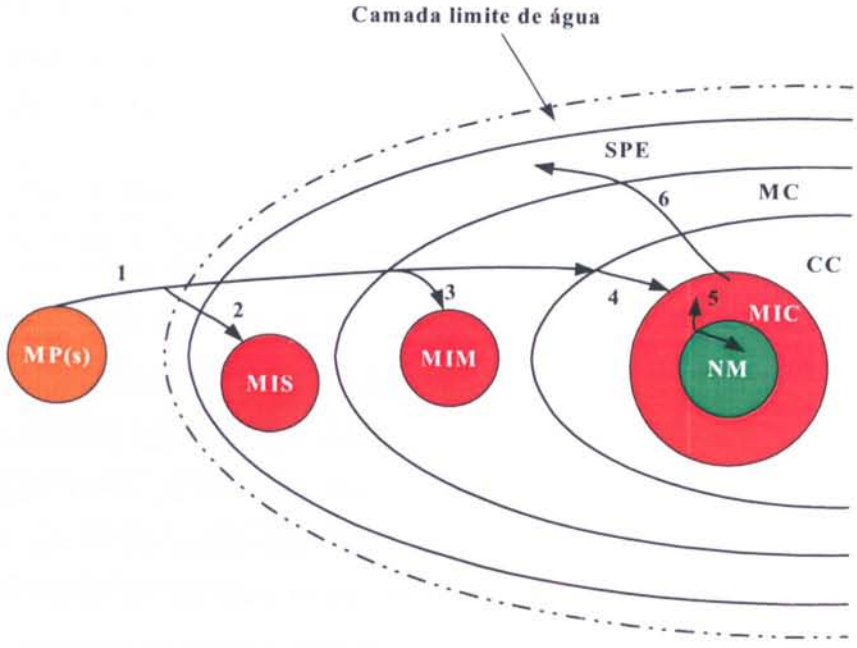


Figura 4.2 Interacção do biossorvente com iões de metais pesados.

A célula do material biológico, dada a sua simplicidade, é representada por três regiões; uma região exterrior à membrana celular, constituída por substâncias poliméricas extracelulares (*SPE*), a membrana celular (*MC*) e uma região mais interior correspondente ao material celular (*CC*). Os *MP*(*s*) incorporados em *SPE*, *MC* e *CC* são designados por *MIS*, *MIM* e *MIC*, respectivamente. As necessidades em iões metálicos para o metabolismo celular são representadas por *NM* (Gadd, 1988). Às células dos microrganismos está associada uma camada de água (Smith e Vesilind, 1995; Twiss, 1996). Esta camada limite de água em redor das células pode ser o resultado de cargas eléctricas não equilibradas mas reguladas na superfície da célula. Normalmente, os microrganismos têm uma carga global negativa a pH neutro (Huang *et al.*, 1988). O caminho 1 mostra a iniciação do movimento de *MP*(*s*) para a célula do biossorvente. Depois de passar através da camada limite de água interage com *SPE* e a fracção de *MP*(*s*) aí retida corresponde a *MIS* (caminho 2). A existência de grupos funcionais carregados, como carboxilo, hidróxido, fosfato, amina e amida em *SPE* desempenha um papel importante na retenção dos iões de metais pesados (Strandberg *et al.*, 1981; Geesey e Jang, 1990). Os iões metálicos que atravessam *SPE* deparam-se então com a membrana da célula (caminho 3) e a acumulação de *MP*(*s*) pela

membrana celular é representada por *MIM*. Relativamente aos grupos funcionais mencionados anteriormente acredita-se que têm um papel importante na retenção de *MP(s)* na superfície da célula (Gadd, 1988). Beveridge e Murray (1980) propuseram um mecanismo em duas etapas para o processo de deposição de urânio: a primeira etapa é uma interacção estequiométrica entre os iões de metal e os locais activos de deposição ou com a membrana da célula. Esta interacção promove ainda a nucleação de locais para deposição de mais metal da solução. A biossorção, nos termos em que foi definida por Shumate e Stradberg (1985), é igual ao somatório de *MIS* e *MIM*.

O caminho 4 mostra a acumulação de *MP(s)* pelo material do interior da célula, correspondente à acumulação intracelular. Este modo de acumulação é complexo e ainda não é completamente entendido (Gadd, 1993). O potencial da membrana celular é um parâmetro importante no transporte de *MP(s)* para o interior da célula e a sua passagem pode ser reduzida, impedida ou aumentada por manipulação desse potencial (Gadd, 1990c). A acumulação de *MP(s)* na superfície da célula pode induzir, entre outras mudanças, a alteração da permeabilidade da membrana da célula e, em casos extremos de toxicidade do metal, a membrana pode vir a romper (Gadd, 1990c). A acumulação intracelular pode nem sempre estar associada ao metabolismo celular. *MP(s)* pode entrar em *CC* por difusão através de *MC* (Huang *et al.*, 1990) ou ainda associar-se ao ciclo metabólico da célula ou ter um papel passivo formando complexos com uma larga variedade de substâncias presentes no interior da célula. A acumulação de metal no material intracelular é designada por *MIC*. Metais como o Cu, Fe, Mn e Ni são essenciais em quantidades traço para o crescimento e metabolismo celular. Assim, os microrganismos possuem capacidade para acumular estes metais de forma a satisfazer as suas necessidades fisiológicas e metabólicas, *NM* na Figura 4.2 (Gadd, 1988). Este ciclo dos iões metálicos entre *MIC* e *NM* é indicado pelo caminho 5. A acumulação de metal pelo conteúdo celular pode causar um desequilíbrio na electroneutralidade da célula. Para manter um balanço eléctrico, *MP(s)* ou potássio ou iões de hidrogénio podem ser excretados da célula (caminho 6) (Fuhrmann e Rothstein, 1968; Gadd, 1990c). No caso de células vivas, a acumulação intracelular de metal é também facilitada pelo estabelecimento de ligações metal-proteínas e peptídeos (Gadd, 1993). No que respeita ao conteúdo celular os metais pesados são também armazenados em vacúolos –

compartimentação vacuolar (Gadd, 1993).

Um número considerável de fungos, algas, bactérias, leveduras, resíduos de produtos agrícolas e variada flora aquática são conhecidos por terem capacidade para concentrar espécies metálicas a partir de soluções aquosas diluídas e acumulá-las (Aksu, 1998). No entanto, só desde os anos 80 é que esta capacidade tem sido explorada tendo em vista uma alternativa para a remoção e recuperação quantitativa de iões metálicos de águas (Sag *et al.*, 2000, 1998; El-Nady e Atta, 1996; Leborans e Novillo, 1996; Padmavathy *et al.*, 2003; Ho *et al.*, 1995; Srivastav *et al.*, 1994; Strandberg *et al.*, 1981; Huang e Huang, 1996).

Este processo alternativo de remoção de metais é uma mais valia no tratamento de elevados caudais de águas residuais contendo teores baixos de iões metálicos (Roy *et al.*, 1992; Wilde e Benemann, 1993; Veglio e Beolchini, 1997; Al-Asheh *et al.*, 2000; Ho e McKay, 2000). Nestas condições, os processos físico-químicos tradicionais apresentam desvantagens significativas, como uma remoção incompleta do metal, requererem equipamentos e sistemas de monitorização dispendiosos, consumirem elevadas quantidades de reagentes e energia e gerarem lamas tóxicas ou outros produtos residuais que requerem locais adequados para deposição. Para concentrações na gama 1-100 mg l^{-1}, e principalmente em unidades industriais de pequena e média dimensão, estes processos podem ser ineficientes ou extremamente dispendiosos (Kuyucak e Volesky, 1988).

Têm sido realizados vários estudos para encontrar novas tecnologias que reduzam a concentração de metais pesados para níveis ambientalmente aceitáveis a custos satisfatórios (Trujillo *et al.*, 1991; Aksu *et al.*, 1992; Panchanadikar e Das, 1994; Wehrheim e Wettern, 1994; Al-Asheh *et al.*, 1998; Rahmani e Sternberg, 1999). Por razões económicas, diferentes tipos de biomassa abundante têm merecido atenção e vários produtos residuais da indústria da fermentação e do processamento de algas marinhas têm sido usados na biossorção de iões metálicos (Volesky e Holan, 1995a). De acordo com Muraleedharan *et al.* (1991), a biossorção pode mesmo vir a substituir os processos de tratamento convencionais, dado o seu baixo custo aliado a elevadas eficiência e robustez.

Sendo embora um processo altamente promissor, o mecanismo da biossorção não está ainda completamente esclarecido. Admite-se a existência de vários mecanismos que, quantitativa e

qualitativamente, diferem face às espécies usadas, à origem da biomassa e ao seu processamento. Pode estar-se em presença de mecanismos diversos e complexos, sendo que a acumulação passiva pode incluir adsorção superficial de espécies iónicas simples, complexação, permuta iónica e quelatação. A acumulação intracelular está também relacionada com variados mecanismos, incluindo ligações covalentes, precipitação superficial, reacções redox ou, muitas vezes, transporte dos iões através das membranas para o interior do citoplasma das células e ligação a proteínas, lípidos e outros sítios intracelulares (Aksu *et al.*, 1999). Pode ainda ocorrer aprisionamento dos iões em capilares inter e intrafibrilares e espaços da rede de polissacarídeos estruturais, resultante do gradiente de concentração e difusão através da parede celular e membranas (Volesky e Holan, 1995a).

Diversos grupos químicos podem atrair e reter metais na biomassa: grupos acetamido da quitina, grupos fosfato e amino em ácidos nucleicos, polissacarídeos estruturais em fungos, grupos hidróxido em polissacarídeos, grupos amido, amino, sulfídrico e carboxílico em proteínas, e carboxílico e sulfato em polissacarídeos de algas marinhas (Volesky, 1990a; Kapoor e Viraraghavan, 1995; Volesky e Holan, 1995a; Gomes *et al.*, 1999). Saliente-se que a presença de alguns grupos funcionais *per si* não garante capacidade para a sorção (Volesky e Holan, 1995a).

Os processos biológicos de acumulação de metais encaixam basicamente num de dois tipos: acumulação por biomassa morta ou bioacumulação por células vivas. É nos princípios desta última que se baseiam os processos de remoção de metais em contínuo, empregues em colunas de material biológico suspenso em que há um crescimento permanente de biofilme. O processo pode decorrer de forma continuada por períodos extensos, se for superado o problema da toxicidade dos metais no crescimento celular, recorrendo, por exemplo, a organismos resistentes ao metal. A acumulação contínua de metal é função do crescimento da biomassa, que pode ser sensível a outros co-poluentes. Contudo, as células vivas têm capacidade de mutação ou recombinação melhorando os processos de acumulação de metal. Relativamente ao potencial de acumulação intracelular, é limitado e só possível para águas com baixas concentrações de metal. Como referido por diversos autores, pode apresentar elevado grau de dificuldade manter um organismo viável durante o processo de recuperação de iões metálicos (Aksu *et al.*, 1992; Brady, 1994a; Spinti, 1995; Aksu, 1998).

Estudos com células mortas (por desidratação ou tratadas quimicamente por ácidos ou outros químicos)) têm evidenciado que podem acumular iões metálicos em idêntica ou mesmo maior extensão que biomassa de células em crescimento ou inactivas. A explicação assenta na inibição do crescimento dos microrganismos para níveis elevados de metal ou quando quantidades significativas de iões metálicos são adsorvidas pelos microrganismos. De acordo com vários autores, a biossorção em células inactivadas ocorre de uma forma similar à permuta iónica (Tsezos, 1984; Nakajima e Sakaguchi, 1986; Tobin *et al.*, 1987; Kuyucak e Volesky, 1989; Aksu *et al.*, 1998).

Um conjunto de razões faz com que o uso de biomassa morta no tratamento de águas residuais se torne vantajosa (Aksu, 1998):

a) O sistema de remoção de metal não está sujeito a limitações devido a toxicidade.

b) Não há necessidade de fornecer nutrientes ao meio.

c) Os iões metálicos biossorvidos podem ser facilmente dessorvidos e a biomassa reutilizada.

d) A biomassa pode ser armazenada ou utilizada por períodos longos à temperatura ambiente sem que ocorra putrefacção.

e) A biomassa pode ser pré-tratada para melhorar a sua capacidade de biossorção.

f) O controlo do processo é simples.

A biossorção de metais pesados tem, relativamente à precipitação, a vantagem de uma melhor capacidade de adaptação a variações da concentração de metal e do pH do meio. A osmose inversa e a permuta iónica são também mais sensíveis à presença de sólidos suspensos, compostos orgânicos ou outros metais pesados. Contudo, a permuta iónica pode competir com a biossorção no que respeita à concentração residual de metal em solução.

Globalmente, são várias as vantagens do processo de biossorção relativamente aos métodos tradicionais de remoção de metais pesados em solução aquosa:

a) Utilização de materiais biológicos abundantes e de baixo custo.

b) Permite o tratamento de grandes volumes devido à cinética rápida.

c) Elevada selectividade em termos de remoção e recuperação de metais específicos.

d) Capacidade de tratamento de águas residuais contendo misturas de metais.

e) Afinidade elevada permitindo alcançar valores residuais de metal abaixo de 1 ppm.

f) Necessidades reduzidas em produtos químicos adicionais, geralmente dispendiosos.

g) Volume reduzido de resíduos perigosos gerados.

h) Possibilidade de operação numa gama alargada de condições físico-químicas (pH, temperatura, salinidade e presença de outros iões, nomeadamente Ca^{2+} e Mg^{2+}).

i) Baixos custos de investimento e de operação.

4.8.4 Avaliação do desempenho da biossorção

A avaliação de sistemas de sorção baseia-se na determinação de isotérmicas. Estas são obtidas em experiências de equilíbrio em adsorvedor fechado, conduzidas sob condições ambientais controladas, pois parâmetros com temperatura, pH e força iónica da solução podem influenciar a capacidade de sorção dum dado material.

Os modelos de isotérmicas de equilíbrio a utilizar neste trabalho, bem como os pressupostos em que se baseiam, serão apresentadas de forma detalhada no Capítulo 5, relativo à modelação matemática da biossorção.

4.8.5 Factores que afectam a bioacumulação e a biossorção de metais

Os factores analisados de seguida são comuns quer à bioacumulação quer à biossorção de

BIBLIOTECA F.E. PORTO

metais por biomassa, pelo que, por uma questão de simplificação de linguagem, usaremos tanto quanto possível o termo biossorção.

A sorção de metais por materiais biológicos depende do tipo de biomassa utilizada e respectivas diferenças na composição da parede celular, bem como do metal em análise. Contudo, outros factores devem ser considerados, como o pH da solução, concentração de outros iões em solução (que podem competir pelos mesmos sítios activos), presença de materiais orgânicos em solução (actuando como agentes complexantes), especiação do metal, intensidade luminosa, temperatura e estado fisiológico e natureza da biomassa usada (viva ou morta).

A quantidade de metal acumulado é primariamente função da concentração de metal na água (Empain *et al.*, 1980; Whitton, 1980; Foster, 1982).

4.8.5.1 Tamanho e morfologia da célula

As diferentes quantidades de metal acumulado em diferentes tipos de biomassa podem ser explicadas por diferenças no tamanho e na forma das células, além das diferenças na estrutura da parede da célula. Quanto maior a área superficial das partículas por unidade de massa de adsorvente, maior será a quantidade de metal sorvido por unidade de massa. Geralmente, o aumento da área superficial está associado à diminuição do tamanho das partículas e aumento da porosidade, acompanhado da diminuição do tamanho de poros (Weber, 1972).

Fisher (1985) registou elevados factores de concentração de metal em *Synechococcus* sp., uma pequena cianobactéria esférica, justificados como sendo devidos ao seu reduzido tamanho e consequente elevada área superficial específica.

4.8.5.2 pH da solução

A biossorção de metais por biomassa depende igualmente do pH do meio externo. Na maioria dos casos verifica-se um aumento da sorção de catiões metálicos quando aumentam os valores de pH. Contudo, valores elevados de pH podem acarretar precipitação de hidróxidos metálicos pelo que devem ser evitados em estudos de remoção de metais por biossorventes, já que seria difícil a distinção entre sorção e precipitação.

Greene e Darnall (1990) agruparam os iões metálicos em três classes de acordo com a influência do pH na biossorção por algas. Uma primeira classe formada por Al^{3+}, Be^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, UO_2^{2+} e Zn^{2+}, catiões que se apresentam fortemente ligados ao sorvente para pH > 5 e podem ser dessorvidos para pH < 2. Estes catiões metálicos ligam-se a grupos funcionais carregados negativamente na parede da célula e quando ocorre um abaixamento do pH, gera-se uma carga global positiva na parede das células que repele os catiões. Os mesmos autores sugerem também uma possível competição dos protões pelos mesmos sítios activos na parede das células, o que leva a uma redução da quantidade de metal sorvida para concentrações elevadas de H^+ (pH baixo). Espécies aniónicas como $Au(CN)_2^-$, CrO_4^{2-}, $PtCl_4^{3-}$ e SeO_4^{2-}, em que a diminuição dos valores de pH se traduz num aumento da biossorção, integram uma segunda classe. Este efeito deve-se ao aumento do número de protões ligados aos sítios activos, o que aumenta a capacidade para se estabelecerem ligações aniónicas. No caso particular das algas, a grande maioria tem ponto de carga zero entre pH 3 e 4, pelo que a carga global da parede em condições de pH baixo promove um acesso facilitado dos aniões para os sítios de ligação carregados positivamente. O terceiro grupo engloba espécies metálicas cuja sorção não é afectada pelo pH, tais como $AuCl_4^-$, Ag^+, Hg^{2+}. O mesmo acontece com a biossorção de molibdénio pela *Chlorella regularis* (Sakaguchi *et al.*, 1981), embora a sorção de outros metais por esta alga seja dependente do pH.

A variação do pH do meio pode danificar a estrutura do material biológico.

No caso concreto dos musgos aquáticos, a influência do pH na acumulação de metais pode estar relacionada com a elevada capacidade extracelular de permuta catiónica evidenciada pelas briófitas (Brown e Beckett, 1985). Num trabalho de campo, Caines *et al.* (1985) estudaram o efeito do pH sobre a acumulação de Al^{3+}, Mg^{2+} e Zn^{2+} por briófitas em águas superficiais sujeitas a precipitação ácida (pH médio anual de 4,5) tendo concluído que o pH da água era de tal modo relevante que, para valores inferiores a 5,5, os metais acumulados eram libertados para a corrente.

4.8.5.3 Temperatura

A biossorção não é necessariamente uma reacção exotérmica. A biossorção ocorre num

intervalo de temperatura relativamente estreito, entre 10 – 70ºC, de acordo com o sorvente utilizado (Garnham, 1997).

Estudos realizados com a temperatura a variar entre 5 e 40ºC mostraram efeitos distintos consoante o tipo de biossorvente usado. Em trabalhos de biossorção de metais por algas foi observado pouco efeito da temperatura (Tsezos e Volesky, 1981; Kuyucak e Volesky, 1989; Aksu e Kutsal 1991). Situação oposta foi observada por Mohan e Singh (2002) na sorção de Cd^{2+} e Zn^{2+} por um carvão activado produzido a partir de resíduos agrícolas, em que a capacidade máxima de sorção duplicou quando a temperatura passou de 10ºC para 40ºC. Comportamento idêntico registaram Al-Asheh e Duvnjak (1997) na acumulação de Cu^{2+} por uma mistura de musgos aquáticos, no intervalo de temperatura 8 – 35ºC. O aumento da biossorção de iões metálicos com a temperatura pode ser explicado pela dissociação de espécies químicas disponíveis no sorvente que, desta forma, providenciam mais locais para a fixação do metal.

4.8.5.4 Natureza do adsorvato

A solubilidade do soluto (sal do metal) contribui significativamente para o equilíbrio de biossorção. Normalmente, uma substância que é menos solúvel no solvente é mais facilmente adsorvida.

Outro factor a considerar é o raio iónico do adsorvato, que é importante quando a etapa limitante da biossorção é o transporte intraparticular, sendo a reacção tanto mais rápida quanto menor for a molécula de adsorvato.

Na sorção de iões metálicos há também a considerar o efeito da polaridade, dado que terão mais afinidade para o que for mais polar, solvente ou adsorvente (Weber, 1972; Edeline, 1992).

A quantidade adsorvida de diferentes iões metálicos pode depender também da sua electronegatividade, quer isoladamente, quer em conjunção com o raio iónico. Usando biomassa de *Rhizopus arrhizus*, Tobin *et al.* (1984) verificaram que a sorção (base molar) de metais com maior raio iónico foi superior à daqueles com raio iónico mais pequeno. Contudo, esta tendência não foi observada nas experiências de sorção de metais por farinha de colza

realizadas por Al-Asheh e Duvnjak (1999). O Cu^{2+}, com um raio iónico menor que Pb^{2+} e Cd^{2+}, foi biossorvido numa maior extensão que os outros dois iões. Uma das razões porque a sorção de Cu^{2+}, em termos de concentração molar, foi superior à dos outros iões poderá estar também associada ao número de coordenação do ião metálico. Comparando os números de coordenação dos iões em análise, o ião Cu^{2+} requer somente dois electrões adicionais para coordenar com os constituintes do biossorvente, enquanto que os restantes iões requerem pelo menos quatro electrões.

Quando a quantidade de metal removido é expressa em termos de massa, a correlação de Tobin *et al.* (1984) é aplicável aos resultados de Al-Asheh e Duvnjak (1999). A sorção de Pb^{2+} por farinha de colza é maior que a de outros metais (Cd^{2+}, Cu^{2+} e Ni^{2+}), reflexo do maior raio atómico e da sua elevada electronegatividade.

4.8.5.5 Presença de outros iões em solução

No tratamento de águas residuais, o adsorvato não existe isolado mas integrado numa mistura de compostos mais ou menos complexa, que podem ser adsorvidos conjuntamente, interferindo ou não uns com os outros.

A presença de outros catiões em solução faz diminuir a biossorção do catião metálico a remover, devido à competição entre iões pelos mesmos sítios activos da biomassa. Estudos realizados para avaliar este efeito e a competição têm permitido construir séries de selectividade de biossorção baseadas na acumulação observada em misturas de catiões metálicos com a mesma concentração. A selectividade (base molar) varia com a biomassa utilizada, por exemplo, $Ag^{+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} = Co^{2+} > Cr^{3+}$ para a microalga *Chlorella vulgaris* (Greene *et al.*, 1987), mas $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$ para musgos aquáticos (Al-Asheh e Duvnjak, 1997).

O hidrogenião (Wainwright e Beckett, 1975; Nieboer *et al.*, 1976; Stokes, 1979) e os iões cálcio e/ou magnésio (Pickering e Puia, 1969; Garland e Wilkins, 1981; Wehr, 1983) podem competir com os catiões metálicos e prejudicar a sua adsorção. Pickering e Puia (1969) observaram que o Ca^{2+} provocou uma diminuição na acumulação de Zn^{2+} por *Fontinalis antipyretica*.

De realçar também o decréscimo na bioacumulação de metais devido à presença de complexantes orgânicos no meio líquido (por exemplo, EDTA), bem como de compostos orgânicos que ocorrem naturalmente na água de rios e lagos (por exemplo, ácidos húmicos). A formação de complexos estáveis com metais em solução aquosa (Raspor *et al.*, 1981) pode reduzir a sua acumulação (Stokes, 1979). Outro facto bem documentado é a capacidade dos ácidos húmicos para formar ligações com metais como chumbo, cobre, ferro e zinco. Wehr (1983) registou a diminuição da acumulação de Zn^{2+} pelo musgo *Platipnidium riparioides* na presença de ácidos húmicos.

A extensão em que ocorre a inibição mútua de iões metálicos competitivos depende de vários factores: a concentração relativa dos solutos, dimensões relativas das moléculas adsorvidas e afinidades relativas para a adsorção (Weber, 1972).

Por outro lado, vários estudos comprovam que a sorção de um dado soluto é afectada negativamente pela existência de outros solutos na mistura, dado que ocorre mais rapidamente a saturação do adsorvente. Al-Asheh e Duvnjak (1999) observaram que num sistema ternário (Cu^{2+}-Ni^{22+}-Pb^{2+}) a capacidade de biossorção de Ni^{2+} foi grandemente reduzida pela presença dos outros catiões: 4,4 mg g^{-1} (somente Ni^{2+}) para 0,47 mg g^{-1} (mistura).

Em determinadas situações a presença de catiões promove o aumento da sorção de espécies metálicas aniónicas. A presença dos catiões faz aumentar o número ligações positivas nos sítios de ligação da biomassa e, subsequentemente, as ligações aniónicas como acontece quando se aumenta o número de protões por abaixamento do pH.

Só excepcionalmente aniões em solução afectam a biossorção de catiões metálicos. Sakaguchi *et al.* (19778) relataram um dessas raras situações, em que houve redução da sorção de urânio pela alga *Chlorella* na presença de PO_4^{2-} e CO_3^{2-}.

4.8.5.6 Luminosidade

A luminosidade diz somente respeito à bioacumulação de metais por biomassa viva. No caso da utilização de plantas como biossorvente é de admitir que factores relacionados com a sua fisiologia possam de algum modo condicionar a acumulação de metais.

Empain *et al.* (1980), em experiências realizadas para avaliar a influência da luminosidade sobre a acumulação de Cr^{3+} por musgos aquáticos (*Fontinalis antipyretica*), verificaram que esta favorece a velocidade bem como o nível de acumulação alcançado. No equilíbrio e na ausência de luz a quantidade acumulada de Cr^{3+} foi próxima de 68 mg kg^{-1} de musgo seco, mas este valor elevou-se para 91 mg kg^{-1} com uma intensidade luminosa de 4000 Lux.

4.8.5.7 Especiação metálica

A especiação dos metais em solução reveste-se de grande importância, pois como anteriormente discutido, a carga das espécies metálicas condiciona a quantidade de metal acumulado e o modo como o pH e os iões competitivos afectam a biossorção.

Provavelmente, o factor mais importante que governa a acumulação de cádmio em espécies aquáticas (plantas e animais) é a especiação, isto é, a forma em que o cádmio está presente (Taylor, 1983).

A bioconcentração de cádmio pela *Daphnia magna* é dependente da concentração de ião livre em solução (Poldoski, 1979).

Trevors *et al.* (1986) registaram um decréscimo na acumulação de cádmio por algas, quando o cádmio presente na solução se encontrava sob a forma de cloreto, $CdCl_3^-$ e $CdCl_2$, em vez de Cd^{2+}. De acordo com as condições de pH e potencial redox, o mercúrio pode existir sob as formas HgS_2^{2-}, $Hg(OH)_2$, Hg^0, $HgCl(OH)$, $HgCl_2$ e Hg^{2+}, tendo sido referido que a biossorção depende das espécies presentes em solução (Farrel *et al.*, 1993).

Têm sido realizados numerosos estudos sobre os efeitos de agentes complexantes na bioconcentração de cádmio. Poldoski (1979), utilizando NTA, EDTA e ácidos húmicos e policarboxílicos, e Hart e Scaife (1977), usando EDTA, registaram que a presença destes agentes reduziu a acumulação de cádmio por *Daphnia* e algas, respectivamente.

4.8.5.8 Estado fisiológico da biomassa

O estado fisiológico do biossorvente afecta consideravelmente a quantidade de metal acumulado. Muitos estudos têm mostrado que a biossorção de metais ocorre na mesma ou em

maior extensão com biomassa morta quando comparada com igual quantidade de biomassa viva (Tsezos e Volesky, 1981; Huang *et al.*, 1990; Brady e Duncan, 1994).

Este facto tem levado a que muitos investigadores tenham focado o seu trabalho em vários tipos de biomassa morta. De referir que certos tipos de biomassa microbiana, mesmo na sua forma não-viva, podem servir de base ao desenvolvimento de materiais biossorventes para a remoção eficiente de metais pesados (Volesky, 1987; Niu *et al.*, 1993; Muraleedharan *et al.*, 1995; Matheickal e Yu, 1996).

Quando se utilizam algas para a remoção de metais pesados em solução aquosa constata-se uma considerável diferença entre a quantidade sorvida por biomassa morta e viva. Na biomassa morta, as células são mais permeáveis e deixam entrar os metais facilmente, possibilitando a ligação destes nos componentes internos e à superfície da célula, pelo que aumenta a acumulação/biossorção de metal.

Resultados concordantes com os anteriores foram obtidos por Hall *et al.* (2001) na sorção Cu^{2+} por bactérias. Realizaram testes de sorção com biomassa activa e inactiva usando duas estirpes de *Pseudomonas syringae* (castanha e azul), bactéria tolerante a concentrações de cobre até 1000 ppm. Obtiveram, com a *Pseudomonas syringae* castanha, capacidades máximas de sorção (através do ajuste da isotérmica de Langmuir aos dados experimentais) de 0,23 e 0,26 mmol g^{-1}, para biomassa activa e inactiva, respectivamente. A *Pseudomonas syringae* azul mostrou tendência idêntica (0,31 mmol g^{-1} para as bactérias activas e 0,35 mmol g^{-1} quando inactivadas). A inactivação das bactérias por temperaturas elevadas pode resultar na desnaturação de algumas proteínas responsáveis pela adsorção. Estas alterações podem possibilitar a existência de mais grupos disponíveis para estabelecer ligações com os iões e aumentar a capacidade de acumulação.

4.8.6 Biossorventes

4.8.6.1 Introdução

Nesta secção é feita uma abordagem aos principais adsorventes biológicos utilizados na

remoção e recuperação de metais pesados de soluções aquosas e actual estado de investigação. No entanto, dado que o carvão activado tem sido o adsorvente tipicamente usado no tratamento de águas para consumo humano e águas residuais, faz-se de seguida uma breve caracterização acompanhada de alguns resultados da sua aplicação.

O carvão tem sido usado em várias formas para adsorver contaminantes ao longo dos tempos. O primeiro registo do seu uso com adsorvente data de 1550 D.C. e refere a sua utilização médica, na forma de carvão de madeira. No tratamento de água foi usado em 200 D.C. para remover 'gostos desagradáveis'. Em 1785, descobriu-se que o carvão podia acumular contaminantes da água. Carvão na forma activada foi usado como meio filtrante (e adsorvente) mais tarde, em 1800. A compreensão da adsorção pelo carvão progrediu significativamente nos séculos 19 e 20, sendo largamente difundido o seu uso em máscaras contra ataques químicos na guerra.

Os carvões activados são materiais quimicamente estáveis conhecidos por remover metais em solução aquosa, pelo que podem ser utilizados na purificação de águas residuais, em particular na remoção de complexos metálicos geralmente usados em banhos de revestimento. Estes complexos não são removidos com resinas de permuta catiónica normais.

O carvão activado pode ser produzido a partir de materiais carbonosos, incluindo carvão (betuminoso, sub-betuminoso e lenhite), turfa, madeira, casca de noz e de coco, e materiais similares. Na sua maioria, estes materiais são porosos e têm uma área superficial interna à volta de 10 m^2 g^{-1}. O processo de activação expande grandemente a estrutura da superfície interna e, deste modo, os carvões adquirem uma área superficial interna em torno dos 1000 m^2 g^{-1}. A produção mundial de carvão activado em meados da década de 90 do século XX é apresentada na Tabela 4.2 (Allen, 1995).

Tabela 4..2 Produção mundial de carvão activado.

País	Toneladas
Estados Unidos da América	150 000
Holanda	35 000
Alemanha	20 000
Japão	30 000
Reino Unido	16 000
Filipinas	15 000
França	12 000
Bélgica	10 000
Índia	5000
Itália	4000
Sri Lanka	3000
Taiwan	1000

O processo de produção passa por duas fases distintas. A primeira fase, designada por carbonização, envolve o aquecimento do material até à temperatura de 600ºC na ausência de ar. O material carbonizado é então activado por vapor a 1000ºC ou por tratamentos químicos com reagentes desidratantes e oxidantes ($ZnCl_2$, H_3PO_4, H_2SO_4). Durante esta fase as propriedades do novo carvão podem ser desenvolvidas e controladas de modo a produzir carvões com afinidades especiais. O processo de activação aumenta a área superficial do material e desenvolve a porosidade.

O carvão activado é talvez um dos adsorventes mais utilizados na indústria. O seu uso tem ocorrido em áreas tão distintas como o tratamento de efluentes, produção de água potável, recuperação de solventes, tratamento de ar, remoção da cor de águas, processamento de minérios e em muitas aplicações domésticas.

Existem algumas aplicações especiais do carvão activado na gestão de resíduos hidrometalúrgicos; na extracção de ouro de solução de cianeto (Dean *et al.*, 1972) é uma solução vantajosa quando comparada com a permuta iónica.

A legislação sobre a qualidade da água potável tem imposto restrições cada vez mais elevadas aos níveis de contaminantes na água. Por isso, tem vindo a utilizar-se carvão activado

granulado (GAC) e em pó (PAC) no processo de tratamento em coluna e em tanque agitado respectivamente, para melhorar sabor, cheiro e cor. Quanto ao GAC, é possível a sua regeneração pela utilização de uma solução ácida, enquanto o PAC é separado por sedimentação/filtração em conjunto com as lamas geradas no processo.

O adsorvente que mais atenção tem recebido é provavelmente o GAC, e as características relativas à adsorção quer de carvões comerciais quer dos produzidos com resíduos de diversos materiais têm sido objecto de estudo. Kim e Zoltek (1977) e Bowers e Huang (1981) relataram o uso de *Filtrasorb 400* na remoção de Cr(VI), tendo Alaerts *et al.* (1989) usado carvão produzido de casca de coco.

O GAC tem-se mostrado eficiente na remoção de metais pesados em solução aquosa, mas variáveis como as elevadas quantidades de água residual normalmente envolvidas, o elevado custo inerente à sua regeneração térmica (processo mais eficiente de regeneração) ou ainda a substituição por carvão virgem quando se atinge a saturação da coluna têm tornado a sua aplicação limitada. Refira-se que qualquer outro tipo de regeneração apresenta também custos elevados, dada a necessidade de uma instalação adequada e de proceder ao tratamento da corrente contendo os iões metálicos dessorvidos ou lixiviados.

Dado que no efluente a tratar normalmente existem outros compostos além dos iões metálicos, a saturação da coluna ocorre mais rapidamente, a que acresce o risco de colmatação por acumulação de sólidos. Além disso, sendo esta uma técnica de afinação, não permite, por si só, a remoção de todos os compostos inorgânicos do efluente, não podendo ser usada para reciclagem da água dum processo.

Abdel-Shafy *et al.* (1989, 1998) realizaram experiências em *batch* e em coluna com PAC e GAC (*Filtrasorb 200*) para estudar a adsorção de cádmio, chumbo, níquel e mercúrio duma água. Os resultados mostraram tratar-se de um processo promissor, com notável eficiência de remoção para o sistema em contínuo, usando uma coluna de enchimento com GAC.

Podemos ainda acrescentar uma breve lista de trabalhos relativos à remoção de diversos metais pesados em solução aquosa usando carvão activado: Huang e Ostovic (1978) e Peters *et al.* (1985), remoção de cádmio; Ferro-Garcia *et al.* (1990), Reed *et al.* (1995), Mohan e

Chander (2001), remoção de chumbo; Huang e Bowers, 1978; Perez-Candela *et al.* (1995), Dobrowolski e Stefaniak (2000), de crómio(VI); Seco *et al.* (1999), Gabaldón *et al.* (2000), de cádmio e cobre; Chen e Wang (2000), de zinco, cobre e chumbo numa coluna de leito fixo. A Tabela 4..3 mostra a capacidade de remoção de diversos tipos de carvão activado para diferentes metais.

Contudo, o carvão activado não pode ser visto como uma solução para todos os problemas, pois tem demonstrado fraca adsorção para alguns metais. Nestes casos, é necessária a adição de um agente complexante orgânico (Bhattacharya e Cheng, 1987).

Tabela 4..3 Capacidades de adsorção de iões metálicos em diferentes carvões activados.

Tipo de carvão	Metal	Q_{max} (mg g^{-1})	Referência
Carvão activado granulado	Cd	7,9	Ramos *et al.*, 1997
Carvão activado	Pb	3,0	Vasconcelos e Beça, 1994
Carvão activado granulado	Cr	147,1	Aksu *et al.*, 2002a
Duolite GT-73	Cd	66,3	Matheickal *et al.*, 1991
Filtrasorb 400	Cr(VI)	577	Faust e Aly, 1987
Darco HDC (PAC)	Cd; Zn; Pb	20,0; 22,2; 180,3	Rubin e Mercer, 1981
Nuchar WV-L (PAC)	Cd; Zn; Pb	18,0; 20,3; 170,1	Rubin e Mercer, 1981
Aqua-Nuchaar (PAC)	Cd; Zn; Pb	14,1; 14,4; 128,5	Rubin e Mercer, 1981

Como anteriormente referido, sendo a adsorção por carvão activado um processo de tratamento dispendioso e pouco eficiente em determinadas condições, a crescente preocupação dos países em desenvolvimento com as questões ambientais tendo conduzido a um aumento considerável da investigação na procura de adsorventes alternativos de baixo custo, onde se incluem os biossorventes (Bhattacharya e Venkobachar, 1984; Gupta *et al.*, 2001). Genericamente, um adsorvente pode ser considerado de baixo custo se requer um processamento mínimo, existe em abundância na natureza ou é um subproduto ou material residual de outra indústria (Bailey *et al.*, 1999). É evidente que uma melhoria da capacidade de sorção pode compensar os custos adicionais de processamento. A lista de adsorventes pesquisados é extensa e variada incluindo: casca de materiais ricos em tanino, lenhina e quitina, biomassa morta de algas, fungos, bactérias, algas marinhas e alginato, zeólitos,

argilas, turfa de musgo, turfa chinesa, lamas activadas, musgos, cinzas, lã e algodão modificados, gelatina de osso, areia impregnada com óxido de ferro e diversos resíduos e subprodutos agrícolas.

Do conceito de adsorvente de baixo custo é possível evoluir para o de biossorvente, objecto de estudo neste trabalho. Como consequência, um adsorvente biológico deve reunir tanto quanto possível características como capacidade de acumulação elevada, selectividade, regenerabilidade, compatibilidade e baixo custo. Raramente um adsorvente reunirá valores óptimos para todos os aspectos salientados.

É necessário conhecer a estrutura química dos biossorventes para modelar e prever o seu desempenho no estabelecimento de ligações com os metais em sistemas de tratamento. A efectividade global de um biossorvente para remover metais é também função da gama de concentrações, pH do meio, cinética da reacção, equipamento adoptado e composição da água residual. No processo de selecção de novos biomateriais seria uma mais valia dispor de informação acerca da identificação dos sítios de ligação em biossorventes eficientes; esta possibilitaria igualmente melhorar as propriedades complexantes dos materiais recorrendo a processos químicos ou biológicos (Fourest e Volesky, 1996).

Das condições enumeradas para os biossorventes conclui-se que a implementação de uma nova tecnologia de remoção de metais pesados deve satisfazer um conjunto de requisitos, de forma a haver competitividade técnica e económica do processo, a saber:

a) O material biológico deve apresentar uma capacidade de acumulação elevada.

b) O material biológico deve ser abundante naturalmente e apresentar baixo custo.

c) As etapas de biossorção e dessorção devem ser rápidas e eficientes.

d) O material biológico deve ser reutilizável.

e) O material deve ser facilmente adaptável a diferentes configurações de equipamentos (adsorvedores fechados, contínuos perfeitamente agitados e em coluna).

f) O metal retido pelo material deve ser de fácil libertação a custo reduzido.

Com a descoberta de novos tipos de biomassa com elevada capacidade para sorver metais há um potencial real para a introdução de toda uma família de novos biossorventes que parecem ser muito competitivos e apresentam uma relação custo-eficiência considerável na sorção de iões metálicos em soluções diluídas. Estes materiais podem constituir as bases de toda uma nova tecnologia na remoção e recuperação de metais.

Segue-se, para cada um dos subgrupos de biossorventes, uma breve caracterização acompanhada de referências a estudos efectuados.

4.8.6.2 Algas e fetos

As algas têm sido apontadas como biossorventes adequados pois existem na natureza em grandes quantidades e a baixo custo, possuem uma área superficial relativamente elevada e uma grande afinidade para estabelecer ligações (Roy *et al.*, 1992; Bakkaloglu *et al.*, 1998, Tien, 2002).

A acumulação de iões metálicos por algas parece ocorrer em duas etapas: (i) uma etapa inicial, normalmente designada por biossorção ou de acumulação passiva, em que se estabelecem ligações na superfície das células, rápida e reversível, que ocorre após um curto período de contacto entre os microrganismos e o metal; durante esta fase podem ocorrer variados processos de acumulação passiva tais como adsorção, permuta iónica, coordenação, complexação, microprecipitação e quelatação; (ii) uma segunda etapa, correspondente a uma acumulação activa, lenta e irreversível, dependente do metabolismo e envolve o transporte de iões metálicos, através da membrana, para o citoplasma da célula. Os mecanismos responsáveis por esta acumulação incluem ligações covalentes, reacções redox, precipitação superficial, cristalização na superfície da célula, difusão no interior da célula e ligações a proteínas ou outros sítios intracelulares (Wilde e Benemann, 1993; Sag e Kutsal, 1995; Garnham, 1997; Aksu, 1998).

Têm sido realizados muitos estudos sobre a acumulação de metais por algas, quer vivas quer mortas. Se bem que algas mortas tenham sido utilizadas com sucesso em experiências de remoção de iões metálicos (Holan *et al.*, 1993; Leusch *et al.*, 1995), as algas vivas podem ser mais vantajosas devido à acumulação metabólica e ao crescimento contínuo. Por exemplo,

uma lagoa de tratamento com algas vivas pode regenerar-se ela própria com o crescimento de novas células, enquanto um leito de adsorção com biomassa morta requer equipamento e uma manutenção intensiva (Terry e Stone, 2002).

As algas marinhas são recursos biológicos disponíveis em grandes quantidades em variados locais do mundo, pelo que são um biossorvente a considerar (Kaewsarn, 2002). Vários autores têm estudado a utilização de biomassa de algas marinhas, *Ascophyllum nodosum* (Chong e Volesky, 1995), *Ecklonia radiata* (Matheickal e Yu, 1996), *Sargassum fluitans* (Fourest e Volesky, 1996), *Durvillaea potatorum* (Matheickal e Yu, 1997), diversas espécies de *Sargassum* (Yang e Volesky, 1999; Davis *et al.*, 2000), *Padina* sp. (Kaewsarn, 2002), na remoção de metais pesados.

Para algumas algas marinhas identificadas parece existir uma associação entre as propriedades de permuta iónica que exibem e o seu conteúdo em polissacarídeos. Estas propriedades são particularmente vincadas nas algas castanhas. Volesky e Prasetyo (1994b) usaram a alga marinha castanha, *Ascophyllum nodosum*, na remoção de Cd^{2+} em coluna. A capacidade máxima de adsorção da alga marinha foi de aproximadamente 67 mg Cd^{2+} / g de biossorvente. Num estudo efectuado por Wilson e Edyvean (1994), as algas marinhas castanhas, *Fucus serratus* e *Laminaria digitata*, superaram o desempenho de outros materiais biológicos, como fungos, algas marinhas verdes e algas verdes unicelulares, na remoção de cádmio e mercúrio.

Se bem que as algas marinhas tenham demonstrado capacidades de sorção extremamente elevadas, Holan *et al.* (1993) constataram que este material tem tendência para se desintegrar e inchar, o que impossibilita a sua utilização efectiva em colunas. A introdução de modificações, tais como ligações cruzadas, pode melhorar a estabilidade e as propriedades mecânicas das algas. Diversos tipos de ligações cruzadas em *A. Nodosum* foram investigados na acumulação de Cd^{2+}. Os melhores resultados foram obtidos com formaldeído sob condições ácidas. Embora esta modificação reduza ligeiramente a capacidade do material, também é verdade que ao diminuir a retenção de líquidos torna a sua utilização para adsorção em coluna efectiva. A capacidade máxima de biossorção de *A. Nodosum* foi de 215 mg Cd^{2+} g^{-1} para a alga marinha em bruto e de 149 mg g^{-1} para a alga tratada com formaldeído. Esta alga marinha mostrou-se mais efectiva que outras testadas, *Sargassum natans* (135 mg Cd^{2+}

g^{-1}) e *Fucus vesiculosus* (73 mg Cd^{2+} g^{-1}).

Leusch *et al.* (1995) também investigaram diversas modificações de *A. Nodosum* e de *Sargassum fluitans* na acumulação de Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} e Zn^{2+}. As modificações incluíram ligações cruzadas por formaldeído e gluteraldeído e cravamento por polietilamina.

Embora não existindo em tão grandes quantidades como as algas marinhas, as algas de água doce representam um papel importante na remoção de metais pesados. Trabalhos realizados com diversas espécies têm demonstrado possuírem excelente potencial para a biorremoção de metais pesados, de que são exemplo a *Cladophora* (Vymazal, 1990; Oertel, 1991; Aksu *et al.*, 1996, 1998; Sobhan e Sternberg, 1999; Ozer *et al.*, 2000; Sternberg e Dorn, 2002), *Chlorella vulgaris* (Aksu e Kutsal, 1990; Aksu *et al.*, 1992; Pascucci, 1993; Sag *et al.*, 1998; Aksu e Açikel, 1999), *Scenedesmus abundans* (Terry e Stone, 2002) e *Selenastrum capricornutum* (Sloof *et al.*, 1995).

Em estudos realizados por Ahuja *et al.* (1999), biomassa da alga azul-verde *Oscillatoria anguistisssima* foi utilizada como biossorvente na remoção de zinco em solução aquosa. A acumulação de zinco registou um aumento para concentrações crescentes de metal em solução e o valor mais elevado, 641,25 mg Zn^{2+} g^{-1} de material seco, foi obtido para uma concentração residual de 129,2 mg l^{-1}. O equilíbrio de adsorção das células pode ser explicada pelas isotérmicas de Langmuir e Freundlich, se bem que para pH 5,0 os dados experimentais se tenham ajustado melhor ao modelo de Langmuir. A biossorção de zinco variou com o pH da solução e o valor óptimo ocorreu a pH aproximadamente 5,0. A capacidade de biossorção teve uma quebra de cerca de 30% a pH 6. Estes resultados estão em concordância com os estudos de Kuyucak e Volesky (1988), com algas, e de Panchanadikar e Das (1993), com bactérias. Temperaturas na gama 25 – 45ºC não produziram qualquer diferença significativa na sorção de Zn a pH 5. A biossorção de zinco por *Oscillatoria anguistissima* foi devida a um processo de permuta iónica dada a grande quantidade de iões de magnésio libertados durante a adsorção do zinco.

Outro tipo de planta aquática que tem merecido o interesse dos investigadores como sorvente são os fetos. Neste particular destaca-se a *Azolla*, um pequeno feto aquático, que tem mostrado ser capaz de adsorver de uma forma efectiva crómio e níquel de soluções e de

efluentes de galvanoplastia (Zhao e Duncan, 1998). A *Azolla*, mistura simbiótica de *Azolla filiculoides* e da alga azul-verde *Anabaena azollae*, vem sendo utilizada como fertilizante em jardins botânicos há alguns anos (Ashton e Walmsley, 1976). É capaz de colonizar rapidamente e formar uma camada à superfície da água acarretando efeitos negativos para a ecologia aquática. Assim, o controlo da sua reprodução é uma necessidade em áreas onde existe em abundância, como na África do Sul. Deste ponto de vista, obtém-se a baixo custo um biossorvente facilmente disponível e extremamente benéfico para a resolução de problemas ambientais em países em desenvolvimento.

Biomassa de *Azolla filiculoides* foi utilizada por Zhao e Duncan (1998) na remoção de Ni(II) de águas de lavagem de unidades de niquelagem. A biomassa mostrou boa estabilidade mecânica para operações repetidas em coluna, a pH bastante baixo, o que indicia que pode ser aplicada num sistema de escoamento contínuo. A análise da eficiência de regeneração dos vários ciclos indicou que a capacidade de acumulação do metal pela biomassa não foi significativamente afectada pelos repetidos processos de sorção/dessorção. Assim, a reutilização da biomassa de *Azolla* para tratamento de soluções aquosas de níquel foi considerada viável.

Relativamente a estes biossorventes existe um extensíssimo conjunto de trabalhos que aqui poderiam ser referidos. Contudo, na Tabela 4.4 apresentam-se somente alguns resultados de trabalhos recentes relativos a capacidades máximas de remoção de metais pesados.

Tabela 4.4 Capacidades de biossorção de iões metálicos (Q_{max}) para diferentes espécies de algas e fetos.

Tipo de biomassa	Metal	Q_{max} (mg g^{-1})	Referência
Ascophyllus nodosum	Cd	100,1	Volesky, 1994a
Azolla filiculoides (feto)	Ni	43,4	Zhao e Duncan, 1998
Chlorella vulgaris	Cr	27,8	Sag *et al.*, 1998
Cymodocea nodosa	Cu; Zn	52,7; 46,6	Sánchez *et al.*, 1999
D. potatorum (pré-tratada)	Cd	125,9	Matheickal *et al.*, 1999
Ecklonia radiata	Cd	112,4	Matheickal e Yu, 1996
Oscillatoria anguistissima	Zn	641,2	Ahuja *et al.*, 1999
Sargassum filipendula I	Cd; Cu	74,2; 56,6	Davis *et al.*, 2000
Sargassum fluitans	Cd; Cu	79,8; 50,8	Davis *et al.*, 2000
Sargassum sp. (Filipinas)	Cd	101,2	Davis *et al.*, 2000
Sargassum vulgare	Cd; Cu	88,8; 59,1	Davis *et al.*, 2000
Spirogyra (alga verde)	Cr	14,7	Gupta *et al.*, 2001
Ulothrix zonata (alga verde)	Cu	176,2	Nuhoglu *et al.*, 2002

4.8.6.3 Bactérias

Uma bactéria que habitualmente aparece no processo biológico de lamas activadas, *Zoogloddea ramigera*, foi utilizada como biossorvente na remoção de iões Pb(II), Cu(II), Fe(III) e Ni(II) por Sag e Kutsal (1995). O pH óptimo para a adsorção foi estabelecido ser 4,5 para o chumbo e o níquel, 4 para o cobre e 2 para o ferro. Os dados de equilíbrio foram bem ajustados pelas isotérmicas de Langmuir e de Freundlich. Para esta bactéria, Norberg e Persson (1984) registaram uma capacidade máxima de biossorção de Cu^{2+} de 270,4 mg g^{-1}, a pH 5,5 e concentrações de metal na alimentação na gama 25-125 mg l^{-1}.

Em experiências realizadas em sistema fechado, Churchill *et al.* (1995) recorreram à *Escherichia coli* para remover Cr^{6+}, Cu^{2+}, Co^{2+} e Ni^{2+}.

Niu *et all.* (1993) obtiveram uma acumulação de 116 mg Pb^{2+} por grama de biomassa morta de *Penicillium chrysogenum*. Outros tipos de biomassa de bactérias (*Bacullus mycoide*, *Penicillium* sp., e *S. Longwoodensis*) foram empregues no estudo não se mostrando, contudo, tão efectivas como a biomassa de *Penicillium*.

A bactéria gram-negativa *Sphingomonas paucimobilis* tem exibido uma grande tolerância ao cádmio, pelo que Tangaromsuk *et al.* (2002) estudaram as suas propriedades de biossorção. Os autores observaram que estas bactérias são capazes de sobreviver em meios contendo valores de cádmio tão elevados como 200 mg l^{-1}, sendo que o seu crescimento foi inibido para concentrações na gama 25-200 mg l^{-1}. O estudo indicou que células vivas de *Sphingomonas paucimobilis* possuem uma capacidade para remover Cd^{2+} mais elevada que células mortas. A biossorção do metal pela biomassa de bactérias foi influenciada pelo pH inicial da solução aquosa e pela concentração de biossorvente. Os resultados deste estudo demonstraram que células vivas desta bactéria podem remover cádmio em solução aquosa com uma eficiência relativamente elevada, que atingiu cerca de 84% a pH 6,0.

Esposito *et al.* (2001) estudaram a utilização de uma suspensão de células liofilizadas da bactéria *Sphaerotilus natans* na biossorção de Cd^{2+} e Cu^{2+} em solução aquosa. Os dados experimentais revelaram que as paredes das células da biomassa contêm dois grupos ácidos principais (polissacarídeos e lípidos) numa quantidade total de 5 meq g^{-1}, responsáveis pela sua capacidade de sorção. Como esperado, para ambos os metais a extensão da biossorção foi reprimida por uma diminuição do pH. O efeito da concentração de biomassa teve orientação distinta face ao valor do pH de equilíbrio e ao tipo de metal adsorvido. No caso da sorção de cobre a pH > 5, o aumento da concentração de biomassa acarretou uma diminuição da acumulação máxima específica de metal devido provavelmente a um fenómeno de agregação das células; pelo contrário, para pH ácido, a tendência anterior inverteu-se talvez porque ocorre um efeito de hidrólise parcial dos constituintes das paredes das células. Um comportamento diferente foi constatado na biossorção do cádmio relativamente à concentração de células bacterianas: o efeito da concentração de biomassa é menos evidente e oposto ao do Cu^{2+} a pH 6 e 3. Os valores das capacidades máximas de adsorção foram de 43,8 e 57,5 mg g^{-1} para Cd^{2+} e Cu^{2+}, respectivamente. Estes e outros valores de capacidades máximas de adsorção de iões metálicos pesados por bactérias encontram-se registados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Capacidades de biossorção de iões metálicos para diferentes espécies de bactérias.

Tipo de biomassa	Metal	Q_{max} (mg g^{-1})	Referência
Bacillus cereus	Cd	9,0	Fry *et al.*, 1992
Bacillus spp.	Cd	21,4	Fry *et al.*, 1992
Bacillus subtilis	Cu	8,9	Volesky, 1990b
Bacillus subtilis (tratado)	Cu	78,8	Volesky, 1990b
Penicillium chrysogenum	Pb	116,0	Niu *et al.*, 1993
Penicillium chrysogenum	Cd	43,8	Fourest *et al.*, 1994
Pseudomonas aeruginosa	Cd; Cu	42,7; 19,1	Chang *et al.*, 1997
Pseudomonas testoteroni	Cd	41,6	Rudolph, 1993
R. mucilaginosa	Cd	4,7	Norris e Kelly, 1979
S. lipolytica	Cd	5,8	Norris e Kelly, 1979
Sphaerotilus natans	Cd; Cu	43,8; 57,5	Esposito *et al.*, 2001
Zooglodea ramigera	Cu	270,4	Norberg e Persson, 1984
Zooglodea ramigera	Cu	35,9	Sag e Kutsal, 1995

Biomassa de muitas outras bactérias tem sido alvo de estudos de sorção de metais pesados como *Arrthrobacter sp.* (Pagnanelli *et al.*, 2000), *Pseudomonas syringae* (Cabral, 1992), bactérias gram-positivas e gram-negativas (Gourdon *et al.*, 1990), *Arthrobacter globiformis* e *viscosus* ((Scott e Palmer, 1988) e *Alcaligenes sp.* (McEntee *et al.*, 1983).

4.8.6.4 Fungos e leveduras

Os fungos e as leveduras podem acumular iões metálicos tóxicos como chumbo, cádmio, cobre, níquel e zinco em quantidades substanciais. Células vivas ou mortas possuem uma capacidade notável para acumular iões de metais pesados. Esta capacidade tem gerado interesse na sua utilização para remover metais tóxicos de águas residuais e recuperar metais preciosos (ouro e prata) de águas de processo.

O potencial de biomassa de fungos no tratamento de águas residuais contaminadas com metais pesados e na recuperação de metais em efluentes da indústria de extracção mineira ou metalúrgica foi reconhecido por Zajic e Chiu (1972), Jilek *et al.* (1975), Shumate *et al.* (1978), Lloren (1979) e Gadd (1996).

No processo de biossorção, podem estar envolvidos, como já foi referido, vários processos químicos (adsorção, permuta iónica, ligações covalentes), envolvendo locais de sorção nos microrganismos como os grupos amino, fosfato, carboxílico, hidróxido e sulfídrico (Frurest e Volesky, 1997; Kapoor *et al.*, 1999). Neste contexto, Hafez *et al.* (1997) e Kapoor e Viraraghavan (1997) apresentam as células das paredes dos fungos e respectivos componentes como os grandes responsáveis pela biossorção.

De salientar que a biomassa de fungos pode acumular metais pesados em solução aquosa mesmo na ausência de actividade fisiológica (Gadd e White, 1989).

Diversas espécies de fungos como *Aspergillus niger*, *Penicilium spinulum*, *Rhizopus arrhizus* e *Phanerochaete chrysosporium* têm sido estudadas na biossorção de metais pesados, sendo que o mecanismo do processo parece depender da espécie (Zhou e Kiff, 1991; Hafez *et al.*, 1997; Kapoor e Viraraghavan, 1997).

Say *et al.* (2001) estudaram a biossorção de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) pelo fungo filamentoso *Phanerochaete chrysosporium* para concentrações na gama 5 - 500 mg l^{-1}. A capacidade máxima de biossorção foi registada a pH 6,0 e o equilíbrio estabelecido ao fim de um período de 6 h. Este fungo é conhecido pela capacidade de remover metais pesados adsorvendo-os nos seus micélios (Mittar *et al.*, 1992).

Dados de equilíbrio e cinéticos da biossorção de cobalto por um biossorvente obtido a partir do fungo *Rhizopus spp* foram obtidos por Suhasini *et al.* (1999). Este biossorvente foi produzido fazendo crescer o fungo referido num meio composto por dextrose, extracto de levedura e fosfato de di-amónio. O biossorvente, com uma área superficial específica de 256,8 m^2 g^{-1}, mostrou uma elevada capacidade para acumular Co^{2+} na gama estudada (0 – 200 mg l^{-1}). A acumulação no equilíbrio atingiu o valor máximo a pH 7,0 e diminui com o aumento da temperatura no intervalo 30 – 45ºC.

Dilek *et al.* (2002) investigaram o uso do fungo de putrefacção branco *Polyporous versicolor* como biossorvente para a remoção de níquel. A temperatura de 35ºC pareceu ser a óptima e foi alcançada uma capacidade máxima de sorção de 57 mg g^{-1}. Este valor é bastante elevado quando comparado com os 5 mg Ni^{2+} g^{-1} para biomassa do fungo *Rhizopus nigricans* e

Absidia orchidis (Holan e Volesky, 1995). Para espécies de fungos *R arrhizus*, a capacidade de adsorção foi de 18 mg Ni^{2+} g^{-1} de biomassa seca (Fourest e Roux, 1992). A capacidade de biossorção pelo *P. versicolor* de 45 mg Ni^{2+} g^{-1}, referida por Yetis *et al.* (1998), foi ligeiramente menor que a obtida por Dilek *et al.* (2002). Comparando as capacidades de biossorção de diferentes fungos da putrefacção brancos, Yetis *et al.* (1998) registaram 19 mg Ni^{2+} g^{-1} de biomassa seca para o *Phanerochaete chrysosporium*. Na Tabela 4.6 são apresentados alguns valores de capacidades máximas de biossorção de catiões metálicos por diferentes espécies de fungos e leveduras.

Tabela 4.6 Capacidades de biossorção de iões metálicos para diferentes espécies de fungos e leveduras.

Tipo de biomassa	Metal	Q_{max} (mg g^{-1})	Referência
Absidia orchidis	Ni	5,0	Holan e Volesky, 1995
Phanerochhaete chrysosporium	Cd; Cu; Pb	23,0; 20,2; 69,8	Say *et al.*, 2001
Phanerochhaete chrysosporium	Ni	19,0	Yetis *et al.*, 1998
Phanerochhaete chrysosporium (células vivas/mortas/repouso)	Pb	33,0; 61,4; 161,3	Yetis *et al.*, 2000
Polyporous versicolor	Ni	45,0	Yetis *et al.*, 1998
Polyporous versicolor	Ni	57,0	Dilek *et al.*, 2002
Rhizopus arrhizus	Cd	28,1	Fourest *et al.*, 1994
Rhizopus arrhizus	Cr	58,1	Sag *et al.*, 1998a
Rhizopus arrhizus	Ni	18,0	Fourest e Roux, 1992
Rhizopus arrhizus (fresco)	Cd	44,9	Yin *et al.*, 1999
Rhizopus arrhizus (pré-tratado)	Cd; Cu; Pb; Zn	63,0; 38,1; 126,4; 34,7	Yin *et al.*, 1999
Rhizopus arrhizus (seco)	Cd	42,7	Yin *et al.*, 1999
Rhizopus nigricans	Cr	123,5	Bai e Abraham, 2002
Rhizopus nigricans	Ni	5,0	Holan e Volesky, 1995
Rhizopus spp	Co	190,0	Suhasini *et al.*, 1999
Sacchaaromyces cerevisiae	Cd	11,0-45,0	Volesky, 1994a

Um conjjunto alargado de trabalhos relativos à sorção de metais pesados por fungos e leveduras poderia ser acrescentado, como a utilização de células das leveduras *Candida utilis* (Muter *et al.*, 2001, 2002), *Kluyveromyces marxianus* (Aksu e Dönmez, 2000) e

Sacchaaromyces cerevisiae (Ting e Teo, 1994; Wilhelmi e Duncan, 1995; Volesky e May-Phillips, 1995b; Brady *et al.*, 1994b; Engl e Kunz, 1995; Vasudevan *et al.*, 2002), e dos fungos *Rhizopus arrhizus* (Özer *et al.*, 1997; Sag *et al.*, 1998b), *Rhizopus nigricans* (Sudha e Abraham, 2001), *Phanerochaete chrysosporium* (Sağlam *et al.*, 1999) e *Aspergillus flavus* (Hafez *et al.*, 1997).

4.8.6.5 Resíduos biológicos (agrícolas, florestais)

Dada a sua abundância, reduzido valor comercial e o facto de criarem problemas de deposição, determinados resíduos agrícolas podem ter potencial como adsorventes de baixo custo. Tem sido referido que diversos subprodutos agrícolas apresentam uma capacidade natural de permuta iónica (Randall *et al.*, 1978). Estruturalmente, os subprodutos agrícolas são constituídos por lenhina, celulose, hemicelulose e algumas proteínas, que fazem deles adsorventes efectivos de catiões metálicos divalentes (Laszlo e Dintzis, 1994). Varma *et al.* (1989), usando uma suspensão de lenhina a pH 4,7, registaram uma remoção de 95% do cobre em solução. Estudos anteriores mostraram a capacidade de resíduos celulósicos para adsorver iões de metais pesados em solução aquosa (Okieimen et al., 1988; Okieimen e Okundaye, 1989; Eromosele e Otitolaye, 1994; Eromosele *et al.*, 1996). Alguns destes subprodutos incluem a casca de amendoim, de arroz, de semente de soja, carolo de milho e resíduos de fruta, os quais além de mais baratos que as resinas comerciais são ainda biodegradáveis e provêm de recursos renováveis.

A casca de árvore é um subproduto da indústria da madeira, efectivo como sorvente devido ao seu elevado conteúdo em tanino. Os grupos poli-hidroxi-fenólicos do tanino são as espécies activas no processo de adsorção. A permuta iónica ocorre com o desalojar pelos catiões metálicos dos grupos hidróxil-fenólicos adjacentes, formando um quelato (Randall *et al.*, 1974; Vázquez *et al.*, 1994).

Um dos problemas da utilização de materiais contendo tanino é a coloração da água pelos fenóis solúveis. Um pré-tratamento químico da casca pode superar o problema. Pré-tratamentos com formaldeído acidificado (Vázquez *et al.*, 1994), ácido, base ou formaldeído (Alves *et al.*, 1993) têm mostrado eliminar a acção dos componentes coloridos sem contudo afectar significativamente a capacidade. Embora os pré-tratamentos aumentem os custos,

alguns ssão necessários no controlo da cor.

Também ricos em tanino, os resíduos agrícolas têm sido igualmente usados na sorção de metais. Neste contexto, têm surgido registos da preparação de carvões activados a partir de casca dee arroz (Srinivasan *et al.*, 1988), casca de coco (Arulanantham *et al.*, 1989), serrim de coqueirco (Kadirvelu *et al.*, 2000), medula de fibra de coco (Namasivayam e Kadirvelu, 1999; Kadirvellu *et al.*, 2001) e vários produtos residuais da agricultura (Marshall *et al.*, 1993).

Vários rresíduos agrícolas não convencionais, como casca de noz moída (Periyasamy *et al.*, 1991) e casca de coco (Muthukumran *et al.*, 1995), serviram para a preparação de carvões activadoos aplicados na remoção de crómio hexavalente de águas residuais.

Hasan *ett al.* (2000) experimentaram a utilização de cinza de planta da borracha como sorvente de baixco custo para remover sulfato de níquel. As plantas de borracha são cultivadas na Malásia numa escala comercial, pelo que existem em abundância resíduos desta planta provenieentes das indústrias de exploração florestal e do mobiliário. Os resíduos são usados como coombustível em pequenas indústrias como alternativa energética. As cinzas resultantes são depoostas em terrenos agrícolas e estão disponíveis em volumes consideráveis. Os resultadoos experimentais obtidos levaram os autores a concluir tratar-se de um biossorvente apto parra a remoção de níquel em solução diluída, em que a extensão da remoção é fortemennte dependente do pH do meio. A biossorção pode ser descrita por uma reacção reversíveel de 1ª ordem.

Estes subbprodutos biológicos podem ser usados tal e qual, se bem que a sua modificação pode melhorarr as capacidades naturais de permuta iónica e por esta via acrescentar-lhes valor (Wing *ett al.*, 1997). Um estudo recente relata que uma reacção termoquímica entre amido ou fibra de milho e ácido cítrico permitiu obter produtos com grande apetência para estabelecer ligações com iões cobre (Sessa e Wing, 1998) e com elevada capacidade de permuta catiónica (Wing, 1996). Wing (1996) relatou ainda que, aquecendo ácido cítrico, forma-se um anidrido reactivo que se combina com grupos hidroxilo do açúcar para formar uma ligação éster, a qual conduz aos grupos carboxilo carregados negativamente. Este aumento em grupos carboxílico aumenta a capacidade para estabelecer ligações com iões metálicos carregados positivamente.

Ranganathan (2000) utilizou folhas de *Casurina equisetifolia* para preparar carvões activados, tendo estudado a sua eficiência na remoção de crómio tri e hexavalente. A *Casurina* é uma planta abundante na floresta da Índia, mas as suas folhas são resíduos inadequados até como forragem. Por isso o resíduo foi usado como matéria-prima barata para a preparação do carvão. Para valores baixos de pH (2 – 3) a remoção do Cr(VI) foi bastante elevada, resultado obtido por diversos autores (Alaerts *et al.*, 1989; Muthukumran *et al.*, 1995; Sharma e Forster, 1996). As razões podem ser a redução parcial do Cr(VI) a Cr(III) na superfície do carvão e a atracção electrostática entre a superfície do carvão altamente protonada e a maior parte das espécies de crómio. Para valores de pH reduzidos (2,0 e 2,5) algum do crómio reduzido é dissolvido em solução aquosa. O intervalo de pH óptimo correspondente à remoção máxima de Cr(VI) foi 2,5 – 3,0.

Alguns dos carvões produzidos foram tratados quimicamente com H_2SO_4, fosfato e $ZnCl_2$; os tratados com cloreto de zinco ou com ácido sulfúrico revelaram-se mais efectivos na remoção de Cr(VI) e Cr(III), respectivamente. Ficou ainda mostrado que os carvões podem ser regenerados e reutilizados sem perda de eficiência de adsorção.

Um estudo de Senthilkumaar *et al.* (2000) refere a utilização de resíduos de fruta (RF) (laranja, maça, ananás, uvas e tâmaras), obtidos da indústria de sumos, como biossorvente para remoção de Cd(II), Cu(II), Hg(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II). As propriedades de permuta catiónica deste material podem ser atribuídas à presença de grupos funcionais carboxilicos e fenólicos, presentes na matriz celulósica e em materiais associados à celulose tais como hemicelulose e lenhina. Aliás, existe documentação considerável referindo que várias biomoléculas, polissacarídeos, proteínas e polímeros extracelulares contendo grupos PO_4^{3-}, $RCOO^-$ e SO_4^{2-} são responsáveis pela bioacumulação de metais pesados (Beveridge e Murray, 1980; Tobin *et al.*, 1984; Barkley, 1991). Os resíduos de fruta foram também sujeitos a um tratamento com oxi-cloreto de fósforo (P-RF). Este estudo veio mostrar uma vez mais que o pH da solução é das variáveis mais importantes na adsorção de metais por biossorventes. Influencia a especiação dos iões metálicos e a ionização dos grupos funcionais à superfície do material. A eficiência de remoção de P-RF foi maior que a de RF, particularmente para valores baixos de pH. Isto vem evidenciar que a adição de grupos fosfato aos grupos carboxílicos e fenólicos já existentes melhora a capacidade de adsorção de RF. A

remoção dos metais pesados por P-RF apresentou a ordem que segue: Cu(II) > Pb(II) > Ni(II) ≥ Zn(II) > Hg(II) = Cd(II).

Vaughan *et al.* (2001) utilizaram carolo de milho modificado para remover diversos iões divalentes (Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} e Zn^{2+}) em solução aquosa. Os carolos de milho possuem um elevado volume e são um subproduto agrícola de baixo custo. Na sua composição encontram-se materiais poliméricos como celulose, hemicelulose e lenhina correspondendo a 90% da matéria seca, que possuem muitos grupos funcionais. Os carolos foram modificados por tratamento com ácido cítrico ou ácido fosfórico. Em ambos os casos a quantidade de metal adsorvido aumentou e registou valores similares aos das resinas comerciais Duolite GT-73 e CMC em soluções de metal simples.

Um estudo de Eromosele e Abare (1998) relata a remoção de iões ferro e zinco usando cascas de sementes para produção de manteiga vegetal; foram estudados os efeitos do metanol e do isopropanol no equilíbrio e dinâmica da sorção. Os resultados mostraram que capacidade de sorção de Fe(II) e do Zn(II), no equilíbrio, foram realçadas pelo metanol mas deprimidas pelo isopropanol. Para as experiências dinâmicas (em coluna) as quantidades de iões removidos de soluções aquosas e não-aquosas foram comparáveis.

Um outro estudo que refere a modificação do material por tratamento químico foi efectuado por Lee *et al.* (1998). A instabilidade estrutural e a baixa capacidade de permuta catiónica de resíduos de maça em bruto foram melhoradas por tratamento químico com fósforo. Uma vez mais se constatou que o processo de remoção de cobre, chumbo e cádmio por biossorção depende do pH da solução. O rendimento da remoção de metal pelo resíduo quimicamente modificado foi muito elevado quando comparado com o resíduo bruto, especialmente a pH baixo, o que foi devido à presença dos grupos fosfato.

Apresentam-se na Tabela 4.7 valores de capacidade máxima de sorção de metais em resíduos biológicos (agrícolas e florestais).

Neste grupo de biossorventes poderia ser acrescentado um número considerável de estudos com casca de pinheiro (Alves *et al.*, 1993; Vasconcelos e Beça, 1993 e 1994; Vázquez *et al.*, 1994), resíduos e folhas de chá (Tee e Khan, 1988; Orhan e Büyükgüngör, 1993; Singh *et al.*,

1993), serradura (Dikshit, 1989; Bryant *et al.*, 1992; Zarraa, 1995), casca de carvalho e de abeto (Masri *et al.*, 1974), bolo de soja (Daneshvar *et al.*, 2002), casca de arroz (Ajmal *et al.*, 2003), cascas de coníferas (Seki *et al.*, 1997), resíduos de laranja (Ghimire *et al.*, 2002) e casca de pinheiro *Pinus pinaster* (Vázquez *et al.*, 2002).

Tabela 4.7 Capacidades de biossorção de iões metálicos em diferentes resíduos biológicos.

Tipo de biomassa	Metal	Q_{max} (mg g^{-1})	Referência
Carolo de milho modificado	Cd; Pb; Zn	66,3; 149,2; 34,6	Vaughan *et al.*, 2001
Carvão bagaço cana-de-açúcar	Cd; Zn	38,0; 31,1	Mohan e Singh, 2002
Carvão de casca de amêndoa Carvão de caroço de azeitona Carvão de casca de coco Carvão de caroço de pêssego	Cd; Zn	2,5; 6,7 6,0; 5,1 11,9 3,3; 5,0	Ferro-Garcia *et al.*, 1988
Carvão de casca de coco	Cd; Zn	11,1; 12,8	Budinova *et al.*, 1994
Carvão de caroço de damasco		12,0; 13,2	
Casca de avelã	Cd; Cr; Zn	5,4; 17,7; 1,8	Cimino *et al.*, 2000
Casca de pinheiro	Cd	28,0; 14,2	Al-Asheh e Duvnjak, 1997, 1998a
Casca de semente de algodão Casca de soja	Zn	17,7 4,0-20,0	Marshall e Johns, 1996
Cinza da arvore da borracha	Ni	3,1	Hasan *et al.*, 2000
Farelo de arroz	Zn	5-17	Marshall e Johns, 1996
Folhas de chá usadas (tratadas quimicamente)	Pb	181,8	Singh *et al.*, 1993
Pé de girassol	Cd; Zn	42,2; 30,7	Sun e Shi, 1998
Pedaços de borracha	Cd; Zn	130; 100	Zarraa, 1998

4.8.6.6 Plantas / Musgos aquáticos

Nos sistemas aquáticos é normal os metais pesados aparecerem agregados a partículas de matéria orgânica, que acabam por sedimentar e acumular-se no fundo. Da realização de estudos experimentais usando marcadores radioactivos estabeleceu-se que muitas plantas aquáticas com raízes acumulam primeiramente espécies químicas a partir dos sedimentos do que da água (Jackson, 1998). Dado que as espécies metálicas também estão presentes na

coluna de água, parte da acumulação ocorre através de partes da planta acima dos sedimentos. No caso das macrófitas flutuantes livres, esta é mesmo a única fonte de acumulação de metais (Cardwell *et al.*, 2002).

Determinadas espécies de plantas aquáticas de água doce podem apresentar concentrações de metal no seu interior da ordem de 100000 vezes superior à existente no meio que as rodeia (Albers e Camardese, 1993). Esta característica permite que sejam usadas como bioindicadores de contaminação metálica, que de outro modo seria difícil detectar.

Cardwell *et al.* (2002) utilizaram 15 espécies diferentes de macrófitas aquáticas para avaliar a extensão da contaminação por metais pesados (Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} e Zn^{2+}) de alguns rios urbanos em Queensland, Austrália. As espécies submersas *Myriophyllum aquaticum* acumularam todos os metais nos níveis mais elevados (Zn^{2+}: 4300 μg g^{-1}; Cu^{2+}: 431 μg g^{-1}; Pb^{2+}: 64 μg g^{-1}; Cd^{2+}: 6,55 μg g^{-1} em peso seco), tendo as macrófitas emergentes também exibido quantidades relativamente elevadas de metal nas suas raízes. Quanto à acumulação pelas folhas, as espécies submersas e as flutuantes apresentaram quantidades relativamente elevadas para os metais em estudo, comparadas com as folhas das espécies das macrófitas aquáticas emergentes (Cardwell *et al.*, 2002).

Papel idêntico é desempenhado pelas briófitas aquáticas, onde se destacam os musgos aquáticos, material utilizado neste trabalho. Os musgos aquáticos mostram uma elevada capacidade para assimilar nutrientes, compostos orgânicos tóxicos (pesticidas) e metais pesados, conduzindo a concentrações no interior da planta várias vezes superior à do meio ambiente que as rodeia (Wehr e Whitton, 1983; Reddy e De Busk, 1985).

Devido às suas características fisiológicas e ambientais e ao facto de estarem dispersos na maioria dos rios Europeus (Whitton *et al.*, 1981) os musgos aquáticos têm sido usados com sucesso como indicadores biológicos de águas superficiais (lagos, rios) contaminadas por metais pesados (Mouvet, 1984, 1985; Kelly *et al.*, 1987; Gonçalves *et al.*, 1992, 1994, 1998; Vincent *et al.*, 2001; Martins *et al.*, 2002). A sua capacidade de acumulação permite uma integração de flutuações casuais da concentração de metal na água durante longos períodos de tempo (Whitehead e Brooks, 1969).

Assim, da análise dos resultados destes estudos de monitorização, ressaltou a capacidade dos musgos para acumular metais pesados, ponto de partida para o interesse por este material como biossorvente para remoção e recuperação de metais em solução aquosa.

A substancial capacidade de retenção catiónica das briófitas advém do facto dos constituintes das paredes das células poderem estabelecer ligações iónicas com catiões na forma solúvel, devido aos grupos carregados negativamente (maioritariamente grupos carboxílico) que existem nessas paredes. Acresce ainda que os iões podem ser retidos em partículas ou nos espaços intracelulares. De acordo com Brown e Bates (1990), a eficiência da retenção de catiões metálicos por uma determinada espécie depende do número e natureza dos locais de ligação extracelulares, da idade dos tecidos e das condições de crescimento.

Os resultados obtidos mostram que a acumulação de metais traço por briófitas resulta essencialmente de processos físico-químicos tais como a permuta catiónica ao nível da parede das células, aliás como proposto por diversos autores (Clymo, 1963; Kirchhoff *et al.*, 1988; Breuer e Melzer, 1990a; Wieder, 1990; Baudin *et al.*, 1991). A importância deste mecanismo tem sido igualmente descrita para a acumulação de Zn, Co e Ag por outras plantas aquáticas e particularmente algas (Baudin, 1974; Nucho e Baudin, 1989; Garnier e Baudin, 1989).

As briófitas têm também capacidade para acumular poluentes atmosféricos persistentes e, após investigações na Suécia (Rüling e Tyler, 1968), têm sido extensivamente usadas para monitorizar metais pesados na atmosfera (Tyler, 1990). Muitos estudos realizados nos últimos anos (Schaug *et al.*, 1990; Steinnes *et al.*, 1992; Markert, 1993; Sérgio *et al.*, 1993; Rühling, 1994; Herpin *et al.*, 1996; Markert *et al.*, 1996a,b; Grodzinska *et al.*, 1999; Fernández *et al.*, 2000; Genoni *et al.*, 2000; Gerdol *et al.*, 2000; Bargagli *et al.*, 2002; Figueira *et al.*, 2002) têm mostrado a vantagem do recurso a variadas espécies de musgos para detectar e monitorizar a deposição de metais nos ecossistemas terrestres, de uma forma bastante rápida e a custos razoáveis.

A turfa de musgo constitui também um sorvente relativamente pouco dispendioso e largamente disponível, que tem demonstrado capacidades de adsorção interessantes para uma grande variedade de iões metálicos. Na Tabela 4.8 são dadas algumas capacidades máximas de adsorção para turfa. A turfa é um material um tanto complexo, formado por matéria

orgânica em vários estágios de decomposição, cujos principais constituintes são lenhina e celulose.. Estes constituintes, principalmente a lenhina, contêm diversos grupos funcionais polares como álcoois, aldeídos, acetonas, ácidos, hidróxidos fenólicos e éteres que podem estar envolvidos no estabelecimento de ligações químicas. Como resultado destas propriedades, a turfa de musgo apresenta uma elevada capacidade de permuta catiónica e é um adsorvente efectivo na remoção de metais pesados.

Pesquisas efectuadas por Sharma e Forster (1993) mostraram ser a turfa de musgo cerca de seis vezes mais efectiva que carvão obtido a partir de casca de coco na remoção de crómio hexavalente.

Partículas de biomassa imobilizada contendo turfa de musgo foram utilizadas para remover metais pesados das águas de escorrimento de uma mina por Spinti *et al.* (1995). Estas partículas revelaram uma elevada afinidade para o Fe^{2+} e o Al^{3+}, comparada com a demonstrada para com o Cd^{2+}, Cu^{2+} e Zn^{2+}.

Quanto ao mecanismo de adsorção do metal pela turfa, Chen *et al.* (1990) mostraram que a adsorção de Cu(II) por turfa eutrófica e oligotrófica é devida a processos de complexação e de permuta iónica. A quantidade adsorvida por cada um dos processos depende do tipo de turfa bem como de outras condições. Para concentrações elevadas de metal em solução, a complexação tem uma importância cerca de dez vezes superior à da permuta iónica (Chen *et al.*, 1990)). A capacidade de adsorção e os valores de permuta iónica e complexação dependem de parâmetros como o pH, força iónica, tipo de turfa e concentração do metal em solução. Existem muitos tipos diferentes de turfa disponíveis apresentando variações consideráveis nas propriedades químicas e físicas.

Na Tabela 4.8 apresentam-se valores de capacidade máxima de biossorção de catiões de metais pesados por plantas e musgos aquáticos.

Tal como para outros sorventes, a turfa pode ser modificada de forma a melhorar a sua capacidade de sorção. A adsorção de vários metais por turfa modificada foi investigada por Kertman *et al.* (1993). Embora não indicando o tipo de modificação, os autores referem a utilização de reagentes bastante baratos e de fácil aquisição no mercado que aumentaram o

número de grupos ionogénicos pela formação de grupos sulfureto. A turfa modificada exibiu capacidades de remoção de 114 mg Cu^{2+} g^{-1}, 76 mg Cr^{6+} g^{-1}, 132 mg Ni^{2+} g^{-1}, 90 – 230 mg Pb^{2+} g^{-1} e 104 mg Zn^{2+} g^{-1}. O biossorvente modificado também foi testado em coluna com um efluente de uma unidade de armazenamento de baterias (100 mg de metal l^{-1}). Uma massa de 25 g continuou efectiva depois de 10 l de efluente terem passado pela coluna.

Tabela 4.8 Capacidades de biossorção de iões metálicos para diferentes espécies de plantas e de musgos aquáticos.

Tipo de biomassa	Metal	Q_{max} (mg g^{-1})	Referência
Calymperes delessertii (musgo)	Cd	46,6	Low e Lee, 1991
Eichhornia crassipes (macrófita)	Cu; Zn	23,1; 19,2	Schneider *et al.*, 1999
Musgos (mistura)	Cd; Cu; Ni; Zn	18,3; 21,1; 12,4; 9,9	Al-Asheh e Duvnjak, 1997
Rhytidiadelphus sq. (musgo)	Cd	16,7	Wells and Brown, 1987
Turfa de musgo *Irish Sphagnum*	Cr(VI)	119,0; 43,9	Sharma e Forster, 1993, 95
Turfa de musgo *Sphagnum*	Cd; Pb	5,8; 40	McLelland e Rock, 1988
Turfa de musgo	Cd	22,5	Gosset *et al.*, 1986

4.8.6.7 Outros materiais

Diversos outros materiais de baixo custo têm sido estudados de forma a avaliar a sua capacidade de biossorção de iões de metais pesados. Grover e Narayanaswamy (1982) observaram que cinzas volantes, um produto residual das centrais térmicas, tem alguma capacidade de remoção de Cr(VI). As cinzas são constituídas por carbono e óxidos de sílica, alumínio e ferro. Foi registada uma capacidade de adsorção de crómio hexavalente de 4,25 mg g^{-1} a pH 2,0. Kapoor e Viraraghavan (1996) constataram que as propriedades das cinzas volantes são muito variáveis e a capacidade de adsorção varia com o teor de hidróxido de cálcio. Uma das potenciais vantagens das cinzas é poderem ser facilmente solidificadas depois de adsorvidos os metais porque contêm partículas pozolânicas que reagem com a cal na presença de água, formando silicatos de cálcio hidratados.

Srivastava *et al.* (1994) estudaram a adsorção de Pb^{2+} e Zn^{2+} por lenhina extraída de licor

negro, um produto residual da indústria do papel. A 30ºC a capacidade de adsorção registada foi de 1587 mg g^{-1} para o Pb^{2+} e de 73 mg g^{-1} para o Zn^{2+}, a qual aumentou para 1865 e 95 mg g^{-1}, respectivamente, a 40ºC. A elevada capacidade de adsorção demonstrada pela lenhina é devida em parte aos fenóis poli-hidrícos e outros grupos funcionais na sua superfície. A permuta iónica pode também desempenhar um papel importante no processo.

Outro material que tem mostrado capacidade para adsorver metais é a quitina (poli-(1→4)-β-N-acetil–D-glucosamina). A quitina ocupa a par da celulose o segundo lugar em termos de abundância na natureza e existe nas cutículas e esqueleto externo de invertebrados marinhos e artrópodes e nas paredes das células de alguns fungos (Berkeley, 1979; Sandford, 1988; Rorrer *ett al.*, 1993). A quitina é ainda um resíduo da indústria de processamento e embalagem de caramguejo e camarão. Onsøyen e Skaugrud (1990) estimaram que mais de 40000 toneladas de quitina estão disponíveis, como resíduo, nestas indústrias. Contudo, mais importamte que a quitina é o seu derivado desacetilado quitosana (poli-(1→4)-β-D-glucosamina). A quitosana pode ser produzida quimicamente por desacetilação da quitina com soluções alcalinas concentradas a temperaturas elevadas ocorrendo a hidrólise dos grupos acetamido, e existe naturalmente nas paredes das células de alguns fungos.

A quitossana apresenta baixo custo e possui uma elevada capacidade de adsorção de metais pesados. Estudos efectuados por Yang e Zall (1984) mostraram que quelatos de quitosana adsorveram cinco a seis vezes mais metal que a quitina, devido aos grupos amina livres expostos durante a desacetilação. Sag e Aktay (2002) obtiveram resultados idênticos na sorção de Cu^{2+} por quitosana e quitina. A capacidade de sorção da quitosana foi quatro a cinco vezes maior que a da quitina, sendo que o seu comportamento na sorção de metais depende do seu grau de desacetilação. Uma fracção elevada dos efluentes industriais contendo iões metálicos apresenta características fortemente ácidas. O carácter ácido pode limitar grandemente a utilização de quitosana como sorvente na remoção dos iões metálicos pesados devido à tendência de dissolução nestas condições. Para minorar tal problema, têm sido usados vários agentes para formação de ligações cruzadas na estabilização da quitosana. Contudo, tais tratamentos reduzem a sua capacidade de sorção, além de aumentarem consideravelmente os custos desta aplicação.

Banat *et al.* (2000) avaliaram o desempenho de ossos de animais na adsorção de zinco em solução aquosa. Os resultados experimentais mostraram que um aumento na concentração de zinco, temperatura, e pH inicial da solução se traduziu num aumento do metal acumulado por unidade de massa do sorvente. A concentração de sal (NaCl) em solução revelou uma influência significativa na sorção de zinco pelo material. As isotérmicas de Freundlich e de Langmuir foram aplicadas satisfatoriamente aos dados experimentais da sorção do Zn^{2+} pelo sorvente. A capacidade máxima de sorção, 13,7 mg Zn^{2+} g^{-1}, foi registada a uma temperatura de 50ºC.

As argilas, devido às cargas negativas na sua estrutura de grãos finos de minerais de silicato, representam igualmente um material com capacidade para a adsorção. A sua carga negativa é neutralizada pela adsorção de espécies carregadas positivamente, o que confere à argila aptidão para atrair e manter catiões de metais pesados. Esta elevada capacidade advém também da extensa área superficial exibida pelas argilas que atinge valores até 800 m^2 g^{-1} (Bailey *et al.*, 1999). Das três classes básicas de argilas, a montmorilonite é a que tem cristais de menores dimensões, a maior área superficial e a capacidade de permuta catiónica mais elevada. Portanto, é esperado que as argilas de montmorilonite apresentem capacidades de sorção mais elevadas. Um estudo de Griffin *et al.* (1977) mostrou ser a remoção de mercúrio por montmorilonite cinco vezes maior que por caolinite.

Sharma *et al.* (1990) usaram volastonite, outro tipo de argila, em experiências realizadas em tanque fechado. Por ajuste dos dados experimentais à isotérmica de Langmuir, esta argila mostrou uma capacidade máxima de adsorção de 6,52 mg g^{-1} para o Ni^{2+}. Panday *et al.* (1984) estudaram a adsorção de crómio hexavalente numa mistura de cinzas volantes e volastonite 1:1. A capacidade de sorção da mistura é o resultado dos óxidos nas cinzas volantes e da volastonite. Sabendo que o Cr(VI) é adsorvido na forma $HCrO_4^-$, é necessária uma carga positiva para atrair os iões metálicos. Muita da adsorção é atribuída à alumina e ao CaO porque, para valores de pH em torno de 2,5, o SiO_2 possui carga negativa. A remoção de aniões é mais efectiva para baixos valores de pH.

As argilas podem ser modificadas para incrementar a sua capacidade de sorção. Cadena *et al.* (1990) usaram bentonite, alterando-a por substituição dos catiões permutadores naturais da

argila por catiões organofílicos, ião tetrametilamónia (TMA^+), para adsorver Pb(II) e Cr(VI).

Singh *et al.* (2001) investigaram a eficiência de argila fosfatada, um sub-produto da indústria mineira dos fosfatos, na sorção e dessorção de metais pesados (Cd^{2+}, Pb^{2+} e Zn^{2+}) de soluções aquosas.. As quantidades de metal fixado na argila fosfatada diminuíram na ordem Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}. A formação de fluorpiromorfite [$Pb_{10}(PO_4)_6(F_2)$], confirmada por microscopia electrónica de varrimento e difracção por raios-X, depois da reacção de chumbo aquoso com argila fosfatada, sugeriu que a precipitação foi o mecanismo dominante na remoção de chumbo em solução aquosa. No caso do Cd^{2+} e Zn^{2+} não foi possível confirmar a formação de uma nova fase amorfa e/ou cristalina. Outros mecanismos possíveis na fixação de Cd^{2+} e Zn^{2+} podem incluir sorção e co-precipitação. As capacidades máximas de fixação dos metais pesados foram obtidas por ajuste dos dados experimentais à isotérmica de Langmuir e apresentam-se na Tabela 4.9.

Um outro grupo de materiais designados por zeólitos, em particular a clinoplitiolite, tem demonstrado uma forte afinidade para o Pb^{2+} e outros metais pesados (Leppert, 1990). São silicatos que ocorrem naturalmente, mas que podem igualmente ser produzidos sinteticamente. Depósitos deste mineral ocorrem em grande escala ao longo de todo o oeste dos Estados Unidos da América, tornando-o facilmente acessível e pouco dispendioso.

As propriedades de adsorção dos zeólitos resultam da sua capacidade de permuta iónica. Dada a sua estrutura tri-dimensional possuem canais largos que contêm sítios carregados negativamente resultantes da substituição do Al^{3+} pelo Si^{4+} no tetraedro. Cálcio, sódio, potássio e outros iões permutáveis com carga positiva ocupam os canais dentro da estrutura e podem ser substituídos pelos metais pesados.

Leppert (1990) relatou que a quantidade de chumbo adsorvida pelos zeólitos varia com a espécie, mas tende para valores próximos de 155,4 mg g^{-1}. Já na remoção de Cr(VI) o uso de zeólitos inalterados mostrou-se não efectivo, tendo sido investigada com algum sucesso a modificação por recurso a catiões orgânicos (Santiago *et al.*, 1992).

São ainda de considerar os adsorventes contendo grupos portadores de enxofre, pois evidenciam uma elevada afinidade para os metais pesados, em oposição à baixa afinidade

para os metais leves. Alguns dos compostos contendo enxofre incluem sulfuretos, tióis, di-tio-carbamatos, di-tio-fosfatos e xantatos. Os xantatos têm-se destacado dada a facilidade de preparação usando reagentes relativamente pouco dispendiosos. Flynn *et al.* (1980) estudaram a remoção de diversos metais por xantato de serradura. A capacidade de adsorção variou de forma aleatória devido à variabilidade da porosidade e tamanho das partículas. A capacidade de sorção diminui com o decurso do tempo, o que se explica pela decomposição e oxidação pelo ar das espécies contendo enxofre. Embora os xantatos sejam bastante selectivos para os metais pesados, elevadas concentrações de metais leves diminuíram significativamente a sua capacidade. Em experiências *batch,* a capacidade de adsorção de cádmio registou valores no intervalo 0,28 – 0,38 meq g^{-1} (15,7 – 21,4 mg Cd^{2+} g^{-1}). Para Ag^{+}, Co^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} e Zn^{2+} a capacidade de adsorção variou entre 0,3 a 0,4 meq g^{-1}. Bricka e Hill (1989) relataram a utilização de xantato de celulose e xantato de amido insolúvel na remoção de cádmio e mercúrio.

Apresentam-se na Tabela 4.9 capacidades de fixação de metais pelos diferentes materiais apresentados nesta secção.

Muitos outros sorventes têm despertado interesse, onde se incluem algodão modificado com aminas (Roberts e Rowland, 1973), lã modificada com polietilenoamina (Freeland *et al.*, 1974), pérolas de gelatina de osso (Petersen *et al.*, 1991), areia impregnada com óxido de ferro (Bailey *et al.*, 1992), argila (Apak *et al.*, 1998), materiais poliméricos cobertos por óxido de ferro (Katsoyiannis e Zouboulis, 2002), hematite (Singh *et al.*, 1998), lamas activadas imobilizadas e secas (Aksu *et al.*, 2002a; Aksu *et al.*, 2002b), carvão activado de tecido (fibra de poliacrilonitrilo) (Mendez e Streat, 2002), etc.

Tabela 4.9 Capacidades máximas de acumulação de iões metálicos em diferentes sorventes.

Tipo de biomassa	Metal	Q_{max} (mg g^{-1})	Referência
Argila fosfatada	Cd; Pb; Zn	24,5; 37,2; 25,1	Singh *et al.*, 2001
Bentonite	Cr	0,51	Khan *et al.*, 1995
Bentonite adaptada	Cr; Pb	57; 58	Cadena *et al.*, 1990
Bentonite tratada com ácido	Cd	4,1	Pradas *et al.*, 1994
Cinzas volantes	Cr	4,3	Kapoor e Viraraghavan 1996
Lenhina	Pb; Zn	1865; 95	Srivastava *et al.*, 1994
Lenhina (ácido sulfúrico)	Hg	150	Masri *et al.*, 1974
Ossos de animais	Zn	13,7	Banat *et al.*, 2000
Quitina	Hg	100	Masri *et al.*, 1974
Quitosana (pó)	Cd	420	Rorrer *et al.*, 1993
Quitosana N-acetilada	Cd	216	Hsien e Rorrer, 1995
Quitosana N-acetilada (modificada com ligações cruzadas)	Cd	136	Hsien e Rorrer, 1995
Serradura com grupos de enxofre	Cd; Hg; Pb	21,4; 30,1-40,1; 31,1-41,4	Flynn *et al.*, 1980
Volastonite-cinzas volantes	Cr	0,27	Panday *et al.*, 1984
Xantato de amido insolúvel	Cd; Cr*	33,3; 17,8	Bricka e Hill, 1989
Xantato de celulose	Cd; Cr*	19,9; 19,7	Bricka e Hill, 1989
Zeólito	Cd; Hg; Pb	84,3; 150,4; 155,4	Leppert *et al.*, 1990
Zeólito modificado	Cr	0,65	Santiago *et al.*, 1992

* *Crómio trivalente*

4.8.7 Modificação da biomassa

O processo de biossorção envolve sobretudo o sequestro de iões metálicos na superfície das células, pelo que modificações na parede celular podem alterar significativamente a capacidade para estabelecer ligações.

Têm sido empregues diversos métodos na modificação da parede de células de microrganismos, de forma a melhorar a capacidade da biomassa para formar ligações com os

iões metálicos e elucidar o mecanismo da biossorção. Estas modificações podem ser efectuadas durante o crescimento do microrganismo ou na fase que antecede a sua utilização.

As condições em que um organismo cresce condicionam o fenotipo da superfície das células, o que por sua vez afecta o potencial de biossorção (Gadd, 1990a). Muitos estudos têm-incidido sobre o efeito das condições de cultura das células na sua capacidade de biossorção. Hall *et al.* (2001) estudaram a influência deste factor efectuando testes de biossorção de Cu^{2+} por bactérias (*Pseudomonas syringae*) cultivadas em diferentes meios de cultura: (a) manitol-glutamato e (b) caldo nutritivo. Os resultados mostraram a importância do meio de cultura na capacidade de sorção da biomassa de bactérias, ao registarem-se para a *Pseudomonas syringae* castanha valores máximos de 0,33 mmol g^{-1} e 0,23 mmol g^{-1} usando como meios de cultura caldo nutritivo e manitol-glutamato, respectivamente.

Biomassa de *Aspergillus niger*, que cresceu na presença de elevadas quantidades de hexacianoferato de potássio duma unidade de fermentação de ácido cítrico, revelou uma elevadíssima biossorção devida a alterações na composição da parede das células (Luef *et al.*, 1991).

Em bactérias Gram-positivas, a biossorção de Cd^{2+} aumentou cerca de 14% duas horas após a adição de nutrientes ao meio de cultura, sugerindo alguma acumulação metabólica simultaneamente com a acumulação passiva das células. Contudo, para bactérias Gram-negativas, a mesma adição de nutrientes não causou qualquer aumento significativo na acumulação de Cd^{2+} (Gourdon *et al.*, 1990).

Os mais diversos tipos de biomassa, antes de serem utilizados em processos de biossorção, podem ser sujeitos a tratamentos físicos e químicos de modo a adaptar/modelar as propriedades de ligação metálica de acordo com requisitos específicos. Nos tratamentos físicos incluem-se o aquecimento/ebulição (Pradas *et al.*, 1994; Puranik e Paknikar, 1997; Saravanane *et al.*, 200), congelação/descongelação, secagem e liofilização (Gadd, 1992). Quanto aos tratamentos químicos usados para modificar a biomassa podem referir-se: o tratamento com ácidos ou bases (Sood *et al.*, 1989; Greene e Darnall, 1990; Tobin *et al.*, 1990; Singh *et al.*, 1993; Viraraghavan e Rao, 1993; Pradas *et al.*, 1994; Leusch *et al.*, 1995; Kapoor e Viraraghavan, 1998a; Al-Asheh *et al.*, 1998; Sessa e Wing, 1998; Matheickal e Yu,

1999; Saravanane *et al.*, 2001); a lavagem da biomassa com detergentes (Kapoor e Viraraghavan, 1998a; Figueira *et al.*, 1999); e o processamento químico com o objectivo de reforçar os materiais para aplicações em processos de sorção, bem como aumentar o seu desempenho com solventes orgânicos (Holan e Volesky, 1994; Hsien e Rorrer, 1995; Gardea-Torresdey *et al.*, 1996; Kapoor e Viraraghavan, 1998a) ou poliacrilamida (Subha, 1996; McKay e Porter, 1997; Ouki e Neufeld, 1997; Raji e Anirudhan, 1997). Tem sido sugerido que os pré-tratamentos modificam as características dos grupos à superfície da biomassa, removendo ou mascarando grupos funcionais ou simplesmente promovendo a exposição de mais locais aptos para estabelecer ligações com os iões metálicos (Paknikar *et al.*, 1993).

4.9 Dessorção e reutilização do biossorvente

O processo inverso à remoção de metais por sorventes biológicos recebeu escassa atenção durante muitos anos. No passado, muitos autores tinham observado, para valores baixos de pH, a passagem de metais sorvidos num biomaterial para a solução, mas falharam ao não estabelecer qualquer conexão entre este fenómeno e uma possível regeneração dos adsorventes. Talvez isso possa ter acontecido pelo facto de na época a recuperação e a regeneração não serem económica ou politicamente atractivas, contrariamente ao que tem vindo a suceder nos anos mais recentes.

Actualmente a aplicação de um biossorvente na remoção de metais pesados de uma água residual depende não só da sua capacidade de biossorção, mas ainda da facilidade com que essa biomassa pode ser regenerada e reutilizada. Assim, uma recuperação não-destrutiva por agentes de dessorção moderados e baratos é desejável para a regeneração da biomassa e consequente uso em ciclos múltiplos. A eficiência do agente de dessorção ou eluente é muitas vezes expressa pela razão sólido-líquido (S/L), em que o sólido representa o biossorvente (mg peso seco) e o líquido representa o volume de eluente aplicado (ml). Para que ocorra uma completa dessorção e para tornar o processo mais económico são desejáveis valores elevados de S/L (Kuyucak e Volesky, 1989a).

Muitas vezes é desejável uma eluição selectiva dos metais, que pode ser conseguida caso haja

um conhecimento básico do mecanismo envolvido na remoção de um metal particular. Isto tem sido observado para iões metálicos cuja ligação às células do biossorvente mostra uma marcada dependência do pH. A libertação dos metais sorvidos pode ser acompanhada por ajustamentos de pH, como registado no caso da dessorção de Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} e Zn^{2+} de biomassa de algas, baixando o pH até 2,0 (Beveridge e Fyfe, 1985).

Soluções diluídas de ácidos minerais ($\leq 1{,}0$ M), como H_2SO_4, HNO_3 e HCl, têm sido usadas com frequência na eluição de iões metálicos biossorvidos em biomassa viva ou morta de fungos (Huang et al., 1990; White e Gadd, 1990; Luef *et al.*, 1991; Matheickal *et al.*, 1991; Rome e Gadd, 1991; Zhou e Kiff, 1991; Akthar *et al.*, 1995) e algas (Leusch *et al.*, 1995).

O uso de ácidos minerais a concentrações elevadas (> 1,0 M) tem mostrado causar desde danos estruturais até à morte da biomassa, reduzindo significativamente a sua capacidade de remoção de metais (Tsezos, 1984).

Carbonatos e bicarbonatos têm também sido utilizados na recuperação não-destrutiva de urânio e outros metais (Kuyucak e Volesky, 1989a; Ahuja *et al.*, 1999a). Kuyucak e Volesky (1989a) avaliaram a eficiência de diferentes agentes de dessorção na recuperação de cobalto de *Ascophyllum nodosum* e verificaram que os eluentes não provocam efeitos na arquitectura das células. O melhor resultado, dessorção de aproximadamente 96% de Co(II) a pH 2-3, foi obtida com $CaCl_2$ (0,05 M) em ácido clorídrico sem que tenha ocorrido qualquer alteração na arquitectura da célula e seus materiais estruturais, enquanto todos os outros eluentes incluindo ácidos, NH_4OH, $KHCO_3$, KCN e EDTA provocaram algumas mudanças na arquitectura da célula.

Quer soluções de carbonato e bicarbonato de sódio, quer de amónio, têm exibido efectividade na eluição de urânio biossorvido (Galun *et al.*, 1983; Tsezos 1984) por biomassa morta. Tsezos (1984) demonstrou experimentalmente ser o bicarbonato de sódio o dessorvente mais adequado para o urânio, e adicionalmente não causar qualquer prejuízo na biomassa quando comparado com outras soluções de bicarbonato. A biomassa regenerada por soluções de bicarbonato manteve aproximadamente 90% da capacidade de biossorção original.

Outro grupo de dessorventes a considerar são os agentes orgânicos complexantes como o

EDTA, pois possuem características que possibilitam a sua utilização na dessorção de iões metálicos de biomassa. O EDTA é bastante efectivo na dessorção de iões metálicos sequestrados na superfície das células por mecanismos físico-químicos (Horikoshi *et al.*, 1981; Kuyucak e Volesky, 1989a). Verificou-se que soluções de EDTA 0,1 M foram capazes de recuperar 65% do urânio sorvido por biomassa de fungos (Galun *et al.*, 1983).

Al-Asheh e Duvnjak (1997) estudaram o uso de H_2SO_4, HNO_3 e HCl na dessorção de Cu^{2+} de musgos num sistema fechado. Os testes de dessorção mostraram que, dos três ácidos testados, o ácido sulfúrico se revelou o dessorvente mais forte. Os resultados também mostraram que o processo de dessorção é influenciado pelo volume de dessorvente utilizado e pela sua concentração. Podem ser alcançadas elevadas percentagens de dessorção do metal com volumes elevados de dessorvente. Contudo, aumentando a concentração do dessorvente, o volume requerido para alcançar o mesmo nível de dessorção de Cu^{2} pode ser diminuído.

Ranganathan (2000) também efectuou estudos de dessorção em sistema fechado, que são importantes para um melhor esclarecimento do mecanismo de adsorção e por possibilitarem a reciclagem da biomassa. Os agentes de dessorção usados foram NaOH 1 N e HCl 2 N, obtendo-se recuperações de Cr(VI) de 40% e de 80%, respectivamente. A reciclagem de carvões (preparados de folhas de *Casurina equisetifolia* – árvore da floresta Indiana) é útil para recuperar o metal e reutilizar a biomassa. O estudo compreendeu a realização de três ciclos de adsorção/dessorção, em que as capacidades de biossorção dos dois carvões utilizados se mantiveram sensivelmente constantes, 20 e 12 mg g^{-1}. Um pequeno senão foi a constatação de que durante as operações de lavagem e secagem do carvão, foi perdida uma massa de carvão de cerca de 30%.

Estudos de dessorção para ajudar a elucidar o mecanismo de adsorção e recuperar metais de elevado preço (Hg^{2+}) de águas residuais e do adsorvente foram realizados por Namasivayam e Kadirvelu (1999). Foi efectuado um conjunto de ensaios para dessorver Hg(II) de carvões (resíduos da indústria de cordoaria) saturados de metal, usando HCl e KI a várias concentrações. Os resultados mostraram percentagens máximas de recuperação de Hg^{2+} de 63% com HCl 0,5 M e de 84% com solução de KI a 2%. A maior capacidade de dessorção do Hg^{2+} pelos iões iodeto (I^-) deve-se à formação de complexos relativamente mais estáveis, comparativamente a complexos formados com cloretos (Cotton e Wilkinson, 1973;

Namasivayam e Periasamy, 1993).

Embora seja importante e necessária esta reutilização da biomassa e consequente recuperação do metal em sistemas fechados, na realidade é nos sistemas em contínuo (colunas de enchimento) onde faz mais sentido esta abordagem.

Zulfadhly *et al.* (2001) utilizaram como biossorvente o fungo *Pycnoporus sanguineus* na remoção de chumbo, cádmio e cobre em coluna. Após a saturação do biossorvente, efectuaram estudos para averiguar a eficiência da biomassa regenerada na realização de quatro ciclos consecutivos de adsorção-dessorção. A regeneração da coluna foi efectuada com diversos tipos de agentes, sendo o HCl o que se revelou mais eficaz. Usando como eluente HCl 0,1 M obtiveram-se os melhores resultados para a recuperação de cádmio, sendo necessários somente 1,3 litros para a sua completa recuperação. No primeiro e segundo ciclos, a biomassa manteve uma capacidade de biossorção próxima dos 99%, registando-se um ligeiro abaixamento para 90 – 95 % nos restantes ciclos. Para o número de ciclos efectuados o processo mostrou-se eficiente para todos os metais, tendo havido, no global, uma quebra de aproximadamente 10%. De acordo com os autores, para estas condições, a regeneração e subsequente uso do sorvente oferecem um método económico de eliminação de metais pesados em solução aquosa por biossorção.

Conclusões um pouco diferentes foram obtidas por Strandberg *et al.* (1981). Verificaram que a dessorção de urânio de biomassa por soluções ácidas minerais, reduziu a capacidade de acumulação de metais pela biomassa quando reutilizada em novos ensaios de biossorção.

Aho e Tummavuori (1984) estudaram o efeito do uso repetido de turfa regenerada em coluna na estrutura do biomaterial, na sua capacidade para remover metais e nos perfis de eluição. Após vários ciclos de sorção, dessorção e lavagem com água destilada foi demonstrado que a capacidade de permuta iónica da turfa permaneceu dentro de limites apertados durante repetidas sorções de Cu^{2+} e que os catiões sorvidos podem ser libertados com um pequeno volume de ácido e a turfa usada repetidamente. Porém, a libertação dos iões aprisionados é fortemente dependente da composição química da solução eluente.

Estudos similares aos anteriormente descritos têm sido realizados por diversos autores, o que

é bem demonstrativo da importância actual do tema: dessorção de iões de metal adsorvidos em biomassa de fungos por ácido nítrico (Yan e Viraraghvan, 2001); uso de NaOH na recuperação de Cr(VI) adsorvido em cascas de arroz (Low *et al.*, 1999); experiências para recuperação de chumbo de escórias saturadas, com HNO_3 e $NaNO_3$ 0,01 M (Dimitrova, 2002); uso de HCl 0,1 M na regeneração de biomassa de *Medicago sativa* (planta terrestre) usada na sorção de iões de Cd(II), Pb(II), Cr(III), Cr(VI) e Zn(II) (Gardea-Torresdey *et al.*, 1998); dessorção de Cd^{2+}, Cu^{2+} e Pb^{2+} de resíduos de maça por HCl 0,5 N usando 3 – 4 volumes de enchimento, com uma redução de capacidade da biomassa regenerada de somente 6% (Lee *et al.*, 1998).

4.10 Configurações de equipamentos de biossorção

Como tem vindo a ser referido, diversas espécies microbianas e os mais diversificados materiais biológicos exibem capacidade para estabelecer ligações com iões metálicos. Contudo, nem todos os biossorventes serão viáveis no tratamento de águas residuais contaminadas por metais pesados. Deste modo, torna-se necessário avaliar a viabilidade da sua aplicação, pelo que é fundamental determinar a capacidade de biossorção máxima, a cinética de sorção, a regeneração do biossorvente e consequente recuperação do metal ligado, e o estado físico do biossorvente após utilização.

Dado que tanto células vivas como células mortas são capazes de remover metais em solução aquosa, o conhecimento de mecanismo de biossorção de metais pela biomassa pode ser um auxiliar precioso na escolha da configuração a adoptar para a unidade de sorção. No caso de estarem envolvidos organismos vivos no processo de biossorção devem ser asseguradas as condições ambientais necessárias à manutenção da viabilidade do processo.

Quando se pretende tratar águas residuais com concentrações de metal acima dos valores tóxicos a escolha adequada deve ser o uso de biomassa morta. Sabendo que, para células mortas, o principal mecanismo de remoção de iões metálicos é a complexação/permuta iónica com a superfície do biossorvente, uma coluna de leito fixo com fluxo ascendente pode ser mais adequada (Muraleedharan *et al.*, 1991). Na Tabela 4.10 são apresentadas algumas das

configurações de adsorvedores mais comuns em função do mecanismo de remoção de iões metálicos predominante.

Tabela 4.10 Tipo de configuração do adsorvedor e mecanismo de ligação metálica (Muraleedharan et al., 1991).

Mecanismo de ligação dominante	Estado da biomassa	Concentração do metal	Configuração do adsorvedor	Recuperação do metal adsorvido
Adsorção física superficial	Viva	Abaixo do nível tóxico	Coluna de leito fluidizado	Dessorção com água
	Morta	Acima do nível tóxico	Coluna de leito fluidizado	Dessorção com água
Ligação a polímero extracelular	Viva	Abaixo do nível tóxico	Tanque perfeitamente agitado	Acidificação destrutiva da biomassa
Complexação superficial/permuta iónica	Viva	Abaixo do nível tóxico	Coluna de leito fixo com escoamento ascendente	Dessorção com EDTA
	Morta	Acima do nível tóxico	Coluna de leito fixo com escoamento ascendente	Dessorção com ácido mineral diluído
Acumulação intracelular	Viva	Abaixo do nível tóxico	Coluna de leito fixo com escoamento ascendente	Acidificação destrutiva da biomassa

Os biossorventes imobilizados são análogos, quer ao conhecido carvão activado, quer às resinas usadas para permuta iónica, e a remoção de iões metálicos por biossorção é essencialmente um processo de contacto sólido-líquido e separação. Para sistemas sólido-líquido os equipamentos usuais enquadram-se numa de duas configurações, tanques perfeitamente agitados e colunas de leito fixo.

Quanto aos tanques perfeitamente agitados, a sua operação pode ser contínua ou por partidas (*batch*). Uma limitação associada a este tipo de configuração diz respeito à necessidade de uma etapa de separação sólido-líquido a anteceder as etapas subsequentes de regeneração/recuperação do metal ou deposição. Normalmente, em aplicações comerciais, a sedimentação é o método mais comum, embora em unidades experimentais sejam usados métodos mais dispendiosos como a filtração ou centrifugação.

Os adsorvedores de leito fixo permitem a realização de vários ciclos consecutivos de

biossorção/regeneração, além de dispensarem a etapa de sedimentação. Se bem que a biossorção seja um processo rápido, o tempo de residência é um factor de grande importância a controlar nestes sistemas, pois tempos de residência insuficientes fazem baixar de forma drástica o nível de remoção alcançado (Tobin *et al.*, 1994).

Em diversas aplicações de remoção surgem variantes do sistema de leito fixo, a saber, sistemas de leito fluidizado e de '*air-lift*'. Nestes sistemas, o biossorvente é mobilizado pela corrente ascendente do efluente através da coluna ou de ar introduzido na base da coluna. Embora estas variantes apresentem desvantagens, como maior volume da coluna necessária, maior atrito entre as partículas e maiores custos de capital e de operação, existem compensações devido à redução na queda de pressão, aumento da eficiência de remoção e diminuição do tempo de retenção (Tobin *et al.*, 1994).

Resumindo, o desenvolvimento de uma tecnologia comercialmente competitiva para a remoção e recuperação de metais pesados está dependente de um conjunto de factores relativos à biomassa mas também da configuração do sistema. Essencialmente, o principal requisito de um sistema de biossorção industrial é que o biossorvente possa ser utilizado num leito fixo ou expandido e não deve causar uma perda de carga elevada ao longo do leito. Isto implica necessariamente algum grau de pré-tratamento, escolha do tamanho e geometria adequados da partícula, e a sua modificação química ou imobilização.

É indispensável manter a capacidade de sorção da biomassa durante um processo industrial contínuo, o que é possível utilizando uma técnica de imobilização do biossorvente adequada. As células livres podem fornecer informação valiosa em experiências laboratoriais mas não são apropriadas para uma coluna de enchimento em aplicações industriais (Tsezos, 1990). O uso da biomassa na forma de pó apresenta alguns problemas, tais como dificuldade na separação da biomassa depois da biossorção, perda de massa na regeneração, baixa resistência mecânica e tamanho das partículas reduzido e são requeridas pressões hidrostáticas excessivas para obter os caudais desejados, o que torna difícil a sua utilização em aplicações em coluna (Tsezos e Deutschmann, 1992; Aksu, 1998; Kapoor e Viraraghavan, 1998b; Wilde e Benemann, 1998; Brady *et al.*, 1999; Yan e Viraraghavan, 2001). Estes problemas podem ser solucionados usando a biomassa imobilizada numa matriz sólida (Kapoor e Viraraghavan, 1998b). Embora inicialmente a literatura sobre biorremoção se dividisse relativamente à

biomassa imobilizada artificialmente, com o decurso do tempo os investigadores têm reconhecido que a imobilização de biomassa morta em matrizes poliméricas ou biopoliméricas pode melhorar o seu desempenho (aumento da capacidade de biossorção), aumentar a resistência mecânica e facilitar a separação da biomassa da solução contendo metal. A imobilização também permite uma concentração elevada de biomassa, resistência em ambientes químicos e operações em coluna, obstrução mínima em sistemas de operação em contínuo e uma recuperação não-destrutiva do biossorvente (Gourdon *et al.*, 1990; Holan e Volesky, 1994).

O uso de biomassa imobilizada apresenta também um número significativo de desvantagens. Adicionalmente ao aumento de custo da biomassa pré-tratada, a imobilização afecta de forma adversa a cinética de transferência de massa. Quando a biomassa é imobilizada o número de sítios activos para ligação facilmente acessíveis aos iões metálicos em solução é grandemente reduzido, pois um número considerável de sítios situar-se-á dentro das partículas. A imobilização da biomassa pode também causar limitações difusionais extra quando comparada com biomassa em suspensão (Chen *et al.*, 1993; Sağ *et al.*, 1995; Mutlu *et al.*, 1997). Um bom material de suporte para imobilização de biomassa deve ser rígido, quimicamente inerte e barato, ligar as células firmemente, permitir elevada carga superficial e ter uma estrutura solta para reduzir limitações por difusão.

Na literatura é referido um conjunto de biomatrizes gelatinosas e outras matrizes que têm sido empregues para imobilizar células e materiais biológicos para remoção de metais pesados em solução aquosa: células vivas de fungos em areia (Huang *et al.*, 1990); biomassa de fungos mortos em fibras têxteis, poliacrilamida, alginato, polisulfona e compostos inorgânicos (Ferguson *et al.*, 1989; Tsezos e Deutschmann, 1990; Wales e Sagar, 1990; Tobin *et al.*, 1993); turfa (Spinti *et al.*, 1995), células mortas de fungo *Aspergillus niger* (Kapoor e Viraraghavan, 1998) e biomassa de fungos *Mucor rouxii* (Yan e Viraraghavan, 2001) numa matriz de polisulfona; células secas de lamas activadas em resina Mowital B30H (Aksu *et al.*, 2002b); biomassa de algas *Sargassum* sp numa mistura de resina de polietilenoimina e glutaraldeído (Valdman *et al.*, 2001); variados tipos de biomassa em Ca-alginato (da Costa e Leite, 1991; Jang *et al.*, 1991; Wilde e Benemann, 1993; Volesky, 1994; Sağ *et al.*, 1995; Eğretli *et al.*, 1996; Nikolaus *et al.*, 1996; Garnham, 1997; Aksu, 1998; Aksu *et al.*, 1998a).

Uma outtra importante matriz que vem sendo usada para imobilizar biomassa utilizada na remoção› de metais pesados é a sílica. Os biossorventes imobilizados em sílica apresentam vantagems em termos de reutilização e estabilidade; mecanicamente são fortes e originam baixas p•erdas de carga (Beveridge e Fyfe, 1985). Uma preparação de algas imobilizada em sílica, diisponível no mercado com a designação de AlgaSORB ^{R} (Bio-Recovery Systems Inc, Las Crucces, NM 880003, USA), manteve 90% da eficiência original para acumular metais após um período de utilização superior a 18 meses (Atkinson *et al.*, 1998).

Capítulo 5

5. Modelação Matemática e Interpretação dos Mecanismos de Biossorção

5.1 Isotérmicas de biossorção

5.1.1 Introdução

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

A Figura 5.1 fornece uma representação gráfica de várias formas de isotérmicas. Quando a concentração de equilíbrio de um adsorvato na fase sólida aumenta rapidamente, a adsorção é dita favorável e resulta numa isotérmica na forma convexa (também chamada, isotérmica *Tipo I*). Isotérmicas de forma concava indicam um processo de adsorção desfavorável e são chamadas isotérmicas *Tipo III*. Quando a concentração de equilíbrio de um adsorvato na fase sólida aumenta linearmente com a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, a

isotérmica é chamada linear ou do *Tipo II*.

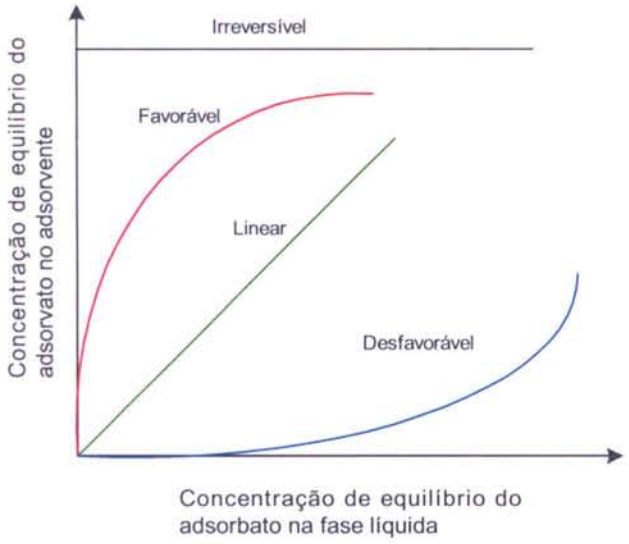


Figura 5.1 Esquema de vários tipos de isotérmicas.

Um número apreciável de autores tem ao longo dos anos proposto modelos teóricos ou empíricos para descrever o equilíbrio de adsorção. Os modelos de isotérmicas mais comuns em engenharia ambiental são os de Langmuir, Freundlich e Brunaer, Emmett e Teller (BET) (Weber, 1972)), que têm capacidade para descrever resultados experimentais num intervalo alargado de concentrações (Kinniburgh, 1986).

Estes modelos foram desenvolvidos para descrever a adsorção de gases em sólidos e são geralmente usados na descrição do equilíbrio de adsorção de poluentes presentes na água ou em águas residuais.

5.1.2 Isotérmica de Langmuir

A equação de Langmuir é obtida por combinação das equações das velocidades de adsorção e de dessorção.

$$\frac{d\theta_t}{dt} = k_{ads} C_t N(1-\theta_t) - k_d N\theta_t \tag{5.1}$$

onde,

C_t concentração de adsorvato na solução no instante t;

k_{ads} constante cinética de adsorção do adsorvato;

k_d constante cinética de dessorção do adsorvato;

N número máximo de sítios de adsorção ocupados pelo adsorvato;

θ_t razão de cobertura da superfície do adsorvente, adimensional ($\theta_t = q_t / q_m$).

Quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio, $\frac{d\theta_t}{dt} = 0$, e a Equação (5.1) passa a

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \tag{5.2}$$

em que

C_e concentração de equilíbrio de soluto na solução, $mg\ l^{-1}$;

K_L constante de Langmuir (relacionada com a energia livre de adsorção, $= k_{ads} / k_d$), $l\ mg^{-1}$;

q_e quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, $mg\ g^{-1}$;

q_m quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente formando uma monocamada completa na superfície (capacidade máxima de adsorção), $mg\ g^{-1}$.

O modelo de Langmuir foi desenvolvido considerando os seguintes pressupostos:

i) a energia de adsorção é constante e independente do grau de cobertura da superfície;

ii) a adsorção ocorre em sítios localizados;

iii) não ocorre transmigração de adsorvato no plano da superfície;

iv) a adsorção é reversível;

v) a adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada de moléculas de adsorvato na superfície adsorvente.

O modelo de Langmuir assume energia de adsorção uniforme para os sítios de adsorção e aplica-se apenas a superfícies homogéneas. Weber e DiGiano (1996) indicaram que a aplicação do modelo de Langmuir é útil na descrição da adsorção em sítios homogéneos em adsorventes geralmente heterogéneos.

O modelo apresentado acima pode ser alargado de forma a descrever um sistema de adsorção multi-componente. Neste caso, o modelo de Langmuir é descrito pela seguinte expressão (Al-Asheh *et al.*, 2000):

$$q_{ei} = \frac{K_{Li} q_{mi} C_{ei}}{1 + \sum_{k=1}^{N} K_{Lk} C_{ek}} \qquad (5.3)$$

onde,

q_{ei} quantidade de soluto i adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio $(i = 1, 2, ...N)$;

q_{mi} capacidade máxima de adsorção do componente i;

C_{ek} concentração de equilíbrio do soluto k na solução ($k = 1, 2, ...N$);

N número de componentes do sistema;

K_{Li} constante de Langmuir do componente i.

Os valores dos parâmetros K_{Li} e q_{mi} são obtidos a partir da isotérmica de Langmuir simples para cada adsorvato e substituídos na Equação 5.3, possibilitando determinar a acumulação de um adsorvato particular num sistema multi-componente. Vale a pena mencionar que o modelo de Langmuir-estendido fornece estimativas para os dados de equilíbrio multi-componente tanto mais razoáveis quanto melhor a correlação dos valores de q_{ei}, para cada soluto, obtida

para o modelo simples.

As características essenciais da isotérmica de Langmuir podem ser expressas em termos dum parâmetro de equilíbrio conhecido como factor de separação, R_L (Hall *et al.*, 1966). Este factor de separação pode ser calculado usando a seguinte equação:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \tag{5.4}$$

em que

C_0 concentração inicial de adsorvato na solução, $mg\,l^{-1}$.

De acordo com Hall *et al.* (1966) e Namasivayam e Kadirvelu (1999), entre outros, mostra-se, usando cálculos matemáticos simples, que o factor de separação R_L indica a forma da isotérmica (Tabela 5.1). No caso do modelo da isotérmica de Langmuir, $0 < R_L < 1$.

Tabela 5.1 *Uso do parâmetro de separação, R_L na obtenção de informação acerca da natureza da adsorção (Namasivayam e Kadirvelu, 1999).*

Valor de R_L	Informação acerca da adsorção
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

A Figura 5.1 pode ser usada para visualizar a forma de uma isotérmica a partir da informação obtida da Tabela 5.1.

Num grande número de unidades de tratamento de águas e águas residuais que utilizam processos de adsorção não são satisfeitas as hipóteses admitidas no desenvolvimento do modelo de Langmuir. Contudo, tal não invalida nem retira o seu precioso contributo para a obtenção dos dados de equilíbrio desses sistemas.

Assim, o recurso à equação de Langmuir, tendo sempre presentes as suas restrições e

limitações, transforma-a num instrumento útil na:

1) Descrição das condições de equilíbrio na adsorção.

2) Obtenção, por ajuste dos dados experimentais, dos parâmetros K_L e q_m, permitindo comparar o comportamento de adsorção em diferentes sistemas.

3) Optimização das condições operatórias para um determinado sistema.

5.1.3 Isotérmica de Freundlich

O modelo da isotérmica de Freundlich é empírico por natureza e foi desenvolvido para superfícies heterogéneas. Assim, é aplicável nas situações em que o termo de energia, K_L, na equação de Langmuir varia com a fracção (θ) de superfície coberta, estritamente devido a variações no calor de adsorção (ΔH). A isotérmica de Freundlich tem a forma (Weber, 1972):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{5.5}$$

em que

q_e quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, $mg\ g^{-1}$;

K_F coeficiente de adsorção, relacionado com a capacidade do adsorvente, $((mg\ g^{-1})(l\ mg^{-1})^{1/n})$;

C_e concentração de equilíbrio do soluto na solução, $mg\ l^{-1}$;

n constante do equilíbrio de adsorção.

Se a adsorção é favorável, $1/n < 1$ ou $n > 1$. Mckay *et al.* (1980), Treybal (1980) e Ranganathan (2000) indicam que valores de n no intervalo 2-10 representam boa adsorção. A constante representa as interacções recíprocas das espécies. Os valores experimentais de n são normalmente maiores que a unidade e isto significa que as forças entre as moléculas

adsorvidas são repulsivas (Smith, 1981).

O modelo de Freundlich pode também ser alargado para descrever adsorção multi-componente. De acordo com Do (1998), a expressão de q_{e1} para um sistema binário é:

$$q_{e1} = \frac{n(K_{F1}/n_1)^{1/n_1} C_{e1}}{(K_{F1}/n_1)^{1/n_1} C_{e1} + (K_{F2}/n_2)^{1/n_2} C_{e2}} + \Delta_{F2} \tag{5.6}$$

com

$$\Delta_{F2} = (n_1 - n_2) \frac{(K_{F1}/n_1)^{1/n_1} C_{e1} (K_{F2}/n_2)^{1/n_2} C_{e2}}{\left[(K_{F1}/n_1)^{1/n_1} C_{e1} + (K_{F2}/n_2)^{1/n_2} C_{e2}\right]^{2-n}} \times \ln\left[\left(\frac{K_{F1}}{n_1}\right)^{1/n_1} C_{e1} \left(\frac{K_{F2}}{n_2}\right)^{1/n_2} C_{e2}\right] \tag{5.7}$$

e

$$n = \frac{n_1 (K_{F1}/n_1)^{1/n_1} C_{e1} + n_2 (K_{F2}/n_2)^{1/n_{21}} C_{e2}}{(K_{F1}/n_1)^{1/n_1} C_{e1} + (K_{F2}/n_2)^{1/n_2} C_{e2}} \tag{5.8}$$

Pode ser escrita uma expressão idêntica para o componente 2 por troca entre os índices 1 e 2. Os parâmetros K_{F1}, K_{F2}, n_1 e n_2 são obtidos da isotérmica de Freundlich para sistema simples (Equação 5.5).

5.1.4 Isotérmica de BET

A isotérmica de BET foi desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET) para generalizar a adsorção ideal em monocamada (modelo de Langmuir), de modo a explicar a adsorção multicamada (Weber, 1972). Este modelo é baseado na hipótese simplificativa de cada molécula adsorvida na primeira camada servir como sítio de adsorção de uma molécula na segunda camada, e assim sucessivamente. Por conseguinte, o conceito de localização prevalece ao longo de todas as camadas e as forças de interacção mútuas são desprezadas. É

ainda assumido que as moléculas de soluto adsorvidas inicialmente aderem à superfície com uma energia comparável ao calor de adsorção das ligações da monocamada, ao passo que na adsorção em camadas subsequentes esta corresponde à energia de reacções de condensação. A isotérmica de BET tem a forma

$$q_e = \frac{BC_e q_m}{(C_s - C_e)\left[1 + (B-1)\left(\frac{C_e}{C_s}\right)\right]} \tag{5.9}$$

em que

q_e, q_m e C_e têm o mesmo significado que na isotérmica de Langmuir;

C_s solubilidade do soluto em água à temperatura especificada, $mg\ l^{-1}$;

B constante relacionada com a energia de interacção com a superfície.

A constante B pode exprimir-se como

$$B = \exp\left[\frac{E_1 - E_L}{RT}\right] \tag{5.10}$$

onde

E_1 calor de adsorção da primeira camada, $kJ\ mol^{-1}$;

E_L calor de liquefacção no seio do líquido, $kJ\ mol^{-1}$.

O termo $E_1 - E_L$ é conhecido como calor de adsorção líquido. Assim, a equação BET permite determinar o calor de adsorção e a área superficial do adsorvente.

5.1.5 Isotérmica de Redlich-Peterson

Uma isotérmica empírica adicional foi proposta por Redlich e Peterson. Incorpora três parâmetros de forma a melhorar o ajuste pela equação de Langmuir ou de Freundlich (Aksu *et al.*, 1999):

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{\beta}} \tag{5.11}$$

onde K_{RP} ($(mg\ g^{-1})(l\ mg^{-1})$), a_{RP} $(l\ mg^{-1})^{\beta}$ e β são os parâmetros de Redlich-Peterson. O parâmetro β varia entre 0 e 1. Quando $\beta = 1$, a equação de Redlich-Peterson reduz-se à equação de Langmuir; para concentrações elevadas ($a_{RP} C_e^{\beta} >> 1$), assume a forma do modelo de Freundlich.

5.1.6 Isotérmica de Langmuir-Freundlich

A isotérmica de Langmuir-Freundlich foi derivada da Equação 5.1, equação da razão de sorção (Yang, 1987) e foi apresentada inicialmente por Sips (1948). Quando a sorção atinge o equilíbrio (i.e. $d\theta_t / dt = 0$), a equação de Langmuir-Freundlich (combinação das duas isotérmicas que lhe dão o nome) resulta em:

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + a_{LF} C_e^{1/n}} \tag{5.12}$$

onde

K_{LF} constante de Langmuir-Freundlich ($= K_L q_m$), $(l\ mg^{-1})\,(mg\ g^{-1})$;

α_{LF} constante de Langmuir-Freundlich ($= K_L$), $l\ mg^{-1}$.

5.2 Cinéticca de biossorção

5.2.1 Introdlução

São usados alguns modelos cinéticos para ajustar os dados experimentais, com o intuito de elucidar o meccanismo de biossorção e a potencial etapa controlante (transferência de massa ou processo dde adsorção). As experiências de remoção de um soluto podem ser conduzidas em sistema abeerto (em contínuo) e em tanque fechado.

Sistema em coontínuo

5.2.2 Modelco de transferência de massa de primeira ordem

Para um sisterma formado por dois compartimentos (água-planta), a transferência de iões metálicos de ee para a planta é assumida como descrita por um modelo de transferência de massa de priimeira ordem (Walker, 1990; Gonçalves e Boaventura, 1998; Martins e Boaventura, 20002), representado por:

$$M_W \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} M_m - M_{m0} \qquad (5.13)$$

onde

M_W metal na água com concentração C_W, $mg\ l^{-1}$;

M_m metal na planta com concentração C_m, $\mu g\ g^{-1}$;

M_{m0} metal na planta no instante inicial com concentração C_{m0}, $\mu g\ g^{-1}$;

k_1 constante cinética de acumulação, h^{-1};

k_2 constante cinética de eliminação, h^{-1}.

A variação de concentração do ião metálico no decurso do período de contaminação pode ser representada pela equação diferencial:

$$\frac{dC_m}{dt} = k_1 \frac{C_W}{\rho} - k_2 (C_m - C_{m0}) \tag{5.14}$$

em que

t tempo, h;

ρ massa volúmica, $g\ cm^{-3}$.

A integração da Equação 5.14 para as condições iniciais $C_m = C_{m0}$ para t = 0 e assumindo que C_W é constante, conduz à seguinte equação para a fase de contaminação:

$$C_m = C_{m0} + \frac{C_W}{\rho} \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}) \tag{5.15}$$

Para um intervalo de tempo suficientemente prolongado (i.e., quando $t \to \infty$), a concentração de metal na planta tende para a concentração de equilíbrio (C_{me}), dada por:

$$C_{me} = C_{m0} + \frac{k_1 C_W}{k_2 \rho} \tag{5.16}$$

Por substituição de t por t_d (t_d, tempo ao fim do qual termina o período de contaminação) na Equação 5.15, pode calcular-se a concentração de metal na planta no fim do período de contaminação (C_{mu}):

$$C_{mu} = C_{m0} + \frac{C_W}{\rho} \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t_d}) \tag{5.17}$$

Em condições de estado-estacionário, a bioacumulação de metal pela planta pode, de acordo com Walker (1990), ser descrita por um factor de bioacumulação (BCF) que representa a razão das concentrações do metal na planta e na fase líquida, em equilíbrio:

$$BCF = \frac{C_{me} \rho}{C_W} \tag{5.18}$$

Contudo, mesmo para plantas expostas a águas naturais não contaminadas, deve ser

considerada a presença de uma concentração natural de metal, C_{mo}, pelo que BCF pode ser calculado por::

$$BCF = \frac{(C_{me} - C_{m0})\rho}{C_W} = \frac{k_1}{k_2} \tag{5.19}$$

Interrompendo a adição de metal à água no instante $t = t_d$, a contaminação cessa e inicia-se o período de descontaminação. Estudos experimentais têm mostrado que neste período a eliminação de metal não é total, i.e., quando $t \to \infty$, a concentração de metal tende para um valor residual, C_{mr}, maior que C_{m0}. Nesta fase, a concentração de metal na planta varia com o tempo de acordo com a equação:

$$\frac{dC_m}{dt} = -k_2(C_m - C_{mr}) \tag{5.20}$$

onde

C_{mr} concentração residual de metal na planta, $\mu g\ g^{-1}$.

Para a condição inicial $t = t_d$; $C_m = C_{mu}$, a integração da Equação 5.20 resulta em:

$$C_m = C_{mr} + (C_{mu} - C_{mr}).e^{-k_2(t-t_d)} \tag{5.21}$$

Quando $t \to \infty$, a concentração de metal na planta tende para a sua concentração residual ($C_m \to C_{mr}$), podendo ser definido um factor de eliminação biológica (BEF) para o período de descontaminação:

$$BEF = \frac{C_{mu} - C_{mr}}{C_{mu}} = 1 - \frac{C_{mr}}{C_{mu}} \tag{5.22}$$

O factor de eliminação biológica pode tomar valores entre 0 (não ocorre descontaminação quando as plantas são expostas em água isenta de metal) e 1 (corresponde a uma libertação total do metal).

Outro parâmetro passível de ser determinado é o tempo, t_λ, necessário para se obter uma fracção λ da concentração de equilíbrio, λC_{me}. Substituindo na Equação 5.15 C_m por $C_{me} = C_{m0} + \frac{k_1 C_W}{k_2 \rho}$ e atendendo a que $\frac{k_1 C_W}{k_2 \rho} >> C_{m0}$, vem:

$$t_\lambda = -\frac{\ln(1-\lambda)}{k_2} \tag{5.23}$$

5.2.3 Modelo hiperbólico

Como alternativa, a evolução da acumulação de metal pelo musgo pode ser avaliada segundo um modelo hiperbólico (Kahle e Zauke, 2002). Para a fase de acumulação vem:

$$C_m = C_{m0} + \frac{C_{\max} t}{t_{\max/2} + t} \tag{5.24}$$

onde

$C_{\max}$ concentração de metal no musgo no equilíbrio, $\mu g\ g^{-1}$;

$t_{\max/2}$ tempo requerido para alcançar metade de $C_{\max}$, h.

De acordo com Kahle e Zauke (2002), a concentração de metal no musgo, C_m, em função da concentração de metal na água, C_W, pode ser obtida a partir de:

$$C_m = C_{m0} + \frac{C_{\max} t \left(\frac{C_{Wi}}{C_{W1}}\right)}{t + t_{\max/2}\left(\frac{C_{Wi}}{C_{W1}}\right)} \tag{5.25}$$

onde

C_{W1} concentração média de metal na água durante a fase de acumulação no estudo toxicocinético de referência (menor valor de C_W), $mg\ l^{-1}$;

C_{Wi} concentração de metal na água (variável), $mg\,l^{-1}$.

De acordo com a definição de Butte (1991) anteriormente apresentada, um factor de bioconcentração pode ser definido como:

$$BCF = \frac{C_{\max}\rho}{C_W} \tag{5.26}$$

Adsorvedor fechado

5.2.4 Modelo de pseudo-primeira ordem (Lagergren)

O processo de biossorção pode ser descrito por um modelo cinético simples de pseudo-primeira ordem. Proposto por Lagergren (1898), este foi o primeiro modelo utilizado para descrever a sorção num sistema líquido/sólido, baseada na capacidade do sólido e, desde então, tem sido usado em diversos estudos (Ho e McKay, 1999a; Namasivayam e Kadirvelu, 1999; Cheung *et al.*, 2000; Aksu, 2001; Mohan e Singh, 2002; Chiron *et al.*, 2003).

Este modelo considera que um ião de soluto é fixado num sítio de adsorção e que a cobertura inicial da superfície do adsorvente é nula. A equação química correspondente é:

$$S_{sólido} + M^{n+}_{aquoso} \rightarrow SM^{n+}_{fase\ adsorvida} \tag{5.27}$$

onde

S sítio de sorção na superfície do adsorvente;

M^{n+} ião metálico.

A equação de Lagergren escreve-se como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{5.28}$$

em que,

k_1 constante de pseudo-primeira ordem (ou de Lagergren), min^{-1};

q_e quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, $mg\ g^{-1}$;

q_t quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t, $mg\ g^{-1}$.

Integrando a Equação 5.28 com as condições fronteira

$$\begin{cases} t = 0;\ q_t = 0 \\ t = t;\ q_t = q_t \end{cases} \tag{5.29}$$

e rearranjando-a, vem:

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \tag{5.30}$$

Conhecendo q_e (a partir da isotérmica de Langmuir), a constante de Lagergren k_1 pode ser obtida por ajuste aos dados experimentais. Contudo, pode acontecer que o valor do erro padrão associado seja elevado, além de que em muitos casos a capacidade de equilíbrio (q_e) é desconhecida, o que leva a adoptar um procedimento modificado. Assim, a constante k_1 e a capacidade de equilíbrio q_e são determinadas pelo melhor ajuste aos dados experimentais.

É de salientar que em muitos casos a equação de Lagergren não ajusta bem os dados experimentais em toda a extensão do tempo de contacto, sendo geralmente aplicável durante os primeiros 20 – 30 minutos do processo de sorção (Aksu, 2001).

Ho e McKay (1999a) sugeriram a inclusão de um novo parâmetro na equação de pseudo-primeira ordem para melhorar a sua aplicabilidade. Assim, foi considerada uma constante de tempo, t_0, no processo de pseudo-primeira ordem, como mostra a Equação 5.31:

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1(t + t_0)] \tag{5.31}$$

em que t_0 é um parâmetro ajustável definido como um 'tempo negativo imaginário' para o

qual a velocidade de sorção é infinita. Outra explicação refere que t_0 corresponde ao tempo requerido para molhar o adsorvente antes da sorção se iniciar uniformemente na interface sólido-líquido» ou que existe uma resistência na camada limite à quimissorção dos iões metálicos na superfície do adsorvente e esta impõe como que uma resistência inicial ao processo de reacção (Ho *et al.*, 2001).

5.2.5 Modelo de primeira ordem reversível

A adsorção de um soluto numa fase sólida pode ser considerada como uma reacção reversível, em que se estabelece um equilíbrio entre as duas fases. Um modelo cinético de primeira ordem reversível representa adequadamente este fenómeno quando se considera que são adsorvidas espécies simples numa superfície heterogénea. O equilíbrio pode exprimir-se como

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \tag{5.32}$$

onde,

k_1 e k_2, constantes de velocidade da reacção de 1ª ordem, min^{-1}.

A velocidade de reacção pode exprimir-se pela equação

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2 x \tag{5.33}$$

sendo que

a quantidade inicial de soluto em solução, mg;

x quantidade de soluto transferido da fase líquida para a fase sólida no instante t, mg.

Para condições de equilíbrio ($dx/dt = 0$) e representando X_e a quantidade adsorvida no equilíbrio resulta a igualdade:

$$k_1(a - X_e) - k_2 X_e = 0 \tag{5.34}$$

ou

$$\frac{X_e}{a - X_e} = \frac{k_1}{k_2} = K_C \tag{5.35}$$

em que

K_C é a constante de equilíbrio.

Combinando as Eqs. 5.33 e 5.35 obtém-se a equação diferencial

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(X_e - x) \tag{5.36}$$

que, depois de integrada para as condições fronteira: $t = 0, x = 0$; $t = t, x = x$ conduz a

$$\ln \frac{X_e}{X_e - x} = (k_1 + k_2)t \tag{5.37}$$

A equação anterior pode ser escrita na forma

$$x = X_e[1 - \exp(-Kt)] \tag{5.38}$$

onde

K é a constante de velocidade global do processo, min^{-1}.

Adicionalmente,

$$K = k_1 + k_2 = k_1 + \frac{k_1}{K_C} = k_1\left(1 + \frac{1}{K_C}\right) \tag{5.39}$$

A Eq. 5.38 pode ser vista como correspondendo à cinética de uma reacção irreversível de pseudo-primeira ordem e é análoga à Equação 5.30 apresentada anteriormente.

Por ajuste não-linear da Equação 5.38 aos dados experimentais são obtidas a constante de

velocidade global do processo K e a quantidade de adsorvato, X_e, retida no adsorvente no equilíbrio. Então, usando as Eqs. 5.35 e 5.39, é possível determinar o valor da constante de equilíbrio K_C e das constantes de velocidade k_1 e k_2.

5.2.6 Modelo de pseudo-segunda ordem

Outro modelo cinético simples, citado por diversos autores (Sharma e Forster, 94; Ho *et al.*, 1995, 1996, 2000, 2001; Ho e McKay, 1998, 1999b, 2002; Low *et al.*, 2000); Arica *et al.*, 2001; Aksu, 2001; Banat *et al.*, 2003; Chiron *et al.*, 2003; Padmavathy *et al.*, 2003; Ho, 2003), é o de pseudo-segunda ordem.

Partindo do pressuposto de que um adsorvente contém grupos funcionais polares carregados negativamente (aldeídos, ácidos, fenólicos e acetonas), que podem estar envolvidos nas ligações químicas e são responsáveis pela capacidade de permuta do adsorvente (i.e., a etapa limitante pode ser a sorção química), a correspondente reacção pode ser representada em dois passos, como inicialmente proposto por Coleman *et al.* (1956):

$$M^{n+} + nP^- \Leftrightarrow MP_n \tag{5.40}$$

ou

$$M^{n+} + nHP \Leftrightarrow MP_n + nH^+ \tag{5.41}$$

em que

P^- e HP — sítios polares na superfície do adsorvente;

M^{n+} — iões de soluto com valência $n+$.

A expressão da velocidade de pseudo-segunda ordem baseada na capacidade de sorção de equilíbrio pode ser obtida a partir das Eqs. 5.40 e 5.41. Considerando que a capacidade de sorção é proporcional ao número de sítios activos ocupados no adsorvente, a expressão para a velocidade é dada por:

$$\frac{dP_t}{dt} = k_2\left[P_0 - P_t\right]^2 \tag{5.42}$$

ou

$$\frac{d(HP)_t}{dt} = k_2\left[(HP)_0 - (HP)_t\right]^2 \tag{5.43}$$

em que

P_t e $(HP)_t$ número de sítios activos ocupados no adsorvente no instante t;

P_0 e $(HP)_0$ número de sítios activos disponíveis no adsorvente no equilíbrio.

A velocidade de adsorção pode re-escrever-se como segue:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{5.44}$$

sendo,

q_e quantidade de sorvato por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, $mg\ g^{-1}$;

q_t quantidade de sorvato na superfície do adsorvente no instante t, $mg\ g^{-1}$;

k_2 constante de sorção de pseudo-segunda ordem, $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$.

Integrando a Equação 5.44 para as condições fronteira: $t = 0, q_t = 0$; $t = t$, $q_t = q_t$, obtém-se

$$\frac{1}{q_e - q_t} - \frac{1}{q_e} = k_2 t \tag{5.45}$$

Esta equação pode ser apresentada na forma:

$$q_t = \frac{t}{\dfrac{1}{k_2 q_e^2} + \dfrac{t}{q_e}} = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \tag{5.46}$$

ou

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{5.47}$$

onde $h = k_2 q_{e,r}^{22}$ representa a velocidade de sorção inicial (quando $t \to 0$).

A representação gráfica de $\frac{t}{q_t}$ vs t permite determinar q_e e k_2 a partir do declive e da ordenada na origem da recta, não havendo necessidade de conhecer qualquer parâmetro antecipadamente (Ho e McKay, 1999a, b).

5.2.7 Modello de Elovich

O modelo proposto por Elovich (Low, 1960) foi inicialmente usado para descrever a cinética da quimissorção de moléculas de gás em sólidos (superfície heterogénea). A velocidade de adsorção, em sistema fechado, é descrita pela equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-bq_t) \tag{5.48}$$

em que

- a velocidade de quimissorção para cobertura da superfície do adsorvente nula ($q \to 0, dq_t / dt \to a$), $mg\ g^{-1}\ min^{-1}$;
- b parâmetro relacionado com o grau de cobertura da superfície e a energia de activação da quimissorção, $g\ mg^{-1}$.

A integração da equação anterior, com as mesmas condições fronteira usadas para a equação de pseudo-primeira ordem, conduz à equação de Elovich:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \tag{5.49}$$

ou

$$q_t = \frac{1}{b}\ln(ab) + \frac{1}{b}\ln(t + t_0) \tag{5.50}$$

em que

t_0 constante de tempo ($= 1/ab$), min .

A aplicação da equação de Elovich na adsorção em fase líquida tem tido um incremento considerável. Diversos autores têm usado com sucesso esta equação para representar cinéticas de adsorção: Taylor *et al.* (1995) na remoção de iões de zinco por solos; Juang e Chen (1997) na eliminação de cobalto, cobre, ferro, níquel e zinco de soluções de sulfato usando resinas impregnadas com solventes; Cheung *et al.* (2000, 2001) na remoção de cádmio, cobre e zinco de efluentes usando osso carbonizado. De salientar ainda o sucesso da equação de Elovich na descrição da cinética em sistemas de permuta iónica (Cheung *et al.*, 2000).

Caso a equação de Elovich possa ser aplicada com sucesso na adsorção de um dado soluto, Cheung *et al.* (2000) propuseram correlações para os parâmetros que facilitem o uso desta equação. Assim, as constantes de Elovich, a e b, podem exprimir-se em termos da concentração inicial de adsorvato (C_0) e da massa de adsorvente (m_{ads}):

$$a = \alpha_1(C_0 m_{ads}) + \alpha_2 \tag{5.51}$$

$$b = \alpha_3(m_{ads} / C_0) + \alpha_4 \tag{5.52}$$

onde α_1, α_2, α_3 e α_4 são constantes.

5.2.8 Modelo de Ritchie

A equação proposta por Ritchie (1997) surge como uma alternativa à equação de Elovich na descrição da cinética de adsorção de gases em sólidos. A sua dedução baseia-se no pressuposto de que n sítios activos na superfície do adsorvente são ocupados por cada ião de adsorvato, o que pode ser representado como:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_n(1-\theta)^n \tag{5.53}$$

$$\int_{\theta_0}^{\theta} \frac{d\theta}{(1-\theta)^n} = k_n \int_{t_0}^{t} dt \tag{5.54}$$

onde

θ fracção da superfície do adsorvente ocupada por iões no instante t ($= q_t / q_e$);

k_n constante de adsorção de ordem n de Ritchie, min^{-1}.

Partindo da forma genérica da equação de Ritchie (Equação 5.54), torna-se possível deduzir o modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren e o modelo cinético de segunda ordem modificado.

Para $n = 1$, inttegrando a Equação 5.54, vem

$$\ln(1-\theta) - \ln(1-\theta_0) = -k_1(t-t_0) \tag{5.55}$$

Sabendo que $\theta = q_t / q_e$ e fazendo $\beta_1 = 1-\theta_0$, obtemos:

$$q_t = q_e\{1-\beta_1 \exp[-k_1(t-t_0)]\} \tag{5.56}$$

Normalmente assume-se que no instante inicial a cobertura da superfície do adsorvente é nula ($\theta_0 = 0$). Caso não seja essa a situação, e se for assumido que houve uma pré-adsorção de impurezas na superfície, então deve ser considerado um valor correspondente à extensão dessa cobertura da superfície ($\theta_0 \neq 0$).

Na sua forma geral, a equação de primeira ordem é dada por:

$$q_t = q_e[1-\beta_1 \exp(-k_1 t)] \tag{5.57}$$

Se $\theta_0 = 0$, $\beta_1 = 1$ e a Equação 5.57 passa a:

$$q_t = q_e[1-\exp(-k_1 t)] \tag{5.58}$$

que é a bem conhecida equação de pseudo-primeira ordem desenvolvida por Lagergren (Lagergren, 1898).

A integração da Equação 5.54 conduz a:

$$\frac{1}{(1-\theta)^{n-1}} - \frac{1}{(1-\theta_0)^{n-1}} = k_n(n-1)(t-t_0) \tag{5.59}$$

ou

$$q_t = q_e\left\{1-\left[\frac{1}{\beta_n + k_n(n-1)(t-t_0)}\right]^{\alpha_n}\right\} \tag{5.60}$$

onde $\theta = q_t / q_e$, $\beta_n = 1/(1-\theta_0)^{n-1}$ e $\alpha_n = 1/(n-1)$.

Se $t_0 = 0; \beta_n \neq 0$, a Equação (5.60) simplifica-se:

$$q_t = q_e\left\{1-\left[\frac{1}{\beta_n + (k_n/\alpha_n)t}\right]^{\alpha_n}\right\} \tag{5.61}$$

A equação de segunda ordem de Ritchie modificada pode ser obtida fazendo $n = 2$ (um ião é adsorvido em dois sítios activos da superfície) na Equação 5.61:

$$q_t = q_e\left[1-\left(\frac{1}{\beta_2 + k_{2Rm}t}\right)\right] \tag{5.62}$$

Quando a concentração pré-adsorvida de soluto é desprezável ou igual a zero, $\theta_0 = 0$; então, $\beta_2 = 1$ e a equação de segunda ordem modificada dá origem à equação de segunda ordem de Ritchie:

$$q_t = q_e\left[1-\left(\frac{1}{1+k_{2R}t}\right)\right] \tag{5.63}$$

em que

q_t e q_{t_e} têm o mesmo significado que anteriormente;

k_{2Rm} constante de adsorção de segunda ordem de Ritchie modificada, min^{-1};

k_{2R} constante de adsorção de segunda ordem de Ritchie, min^{-1}.

5.2.9 Modelo de Langmuir

O conhecido modelo de Langmuir, amplamente usado para descrever o equilíbrio de adsorção, também pode descrever a cinética (Chu, 2002). A quantidade de adsorvato sorvido por unidade de massa de adsorvente, para um sistema fechado, é calculada pela expressão:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m_{ads}} \tag{5.64}$$

onde,

q_t quantidade de adsorvato por unidade de massa de adsorvente no instante t, $mg\ g^{-1}$;

C_0 concentração inicial de adsorvato na fase líquida, $mg\ l^{-1}$;

C_t concentração de adsorvato na fase líquida no instante t, $mg\ l^{-1}$;

m_{ads} quantidade de adsorvente em solução, g;

V volume de solução, l.

Conjugando as Eqs. 5.1 e 5.64 e tendo em conta a definição da razão de cobertura da superfície do adsorvente, $\theta_t = q_t / q_m$, obtém-se a equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ads} N (C_0 - \frac{m_{ads}}{V} q_t)(q_m - q_t) - k_d N q_t \tag{5.65}$$

Por manipulação algébrica desta equação e fazendo $X_{ads} = \frac{m_{ads}}{V}$, vem

$$\frac{dq_t}{dt} = k_d N[K_L(C_0 - X_{ads}q_t)(q_m - q_t) - q_t] \tag{5.66}$$

onde K_L e q_m são os parâmetros de Langmuir, que podem ser obtidos da correspondente isotérmica de adsorção.

À Equação 5.66 pode ser dada a forma

$$\frac{dq_t}{K_L X_{ads} q_t^2 - (1 + K_L C_0 + K_L X_{ads} q_m)q_t + K_L C_0 q_m} = k_d N dt \tag{5.67}$$

que, após integração para a condição inicial $t = 0$, $q_t = 0$, resulta em

$$\frac{1}{K_L X_{ads}(q_e - q_L)} \ln \frac{q_L q_t - q_e}{q_e q_t - q_L} = k_d N t \tag{5.68}$$

em que q_e e q_L ($q_e < q_L$) são os zeros do polinómio de 2º grau $P(q)$:

$$P(q) = K_L X_{ads} q^2 - (1 + K_L C_0 + K_L X_{ads} q_m)q + K_L C_0 q_m \tag{5.69}$$

Conhecidos C_0, m_{ads}, V e os parâmetros de Langmuir (K_L, q_m), pode calcular-se a concentração de adsorvato no equilíbrio q_e, fazendo $P(q) = 0$.

A representação gráfica dos dados cinéticos de acordo com a Equação 5.68 permite obter o valor de $k_d N$ a partir do declive do ajuste linear.

Manipulando algebricamente a Equação 5.68, resulta:

$$q_t = \frac{q_e - q_L \exp[X_{ads} K_L (q_e - q_L) k_d N t]}{q_L - q_e \exp[X_{ads} K_L (q_e - q_L) k_d N t]} \tag{5.70}$$

Esta equação permite determinar a quantidade de metal acumulado no adsorvente em cada instante t. O ajuste não linear dos dados experimentais de q_t em função de t permite igualmente determinar o valor de $k_d N$.

5.2.10 Modelo do duplo exponencial

O modelo do duplo exponencial usado por Wilczak e Keinath (1993) recorre a uma função com duplo exponencial, na tentativa de descrever uma cinética de adsorção em duas etapas. Contrariamentte ao modelo de Langmuir anteriormente exposto, este representa apenas uma solução matemática que pretende descrever de forma satisfatória um mecanismo em duas etapas:

$$q_t = q_e - \frac{E_1}{X_{ads}}\exp(-K_{E_1}t) - \frac{E_2}{X_{ads}}\exp(-K_{E_2}t) \qquad (5.71)$$

em que

E_1, E_{22} parâmetros de adsorção das etapas rápida e lenta, respectivamente, $mg\,l^{-1}$;

K_{E_1}, KK_{E_2} constantes de adsorção que controlam o mecanismo, $\min^{-1}$.

Se for assumido que a constante de adsorção da etapa rápida (etapa inicial) é muito maior que a da etapa lenta ($K_{E_1} >> K_{E_2}$), na cinética global é desprezável o termo associado à etapa rápida, o que simplifica a Equação 5.71:

$$q_t = q_e - \frac{E_2}{X_{ads}}\exp(-K_{E_2}t) \qquad (5.72)$$

Linearizando, resulta

$$\ln(q_e - q_t) = \ln\frac{E_2}{X_{ads}} - K_{E_2}t \qquad (5.73)$$

o que permite: determinar valores aproximados de E_2 e K_{E_2}, respectivamente, a partir da ordenada na origem e do declive do ajuste linear aos dados experimentais.

Usando os valores dos parâmetros determinados e re-arranjando a Equação 5.71 como

$$\ln\left[q_e - q_t - \frac{E_2}{X_{ads}}\exp(-K_{E_2}t)\right] = \ln\frac{E_1}{X_{ads}} - K_{E_1}t \qquad (5.74)$$

podem estimar-se, da mesma forma, os parâmetros em falta, E_1 e K_{E_1}.

5.2.11 Modelo de sorção dinâmica

No desenvolvimento deste modelo Al-Asheh e Duvnjak (1997) assumiram que a acumulação de iões metálicos ocorre por intermédio da ligação destes à superfície do adsorvente. A velocidade de adsorção é proporcional à concentração de adsorvente, à sua área superficial e à diferença de concentração entre os iões em solução e na superfície do adsorvente. Podemos expressar esta dependência do seguinte modo:

$$-\frac{dC_t}{dt} = k_l A_S X_{ads}(C_t - C_t^*) \qquad (5.75)$$

onde

C_t concentração de adsorvato em solução no instante t, $mg\,l^{-1}$;

C_t^* concentração de adsorvato na superfície do adsorvente no instante t, $mg\,l^{-1}$;

k_l coeficiente de transferência de massa, $l\,cm^{-2}\,\min^{-1}$;

A_S área superficial por unidade de massa do adsorvente, $cm^2\,g^{-1}$;

X_{ads} concentração de adsorvente, $g\,l^{-1}$.

Dado que é bastante difícil medir a área superficial do material, esta pode ser agrupada com o coeficiente de transferência de massa, passando a Equação 5.75 a ter a seguinte expressão:

$$-\frac{dC_t}{dt} = k_l' X_{ads}(C_t - C_t^*) \qquad (5.76)$$

em que $k_l' = k_l A_S$.

Assumindo válida uma relação linear de equilíbrio, entre a concentração de adsorvato na superfície do material, C_t^*, e a massa de adsorvato retido por unidade de massa do adsorvente, q_t:

$$C_t^* = Kq_t \tag{5.77}$$

onde

K constante de equilíbrio, $g\,l^{-1}$;

q_t massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente no instante t, $mg\,g^{-1}$.

A combinação das Eqs. 5.64, 5.76 e 5.77 permite obter a equação diferencial

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_l'[(X_{ads} + K)C_t - KC_0] \tag{5.78}$$

que, integrada para as condições fronteira $t = 0, C_t = C_0; t = t, C_t = C_t$, conduz à expressão:

$$C_t = C_0\left[\frac{K}{K + X_{ads}} + \left(1 - \frac{K}{K + X_{ads}}\right)\exp\left(-k_l'(X_{ads} + K)t\right)\right] \tag{5.79}$$

A Equação 5.64 anteriormente apresentada permite calcular a concentração de adsorvato por massa de adsorvente num instante t. Então, substituindo a Equação 5.79 na Equação 5.64, a relação entre a acumulação de adsorvato, q_t, e o tempo, t, é dada por:

$$q_t = \frac{C_0}{X_{ads}}\left\{1 - \left[\frac{K}{K + X_{ads}} + \left(1 - \frac{K}{K + X_{ads}}\right)\exp\left(-k_l'(X_{ads} + K)t\right)\right]\right\} \tag{5.80}$$

O ajuste da Equação 5.80 aos dados experimentais permite determinar os parâmetros do modelo K e k_l'.

De acordo com um estudo de Al-Asheh e Duvnjak (1997) relativo à biossorção de metais pesados em musgos, este modelo correlaciona bem os dados experimentais para concentrações elevadas de adsorvente. Para concentrações baixas de adsorvente verifica-se

alguma discordância entre os dados experimentais e os previstos pelo modelo, na região que se aproxima do estado estacionário. Uma explicação para o facto pode assentar na reduzida velocidade da difusão interna nessas circunstâncias, não considerada no modelo. Pode ser feita uma correcção adicionando um factor função do tempo, $\phi(t)$, que represente a difusão nos poros. Assim, a Equação 5.78 passa a

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_l'\left[(X_{ads} + K)C_t - kC_0\right] + \phi(t) \tag{5.81}$$

A solução genérica da Equação 5.81 é

$$\begin{aligned} C_t &= C_0 \exp\left(-k_l'(X_{ads} + K)t\right) + \\ &+ \int_0^t \exp\left(-k_l'(X_{ads} + K)(t-\tau)\right)\left(\phi(\tau) + k_l' K C_0\right) d\tau \end{aligned} \tag{5.82}$$

onde τ é tempo.

Das diferentes formas que têm sido testadas de $\phi(t)$, a que melhores resultados tem produzido corresponde a:

$$\phi(t) = \beta t \tag{5.83}$$

em que β pode ser considerada uma constante de velocidade da acumulação de adsorvato imputada à difusão nos poros (min^{-1}).

Substituindo a Equação 5.83 na Equação 5.82 e integrando esta última resulta a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} C_t &= C_0 \exp\left(-k_l'(X_{ads} + K)t\right) - \frac{\beta t}{k_l'(X_{ads} + K)} + \\ &+ \frac{k_l'^2 (X_{ads} + K) K C_0 - \beta}{k_l'^2 (X_{ads} + K)^2}\left[1 - \exp\left(-k_l'(X_{ads} + K)t\right)\right] \end{aligned} \tag{5.84}$$

Os parâmetros do modelo considerando difusão nos poros, k_l', K e β, podem ser determinados por ajuste da Equação 5.84 aos dados experimentais, por regressão não-linear.

5.2.12 Modelo de difusão

A difusão intraparticular pode ser descrita pela teoria proposta por Weber e Morris (1963), em que a acumullação é proporcional à raiz quadrada do tempo de contacto durante o período de adsorção. Tall é representado por

$$q_t = k_{dp} t^{1/2} \tag{5.85}$$

onde

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

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

5.2.13 Modello de transferência de massa por difusão

A análise da transferência de massa durante o processo de biossorção de iões de metais pesados pode ser estudada usando a equação de difusão (Mohan *et al.*, 2001a):

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1 + X_{ads} k}\right) = \ln \frac{X_{ads} k}{1 + X_{ads} k} - \frac{1 + X_{ads} k}{X_{ads} k} \beta_L S_S t \tag{5.86}$$

em que

C_t concentração de adsorvato em solução no instante t, $mg\ l^{-1}$;

C_0 concentração inicial de adsorvato em solução, $mg\ l^{-1}$;

k constante obtida multiplicando os parâmetros da isotérmica de Langmuir $(= q_m K_L), l\ g^{-1}$;

β_L coeficiente de transferência de massa, $cm\ \min^{-1}$;

X_{ads} concentração de adsorvente, $g\ l^{-1}$;

S_S área superficial especifica para transferência de massa, $cm^2\ dm^{-3}$ de solução,

calculada como

$$S_S = \frac{6X_{ads}}{(1-\varepsilon_p)d_p\rho_p} \tag{5.87}$$

em que

ε_p porosidade das partículas de adsorvente;

d_p diâmetro da partícula, cm;

ρ_p massa volúmica do adsorvente, $g\ cm^{-3}$.

O ajuste linear dos dados experimentais à Equação 5.86 permite determinar o valor do coeficiente de transferência de massa, β_L, a partir do declive da recta.

De modo a interpretar os dados experimentais, existe a necessidade de identificar a etapa que no processo de biossorção governa a velocidade de remoção global. Boyd *et al.* (1947) e Reichenberg (1953) desenvolveram um procedimento matemático para distinguir entre difusão no filme e difusão na partícula, num mecanismo de permuta controlado pela transferência de massa, que se tem tornado importante no estudo da cinética de adsorção/permuta iónica.

Os três passos consecutivos a considerar na adsorção de uma espécie orgânica/inorgânica por um adsorvente poroso são:

1) Transporte do adsorvato até à superfície externa do adsorvente (difusão no filme).

2) Transporte do adsorvato no interior dos poros do adsorvente (difusão na partícula).

3) Adsorção do adsorvato na superfície do adsorvente.

É geralmente aceite que o passo (3) é muito rápido, pelo que não representa qualquer limitação na velocidade de acumulação (Mohan *et al.*, 2001a). Relativamente aos dois passos que restam, em termos de velocidade global podem ocorrer três casos distintos:

i) Transporte externo > Transporte interno.

ii) Transporte externo < Transporte interno.

iii) Transporte externo ≈ Transporte interno.

Nas situações (i) e (ii) a velocidade de biossorção é governada por difusão no filme e na partícula, respectivamente. Quando verificada a condição (iii), o transporte de iões na fronteira pode não ser possível a uma velocidade significativa, conduzindo à formação de um filme com um gradiente de concentração, circundando as partículas de adsorvente.

Sistemas com agitação deficiente, pequeno tamanho das partículas, adsorvato muito diluído e afinidade elevada do adsorvato pelo adsorvente, é comum apresentarem como passo limitante o transporte externo. Contrariamente, a difusão intraparticular limita a velocidade de adsorção global naqueles sistemas em que existe uma boa mistura, partículas de adsorvente grandes, baixa afinidade pelo adsorvente e concentração elevada do adsorvato.

Assim, na tentativa de esclarecer o passo limitante no processo de biossorção, os dados cinéticos podem ser analisados segundo o procedimento de Reichenberg (1953) e Helfferich (1962). Assumindo que as partículas de adsorvente são esferas uniformes de raio r, é usada a seguinte equação:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \left[\frac{-D_i \pi^2 n^2 t}{r^2} \right] \tag{5.88}$$

ou

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-n^2 Bt\right] \tag{5.89}$$

onde

n número inteiro que define a solução da série infinita;

F fracção de adsorvato alcançada no instante t,

e pode ser calculada por

$$F = \frac{q_t}{q_m} \tag{5.90}$$

em que q_t e q_m têm o mesmo significado que anteriormente; e

$$B = \frac{D_i \pi^2}{r^2} \tag{5.91}$$

em que

B constante de tempo, min^{-1};

D_i coeficiente de difusão efectivo, $cm^2\ \text{min}^{-1}$;

r raio da partícula de adsorvente, cm.

Da tabela de interpretação dos resultados experimentais da cinética de permuta catiónica em termos de difusão na partícula, construída por Reichenberg (Reichenberg, 1953), são obtidos os valores de Bt para cada valor de F observado (5.90), o que permite fazer a representação gráfica de Bt vs. t. A aplicação do teste de linearidade à representação gráfica anteriormente referida, permite avaliar qual o mecanismo que controla o processo de biossorção, difusão no filme ou na partícula. Quando o gráfico de Bt vs. tempo (com declive B) é uma linha recta que passa pela origem, a velocidade de adsorção é governada por um mecanismo de difusão na partícula, caso contrário é governada por difusão no filme. Por substituição na Equação 5.91 dos valores dos declives de Bt vs. t, é possível determinar os coeficientes de difusão efectivos do processo para diferentes temperaturas.

A partir dos coeficientes de difusão a diferentes temperaturas, os valores da energia de activação (E_a) podem ser determinados aplicando expressões do tipo de Arrhenius (Gupta *et al.*, 2000; Mohan e Singh, 2002):

$$D_i = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{5.92}$$

O conhecimento da constante pré-exponencial D_0 (análoga ao factor de frequência de Arrhenius) possibilita o cálculo da variação de entropia da adsorção ΔS por recurso à

Equação 5.93:

$$D_0 = 2{,}72d^2\left(\frac{kT}{h}\right)\exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \tag{5.93}$$

em que

D_0 constante pré-exponencial, $cm^2\ \min^{-1}$;

E_a energia de activação da biossorção, $kJ\ mol^{-1}$;

k constante de Boltzmann, 1,3807 x 10^{-20} JK^{-1};

h constante de Planck, 6,626 x 10^{-34} Js;

d distância entre dois sítios activos no adsorvente, convencionalmente 5 Å para permutadores de iões inorgânicos;

T temperatura da solução aquosa, K;

R constante dos gases perfeitos, = 8,314 $kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$;

ΔS variação de entropia da adsorção, $kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$.

A determinação e análise destes parâmetros serão objecto de estudo mais detalhado na secção seguinte.

A natureza do processo de difusão responsável pela biossorção dos iões metálicos pode ser avaliada por uma outra metodologia, que consiste no cálculo dos coeficientes de difusão do processo. Se a difusão no filme é o passo limitante na velocidade de adsorção, o valor do coeficiente de difusão no filme (D_f) deverá situar-se no intervalo 10^{-6} – 10^{-8} $cm^2\ s^{-1}$. Quando a etapa limitante do processo corresponde à difusão na partícula, o coeficiente de difusão na partícula (D_p) encontra-se na gama 10^{-11} – 10^{-13} $cm^2\ s^{-1}$ para metais pesados (Michelson *et al.*, 1975). Considerando as partículas de adsorvente esféricas e idênticas, a velocidade global do processo de biossorção pode ser correlacionada com o coeficiente de difusão no filme e na partícula independentemente e de acordo com as expressões (Helfferich, 1962; Battacharya e Venkobachar, 1984):

$$D_f = 0{,}23\frac{r\delta\,\overline{C}}{t_{1/2}C} \tag{5.94}$$

$$D_p = 0{,}03\frac{r^2}{t_{1/2}} \tag{5.95}$$

onde

D_p coeficiente de difusão na partícula, $cm^2\ s^{-1}$;

D_f coeficiente de difusão no filme, $cm^2\ s^{-1}$;

r raio da partícula de sorvente, cm;

δ espessura do filme, 10^{-3} cm (Helfferich, 1962);

$\overline{C}$ quantidade de adsorvato sorvido, $mg\ g^{-1}$;

C concentração inicial de adsorvato na solução, $mg\ l^{-1}$;

$t_{1/2}$ tempo correspondente a metade da capacidade de adsorção de equilíbrio, s^{-1}.

5.3 Energia de activação da biossorção

A constante de velocidade de biossorção, k, é função da temperatura de acordo com a seguinte relação do tipo de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{5.96}$$

em que

k_0 factor de frequência independente da temperatura, min^{-1} (para cinética de 1ª ordem);

E_a energia de activação da biossorção, $kJ\ mol^{-1}$;

R constante dos gases perfeitos, = 8,314 $kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$;

T temperatura da solução aquosa, K.

A representação gráfica de $\ln k$ versus $1/T$ origina uma recta com declive $-E_a/R$; é possível, portanto, determinar a energia de activação do processo de biossorção, cuja ordem de grandeza permite ter uma ideia acerca do tipo de processo: adsorção física e adsorção química.

A adsorção física corresponde a um processo em que o equilíbrio se atinge rapidamente e é facilmente reversível, dada a pequena quantidade de energia envolvida. Normalmente os valores da energia de activação não ultrapassam 5 – 20 kJ mol^{-1} (Ho *et al.*, 2001), pois as forças envolvidas na adsorção física são fracas.

A adsorção química é um processo específico e envolve forças muito mais fortes que as da adsorção física, a que corresponde uma energia de activação da ordem de grandeza do calor das reacções químicas. Por sua vez, a adsorção química pode dividir-se em activada e, na pouco frequente, não activada. Na adsorção química activada a velocidade do processo varia com a temperatura de acordo com a equação de Arrhenius, com uma energia de activação entre 8,4 e 83,7 kJ mol^{-1} (Ho *et al.*, 2001). A adsorção química não activada ocorre rapidamente, o que sugere uma energia de activação próxima de zero (Smith, 1981).

5.4 Parâmetros termodinâmicos da biossorção

O processo de biossorção de iões metálicos pode ser sintetizado pelo seguinte processo reversível, representativo de um equilíbrio heterogéneo:

$$\textit{Ião metálico em solução} \Leftrightarrow \textit{Ião metálico-Biossorvente} \tag{5.97}$$

A constante de equilíbrio aparente, $K_c^{'}$, da biossorção é definida como:

$$K_c^{'} = \frac{q_e}{C_e} \tag{5.98}$$

onde q_e e C_e são as concentrações de equilíbrio do ião metálico no biossorvente ($mg\ g^{-1}$) e na solução ($mg\ l^{-1}$), respectivamente, como anteriormente referido. Contudo, para obter a constante de equilíbrio termodinâmica padrão do sistema, K_c^0, a concentração deve ser substituída pela actividade. O procedimento para obter K_c^0 consiste em calcular constantes de equilíbrio aparente para diferentes concentrações iniciais do ião metálico e extrapolar para zero, sendo esse valor corresponde a K_c^0. A variação da energia livre de Gibbs da biossorção (ΔG^0) a 25ºC é dada pela seguinte equação:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0 \tag{5.99}$$

em que

ΔG^0 energia livre de Gibbs da biossorção a 25ºC, $kJ\ mol^{-1}$;

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

T temperatura, K.

A energia livre de Gibbs é um indicador do grau de espontaneidade do processo de biossorção. Valores negativos de ΔG^0 confirmam a praticabilidade do processo e a sua natureza espontânea; valores negativos elevados significam que o processo é energeticamente mais favorável.

É ainda possível exprimir a constante de equilíbrio em termos da variação da entalpia e da entropia e da temperatura, pela equação de van't Hoff:

$$\ln K_c^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \tag{5.100}$$

em que

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

ΔH^0 variação de entalpia da biossorção, $kJ\ mol^{-1}$.

Da ordenada na origem e do declive da recta que representa a variação de $\ln K_c^0$ em função de $1/T$ podem ser obtidos os valores de ΔS^0 e ΔH^0, respectivamente (Smith e Van Ness, 1987). Os valores de ΔH^0 indicam um processo endotérmico quando positivos e exotérmico na situação contrária. Relativamente à variação de entropia da biossorção, os valores negativos de ΔS^0 reflectem que não ocorreram mudanças significativas na estrutura interna do adsorvente durante a adsorção dos iões metálicos; já valores positivos indiciam alterações durante o processo.

Em trabalhos recentes, Ajmal *et al.* (2000, 2003) determinaram os parâmetros termodinâmicos de biossorção recorrendo às equações acima indicadas com uma ligeira alteração. Nas Equações 5.99 e 5.100 usaram K_c' em substituição de K_c^0, o que simplifica bastante em termos de cálculo e qualitativamente permite tirar as mesmas conclusões.

Quando foi abordada a isotérmica de Langmuir no início deste capítulo, foi referido que constante de Langmuir, K_L, está relacionada com a energia livre de adsorção ($K_L \propto e^{-\Delta G/RT}$). Esta é o valor inverso da concentração na fase líquida para a qual é atingida metade da saturação do adsorvente. Daqui resulta que os parâmetros termodinâmicos dum processo de biossorção podem ser calculados a partir dos dados da isotérmica. Os parâmetros termodinâmicos ΔH, ΔG e ΔS da biossorção do metal pelo adsorvente podem ser calculados por recurso às seguintes equações (Panday *et al.*, 1985):

$$\ln K_L = \ln K_L' - \frac{\Delta H}{RT} \tag{5.101}$$

$$\ln(1/K_L) = -\frac{\Delta G}{RT} \tag{5.102}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \tag{5.103}$$

em que

$K_L^{'}$ constante relativa à energia de adsorção, $l\,mg^{-1}$.

A variação da entalpia do processo de biossorção, ΔH, pode ser determinada a partir do declive da recta $\ln K_L$ versus $1/T$, sendo ΔG e ΔS determinados a partir das Equações 5.102 e 5.103, respectivamente, para uma dada temperatura.

Capítulo 6

6. Materiais e Métodos

6.1 Experiências em contínuo

6.1.1 Materiais

As experiências foram realizadas com uma espécie de briófitas aquáticas, *Fontinalis antipyretica* (Hedw.), colhida no Rio Selho, localidade de Aldão, na bacia hidrográfica do Rio Ave (Figura 6.1), aproximadamente 24 horas antes de cada ensaio laboratorial (no caso dos ensaios em contínuo). Os musgos foram retiradas dum trecho do rio não poluído, pelo que o conteúdo em metal nas plantas é assumido de origem natural e representa uma concentração de referência. O nível da água era suficientemente alto para manter os musgos submersos e estes apresentavam um bom estado fisiológico, como indicava a sua coloração esverdeada. Quando as plantas se encontram totalmente submersas e presas a um substrato estável, são representativas da qualidade da água nesse local. Procedeu-se à sua lavagem no local, directamente na água corrente, de forma a remover sedimentos e invertebrados fixados aos musgos (Figura 6.2).

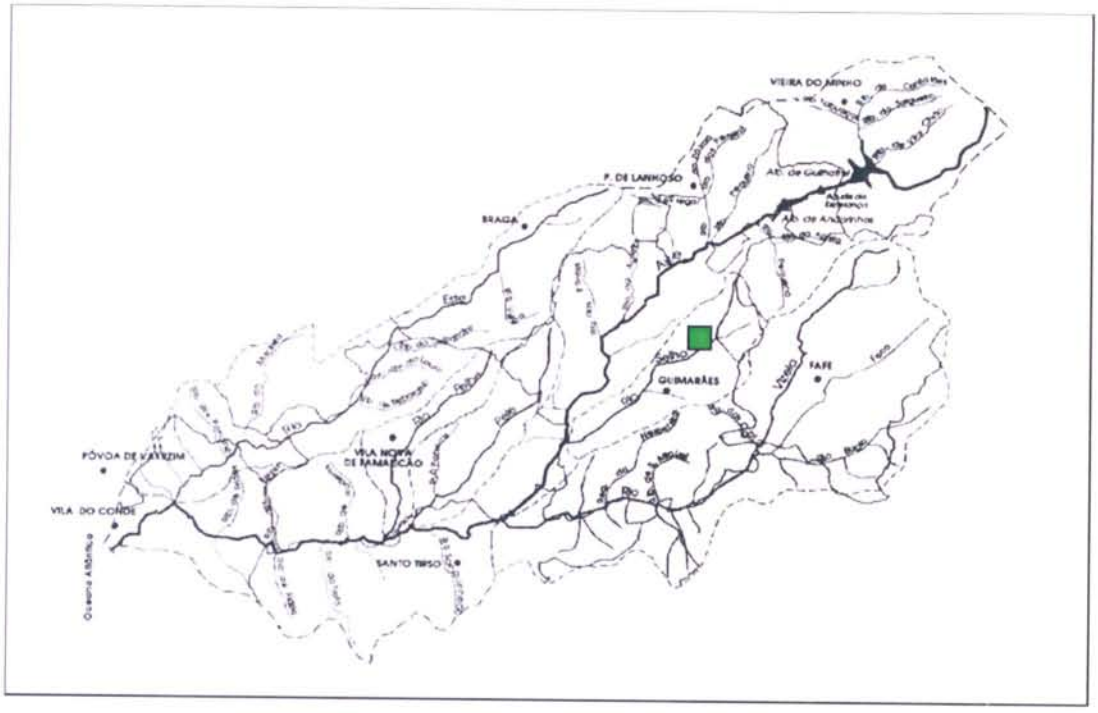


Figura 6.1 Local de colheita dos musgos – Rio Selho.



Figura 6.2 Lavagem dos musgos no local de colheita.

No laboratório foram lavados com água destilada, seleccionando as partes verdes e rejeitando as mais escurecidas. Foram conservados durante algumas horas a baixa temperatura em recipiente adequado, até se iniciarem as experiências (Figura 6.3).

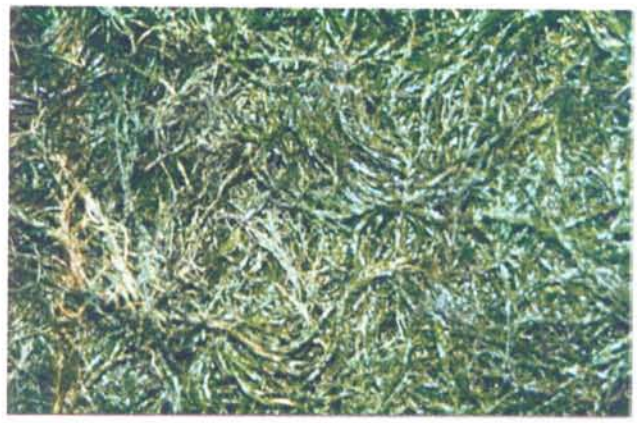


Figura 6.3 Musgo aquático pronto a usar nas experiências em contínuo.

6.1.2 Instalação e procedimento experimental

Os processos de remoção de metais usando biossorventes, tais como musgos aquáticos, correspondem basicamente a um processo de contacto sólido/líquido em que há acumulação e dessorção do metal que, com o decorrer do tempo, tendem para um estado de equilíbrio. A instalação utilizada é similar à usada no estudo de processos como permuta iónica ou adsorção com carvão activado. Em termos de hidrodinâmica, a solução metálica pode ser posta em contacto com o sorvente (fase sólida) usando um sistema fechado, semi-contínuo ou contínuo.

6.1.2.1 Instalação

A instalação experimental é mostrada na Figura 6.4 (esquema) e na Figura 6.5 (fotografia), e consta de quatro tanques de planta rectangular (250 mm x 400 mm), em acrílico, com capacidade de 20 litros, perfeitamente agitados e em funcionamento contínuo. Cada um dos tanques é composto por dois compartimentos que comunicam entre si por uma abertura em

forma de U na parte superior da parede divisória; o primeiro compartimento (recepção da solução aquosa de metal) corresponde aproximadamente a 1,5% do volume total do tanque.

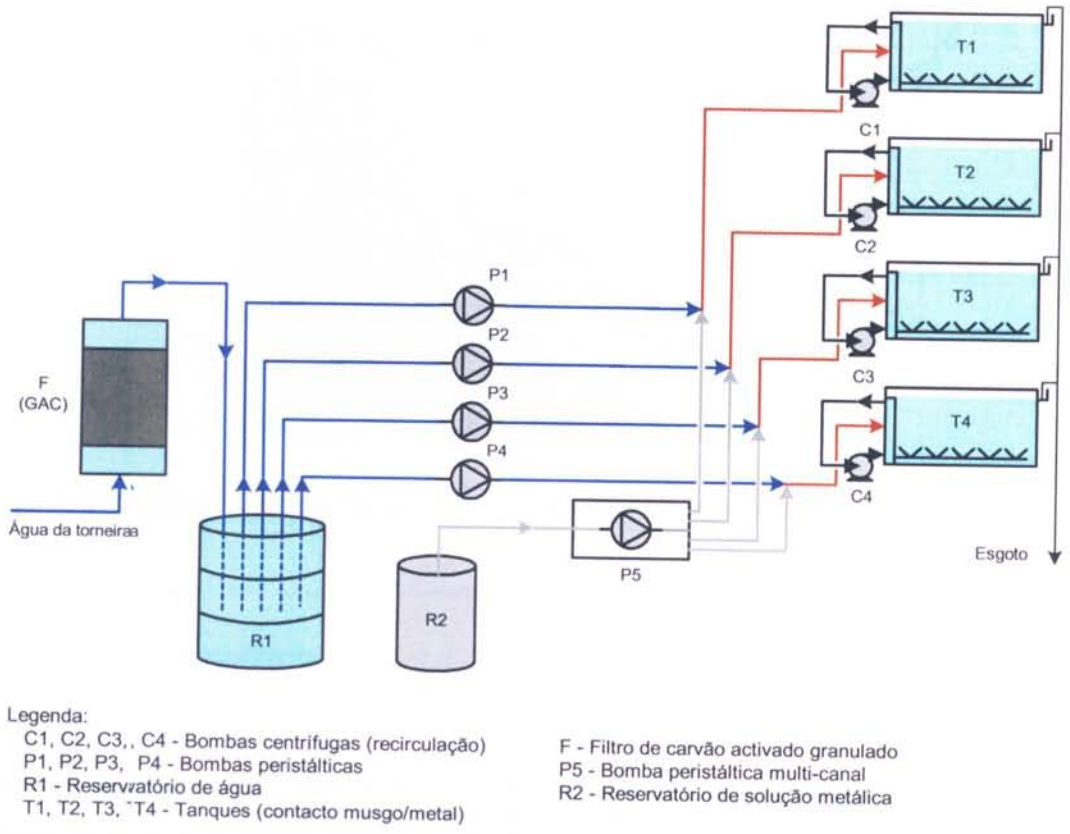


Figura 6.4 Configuração experimental nos ensaios em contínuo.

Cada tanque foi alimentado a partir de um reservatório de nível constante (R1), com água previamente desclorada numa coluna de carvão activado granulado (F_{GAC}), usando uma bomba peristáltica (P1 – P4). A cada uma das correntes, antes da entrada nos tanques, foi adicionada a solução de metal utilizando uma bomba peristáltica multi-canal (P5). As diferentes concentrações de metal nos tanques dentro da gama seleccionada, foram conseguidas usando na bomba peristáltica P5 tubos de diferentes diâmetros. O caudal de alimentação foi de 600 ml min^{-1}, funcionando cada tanque a nível constante. Um sistema de recirculação da água por meio de bomba centrífuga (C1 – C4) promove a agitação e homogeneização da solução nos tanques, assegurando condições de mistura perfeita na fase

líquida, o que foi comprovado pela análise da distribuição dos tempos de residência usando um marcador (KCl). Assim, a água contaminada com metal quando chega ao primeiro compartimento do tanque é aspirada por uma bomba centrífuga e seguidamente injectada por dois tubos cilíndricos perfurados dispostos no fundo do tanque e em toda a sua extensão. As experiências decorreram à temperatura ambiente.



Figura 6.5 Instalação experimental durante a realização de um ensaio em contínuo.

Os tanques de contacto encontram-se enquadrados numa estrutura metálica com 1,2 m de comprimento por 0,8 m de largura, suportando duas lâmpadas fluorescentes (uma lâmpada de luz branca de 40W e outra rosa de 36W) que permitiram simular as condições naturais de luminosidade e foram mantidas ligadas durante todas as experiências. As lâmpadas estavam a 0,9 m da superfície da água, tendo-se registado uma intensidade luminosa média à superfície de 1723 ± 123 Lux (medidor de luminosidade DELTAOHM HD8366).

As amostras de musgo em quantidade suficiente (± 10 g em peso seco) para análises em duplicado, colocadas em sacos de rede mosquiteira e estes, por sua vez, em saquetas de rede plástica (90 x 75 x 20 mm), foram imersas nos tanques com água contaminada por metal (Figura 6.6). Para assegurar que a totalidade da amostra de musgo permanecia submersa e

assim em contacto com a solução aquosa de metal, nas saquetas plásticas foram colocadas algumas esferas de vidro.

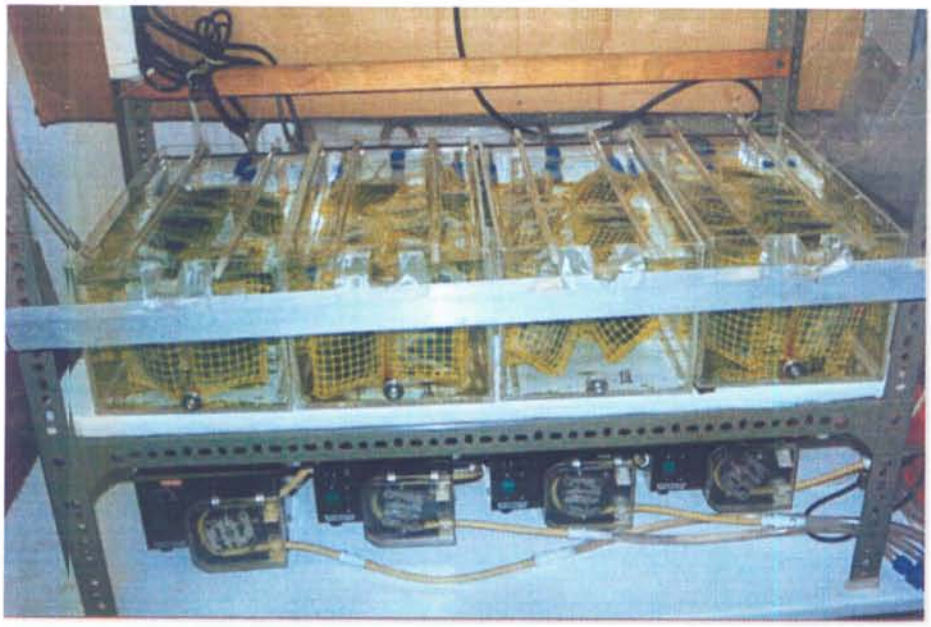


Figura 6.6 *Saquetas de rede plástica com musgos, imersas e prontas para um novo ensaio de contaminação/descontaminação.*

Foi realizado um conjunto de experiências para estudar a influência de alguns factores na cinética de acumulação/libertação de iões de metais pesados pela *Fontinalis antipyretica*, tais como a concentração de metal em solução, pH da água, luminosidade, presença de iões competidores, maturidade dos musgos (vivos ou mortos) e respectivo estado fisiológico.

Tipicamente, as experiências consistiram na exposição dos musgos a uma solução aquosa de metal durante 144 horas, seguindo-se a exposição a água isenta de metal por um período de 120 horas (a duração dos períodos sofreu alterações no decurso do estudo). Foram retiradas amostras de musgo (um saco de cada vez) e de água de cada um dos tanques a intervalos de tempo previamente definidos.

No presente trabalho foram seleccionados os iões Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II) atendendo a que são metais largamente utilizados em diferentes tipos de indústrias/processos e por conseguinte potenciais geradores de efluentes contaminados, e ainda devido ao seu elevado

grau de toxicidade para os ecossistemas e, em última instância, para o homem.

6.1.2.2 Procedimento experimental

O estudo cinético compreendeu um período inicial de 6 dias, em que os musgos foram expostos a concentrações de metal na gama 1 – 5 mg l^{-1} (fase de acumulação), seguido de exposição a água isenta de metal (C_W < 0,03 mg l^{-1}) durante 5 – 13 dias (fase de descontaminação). Com o decurso das experiências, os resultados obtidos indicaram a necessidade de prolongar a duração da fase de descontaminação.

O caudal de água bombada do reservatório R1 foi de 600 ml min^{-1}, sendo o caudal de solução de metal determinado através de um balanço mássico, de modo a obter em cada tanque a concentração de metal pretendida.

A solução de metal do reservatório R2 foi introduzida nas linhas de água (uma para cada tanque) através de uma bomba peristáltica multi-canal.

Quando se estudou a influência do pH ou a presença de outros iões na acumulação/libertação de metais pelos musgos, utilizaram-se quatro reservatórios semelhantes a R2, em que a concentração do metal em estudo era a mesma em cada reservatório, mas era alterado o pH ou a composição da solução relativamente a outros iões.

A instalação foi posta em funcionamento (sem musgos) aproximadamente dois dias antes do início de cada experiência, o que permitiu estabilizar as concentrações de metal e outros parâmetros.

Apresenta-se de seguida uma listagem das experiências de contaminação/descontaminação realizadas. Sempre que as condições operatórias sejam diferentes das já enunciadas será apresentada uma breve descrição.

Experiência 1'. Cinética de acumulação/libertação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito da concentração.

Os musgos usados foram colhidos no mês de Fevereiro (Inverno). A duração dos períodos de contaminação e de descontaminação foi de 144 h e 120 h, respectivamente. A intensidade luminosa registada à superfície da água nos tanques foi de 1723 ± 123 Lux. A água nos quatro tanques registou um pH médio de 7,2 ± 0,2.

Experiência 2'. Cinética de acumulação/libertação de Cd(II) pela *F. antipyretica*: efeito da concentração.

A fase de contaminação decorreu durante 144 h e a de descontaminação foi prolongada até às 192 h, sendo os musgos utilizados colhidos em Fevereiro. Foi mantida a intensidade luminosa nos tanques. A temperatura da água ao longo da experiência foi de 12,3 ± 0,2°C. Para os tanques I a IV foram registados valores médios de pH de 7,39 ± 0,03, 7,4 ± 0,1, 7,38 ± 0,05 e 7,35 ± 0,07, respectivamente.

Experiência 3'. Cinética de acumulação/libertação de Pb(II) pela *F. antipyretica*: efeito da concentração.

Os musgos usados foram colhidos também em Fevereiro, tendo sido mantidos vivos em laboratório durante 30 dias. As condições foram idênticas às da experiência 2, tendo-se contudo prolongado a fase de descontaminação até 335 h. A temperatura média da água foi de 13,7 ± 0,1°C para a totalidade dos tanques. Relativamente ao pH, registaram-se valores entre 7,27 ± 0,03 e 7,43 ± 0,02.

Experiência 4. Cinética de acumulação/libertação de Cr(VI) pela *F. antipyretica*: efeito da concentração.

Os musgos usados foram colhidos em Fevereiro. A fase de acumulação de metal teve a duração habitual de 144 h, enquanto que o período de descontaminação se prolongou por 168 h. No decurso da experiência a temperatura da água nos tanques registou um valor médio de 13,5 ± 0,1°C. Os valores de pH nos tanques variaram entre 5,27 ± 0,03 e 5,43 ± 0,02.

Experiência 5. Cinética de acumulação/libertação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito do pH da solução.

Os ensaios foram realizados com musgos colhidos em Março de 1998, expostos ao metal durante 144 h e submetidos depois a um período de descontaminação de 120 h. Mantendo constante a concentração de metal nos tanques foi estudado o efeito do pH para o período de contaminação (2,74 ± 0,03, 6,4 ± 0,1, 7,20 ± 0,02). Na fase de descontaminação o pH correspondeu ao valor natural da água isenta de metal (7,4 – 7,5). A temperatura média da água nos tanques foi de 16,7 ± 0,5°C.

Experiência 6. Cinética de acumulação/libertação de Cd(II) pela *F. antipyretica*: efeito do pH da solução e natureza dos musgos.

Nesta experiência estudou-se o efeito do pH na cinética de acumulação/libertação de Cd(II) pelo musgo aquático. Relativamente à experiência anterior, alterou-se para 168 h a fase de descontaminação. A biomassa usada nos tanques I, III e IV foi de musgos vivos, enquanto que no tanque II se usaram musgos mortos (secos em estufa a 60°C durante 24 horas). Os resultados dos tanques I e II permitiram avaliar a influência da natureza da biomassa no processo de acumulação/libertação de cádmio. A concentração de Cd(II) nos tanques situou-se no intervalo 1,3 – 1,7 mg l^{-1}; para o pH registaram-se valores de 5,81 ± 0,05, 5,78 ± 0,05, 4,97 ± 0,08 e 4,18 ± 0,05 nos tanques I a IV, respectivamente.

Experiência 7. Cinética de acumulação/libertação de Pb(II) pela *F. antipyretica*: efeito do pH da solução.

Para uma duração total de 312 horas (144 correspondente à fase de acumulação e 168 à fase de libertação), foi estudado o efeito do pH na cinética de acumulação/libertação de Pb(II) pelo musgo. A concentração média de metal nos tanques no período de acumulação variou entre 1,7 e 4,4 mg l^{-1}, e registou-se uma temperatura média de 14,1 ± 0,2°C. Na fase de contaminação, o pH registou valores de 3,63 ± 0,08, 3,11 ± 0,03, 5,39 ± 0,08 e 5,73 ± 0,05 nos tanques I a IV, respectivamente. No período de descontaminação, o pH natural da água usada nas experiências não foi alterado.

Experiência 8. Cinética de acumulação/libertação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito da temperatura.

A biomassa usada para estudar a influência da temperatura na acumulação/libertação de zinco foi colhida em Novembro de 1998. Até à realização desta experiência, em Janeiro de 1999, os musgos foram mantidos em tanques ao ar livre com água corrente proveniente de um poço existente nas instalações da Faculdade de Engenharia. Isto pode explicar o elevado teor de zinco encontrado nos musgos no instante inicial. Para os 4 tanques usados fixaram-se dois valores para a concentração de Zn(II) em solução, adoptando para a temperatura da água valores próximos de 12°C (temperatura natural da água) e de 26°C (utilizando uma resistência de aquecimento imersa no reservatório de abastecimento aos tanques).

Experiência 9 Cinética de acumulação/libertação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito da intensidade luminosa.

Foi avaliado o efeito da intensidade luminosa sobre a cinética de acumulação/libertação de zinco pelo musgo aquático *F. antipyretica* por comparação dos resultados obtidos nesta experiência com os das experiências 1 e 10. Os musgos (colheita efectuada no Outono 98) foram epostos a concentrações de metal no intervalo 1 – 5 mg l^{-1} durante 144 h, a que se

seguiu um período de 168 h de contacto com água isenta de metal. No decurso da experiência registou-se para os 4 tanques uma temperatura da água de 16,5 ± 0,2°C e um pH de, aproximadamente, 7,4. A única alteração relativamente às experiências 1 e 10 foi o deslocamento das lâmpadas que simulam as condições de luminosidade, para cerca de 10 cm acima da superfície da água. Assim, no decurso desta experiência os musgos aquáticos foram sujeitos a uma intensidade luminosa média de 2714 ± 182 Lux (10,9 W m^{-2}), em vez de 1723 ± 123 Lux (6,9 W m^{-2}) registados nas restantes experiências.

Experiência 10. Cinética de acumulação/libertação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito do estado fisiológico dos musgos (época de colheita).

Nesta experiência pretendeu-se, por comparação com os resultados da experiência 1, avaliar em que medida o estado fisiológico dos musgos (dependente da época de colheita) pode influenciar a cinética de acumulação/libertação do metal zinco. Assim, esta experiência decorreu em condições semelhantes às adoptadas para a experiência 1, com excepção da biomassa usada, que foi colhida no mês de Outubro (início do Outono).

Experiência 11. Cinética de acumulação/libertação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito da natureza dos musgos (vivos/mortos).

Esta experiência compreendeu uma fase de contaminação dos musgos de 144 horas, a que se seguiu igual período de descontaminação. As condições operatórias foram similares às utilizadas nas outras experiências: T = 16 ± 0,09°C; pH = 7,20 ± 0,10; Dureza Total = 103 ± 2 mg $CaCO_3$ l^{-1}; intensidade luminosa ≈ 1720 Lux. Para avaliar o efeito da natureza da biomassa (musgos vivos ou mortos) na cinética foram previamente seleccionadas duas concentrações. Para cada concentração utilizaram-se dois tanques, tendo-se usado num biomassa viva (estado fisiológico similar ao verificado no seu habitat) e no outro biomassa morta (material seco a 60°C durante 24 horas). No decurso da experiência ocorreu a avaria da bomba de alimentação a um dos tanques, o que impossibilitou a recolha de dados experimentais para o ensaio correspondente à concentração de 3,8 mg Zn(II) l^{-1} e musgos

vivos.

Experiência 1.2. Cinética de acumulação/libertação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito da dureza da água (concentração de Ca^{2+}).

Nesta experiência avaliou-se em que medida a dureza da água (concentração de Ca^{2+}) condiciona a cinética de acumulação/libertação de zinco pelo musgo. Para o efeito foram usados quatro tanques, tendo-se feito variar a dureza no período de acumulação entre 103 mg $CaCO_3$ l^{-1} (valor registado para a água da torneira) a 235 mg $CaCO_3$ l^{-1}; uma avaria da bomba peristáltica que alimentava o tanque IV forçou a interromper a experiência neste tanque. Na fase de descontaminação a dureza da água retomou o valor de 103 mg $CaCO_3$ l^{-1} em todos os tanques. Os valores de dureza da água superiores a 103 mg $CaCO_3$ l^{-1} foram conseguidos por adição de $CaCO_3$ à solução aquosa de zinco. Nos tanques I, II e III registou-se uma dureza total de 103,5 ($\approx$ 34 mg Ca^{2+} l^{-1}), 144,7 ($\approx$ 50 mg Ca^{2+} l^{-1}) e 155,1 ($\approx$ 55 mg Ca^{2+} l^{-1}) mg $CaCO_3$ l^{-1}; a concentração de Mg^{2+} foi 4,6 mg l^{-1} para a totalidade dos tanques.

Experiência 1.3. Cinética de acumulação/libertação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: ciclos consecutivos.

Nesta experiência foram realizados dois ciclos consecutivos de contaminação / descontaminação do musgo, de forma a avaliar o comportamento do material perante uma situação que ocorre frequentemente em qualquer curso de água. Ao longo do estudo foi registado um pH médio de 7,37 ± 0,06 e uma temperatura de 16,4 ± 0,4ºC. O musgo usado foi colhido na Primavera (Abril), pelo que os resultados podem ainda ser comparados com os das experiências 1 e 10, para uma melhor compreensão do efeito da época de colheita da biomassa na cinética.

6.1.3 Procedimentos analíticos

6.1.3.1 Preparação das soluções de metal e do material usado (vidro e polietileno)

As soluções padrão de Cd(II), Pb(II) e Zn(II) foram preparadas usando os seguintes sais: $CdCl_2.H_2O$, $PbCl_2$ e $ZnCl_2$, respectivamente; a solução padrão de Cr(VI) foi preparada a partir de $K_2Cr_2O_7$. Quanto às soluções aquosas usadas nos estudos de bioacumulação de metal foram preparadas a partir de uma solução *stock* por diluição com água da torneira previamente desclorada.

Todo o material de vidro e de polietileno usado nas experiências foi limpo de acordo com o seguinte procedimento: lavagem com detergente, depois enxaguado com água da torneira, lavagem com ácido nítrico a 10% a quente, enxaguado outra vez com água da torneira e finalmente enxaguado com água destilada.

Foram usadas soluções de NaOH 1N e 2N e HCl 1N para ajustar o pH das soluções de metal utilizadas nas experiências.

6.1.3.2 Procedimento com as amostras de musgo

1. *Lavagem e secagem da amostra*

   As amostras de musgo retiradas de cada tanque a intervalos de tempo pré-definidos foram lavadas com água destilada e secas na estufa a 70ºC durante aproximadamente 24 horas.

2. *Moagem da amostra*

   Cada amostra de musgo foi moída em moinho de anéis aço-crómio (RETSCH S1) durante 90 segundos a 1400 rpm. O pó resultante foi guardado em caixas de Petri devidamente numeradas, que foram acondicionadas num exsicador.

3. *Extracção dos metais*

   Cada amostra de musgo foi analisada em duplicado. A digestão ácida foi feita

numa caixa de teflon previamente lavada com ácido nítrico a 10%, para a qual se pesou aproximadamente 100 mg de musgo moído a que se adicionou 4 ml de HNO_3 a 65%. A caixa foi fechada e introduzida numa bomba Parr modelo 4781 de 23 ml que se colocou num forno de microondas de 14 litros (Balay 3WT-2447 Dual Convection), a uma potência de 600 Watts durante 60 segundos. Então, a bomba foi retirada do microondas e arrefecida à temperatura ambiente.

A optimização das condições de digestão da biomassa foi alcançada após vários ensaios de determinação de zinco numa amostra padrão do musgo *Platihypnidium riparioides*. O valor seleccionado para a quantidade de amostra a digerir está relacionado com o tipo de material em estudo e o seu conteúdo em matéria orgânica, que não pode exceder valores definidos para cada modelo de bomba Parr, por motivos de segurança. Assim, encontrado o valor para a quantidade de amostra a usar, foram optimizados o volume de HNO_3, a potência e o tempo de digestão de forma a alcançar o valor de zinco presente na amostra padrão (566 μg Zn^{2+} g^{-1} de musgo).

4. *Filtração*

Os musgos digeridos permaneceram na bomba por um período de duas horas, permitindo o arrefecimento da solução e o seu manuseamento em condições de segurança. Findo este período, a solução foi transferida para um balão volumétrico, diluída a 25 ml com água destilada e desionizada e filtrada por vácuo através de membrana 0,45 μm.

5. *Armazenamento da amostra digerida e filtrada*

As amostras a que se adicionaram algumas gotas de ácido nítrico concentrado foram armazenadas em frascos de polietileno (PE) e guardadas no frigorífico até análise do seu conteúdo em metal. Com a adição de ácido nítrico pretende-se obter um pH da solução no intervalo 2 – 3, para minimizar a adsorção dos catiões metálicos pelas paredes dos frascos de PE.

6. Doseamento dos metais

A concentração de metal na solução foi determinada usando um espectrofotometro de absorção atómica Varian Spectr AA 220, por EAA com chama ar-acetileno (Figura 6.7).

As soluções padrão de cádmio, crómio, chumbo e zinco (1000 $\mu g\ ml^{-1}$) usadas na preparação dos padrões de calibração foram adquiridas à Merck. Todas as determinações foram executadas nas condições apresentadas na Tabela 6.1.

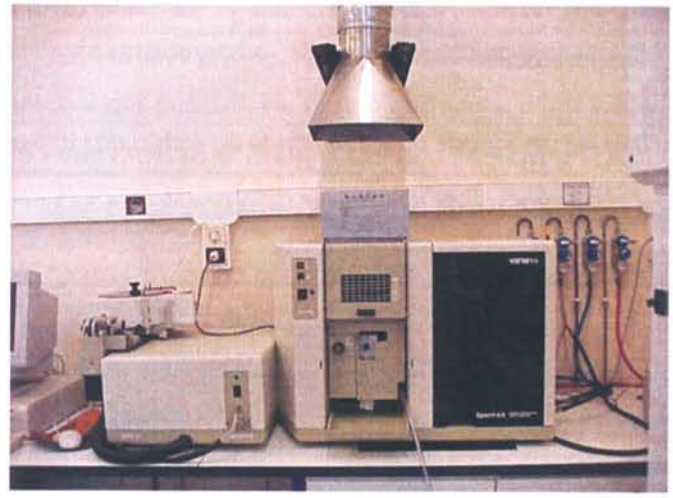


Figura 6.7 Espectrofotometro de Absorção Atómica, modelo Varian Spectr AA 220.

Tabela 6.1 Condições operatórias do espectrofotometro de absorção atómica para os diferentes metais (chama ar-acetileno).

Metal	Comprimento de onda (nm)	Abertura da fenda (nm)	Gama óptima ($\mu g\ ml^{-1}$)	Sensibilidade ($\mu g\ ml^{-1}$)
Cd(II)	228,8	0,5	0,2 – 1,8	0,009
Cr(VI)	357,9	0,2	2 – 15	0,05
Pb(II)	217,0	1,0	2,5 – 20	0,06
Zn(II)	213,9	0,5	0,4 – 1,5	0,008

Para os metais estudados o limite de detecção foi de 0,03 $\mu g\ ml^{-1}$.

BIBLIOTECA F.E. PORTO

6.1.3.3 Procedimento com as amostras de água

Foram retiradas diariamente amostras de água, de forma a avaliar a evolução da concentração de metal na água dos tanques. As amostras foram filtradas por vácuo através de membranas de 0,45 μm, armazenadas em frascos de polietileno a que se adicionaram algumas gotas de ácido nítrico, e de seguida guardadas no frigorífico até doseamento dos metais.

A composição da água do reservatório R1 foi avaliada com alguma frequência relativamente a parâmetros como: pH, alcalinidade, condutividade, dureza total, nitratos, cloretos, sulfatos e carbono orgânico total. Na Tabela 6.2 apresentam-se os valores mínimos e máximos registados ao longo das experiências.

Tabela 6.2 Parâmetros de qualidade da água usada ao longo das experiências.

Parâmetro	Intervalo (min. – máx.)	
	(1)	(2)
pH	6.5 – 7.4	5,61 – 6,0
Condutividade, μS cm^{-1}	220 – 240	560 – 590
Alcalinidade, mg $CaCO_3$ l^{-1}	50.0 – 58.2	1,81 – 1,92
Dureza Total, mg $CaCO_3$ l^{-1}	95.5 – 106.0	114,7 – 123,8
Nitratos, mg l^{-1}	2.3 – 2.5	78 – 92
Cloretos, mg l^{-1}	13.4 – 13.8	105,3 – 109,2
Sulfatos, mg l^{-1}	1,85 – 1,98	12,1 – 15,2
Cádmio, Chumbo, Crómio e Zinco , mg l^{-1}	< 0,03	< 0,03
Carbono Orgânico Total (COT), mg l^{-1}	14.4 – 14.7	< 0,001

(1) Todas as experiências com excepção das referidas em (2).

(2) Experiências de contaminação/descontaminação nºs 4, 6 e 7.

6.2 Experiências em adsorvedor fechado

6.2.1 Materiais

A descrição do musgo aquático utilizado nas experiências em *batch* foi feita na secção 6.1.1.

No laboratório, os musgos foram lavados para remover possíveis partículas agregadas e posteriormente secos numa estufa WTB ou SCIENTIF SERIE 9000 a 70ºC durante 24 h. Então, o material foi moído num moinho ultra-centrífugo RETSCH ZM 100 (Figura 6.8) a 1400 rpm, durante aproximadamente 90 s. Seguidamente procedeu-se à separação granulométrica do material por peneiração, para o que se usou um vibrador de peneiros RMU com os peneiros: 0,063 mm (ASTM nº 230); 0,125 mm (ASTM nº 120); 0,150 mm (ASTM nº 100); 0,250 mm (ASTM nº 60); 0,300 mm (ASTM nº 50); 0,500 mm (ASTM nº 35); 410 mm (ASTM nº 14).



Figura 6.8 Moinho ultra-centrífugo RETSCH ZM 100.

Foi seleccionada para o estudo a fracção com tamanho de partículas no intervalo 150 - 300 μm.

Os reagentes usados eram de qualidade analítica/laboratorial, da Merck. As soluções

concentradas de Cd(II), Pb(II) e Zn(II) (500 mg l^{-1}) foram preparadas a partir de sais $CdCl_2.H_2O$, $PbCl_2$ e $ZnCl_2$, respectivamente; e a solução de Cr(VI) (500 mg l^{-1}), a partir de $K_2Cr_2O_7$. As soluções de cádmio, crómio, chumbo e zinco com as concentrações requeridas foram preparadas a partir das soluções concentradas por diluição com água destilada.

6.2.2 Procedimento experimental

Para determinar a viabilidade da biomassa seca do musgo aquático *Fontinalis antipyretica*, na remoção de iões de metais pesados (Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II)) em solução aquosa, foram realizados ensaios cinéticos e de equilíbrio, em *batch*.

6.2.2.1 Estudo da cinética de biossorção

As experiências de biossorção em *batch* foram realizadas em frascos Erlenmeyer de 100 ml, contendo 50 ml de solução de metal com concentração inicial conhecida, a que foi adicionada uma quantidade previamente pesada de biomassa seca (Figura 6.9). As suspensões foram agitadas num agitador orbital a 140 rpm durante 300 min, colocado dentro duma estufa refrigerada (Figura 6.10).

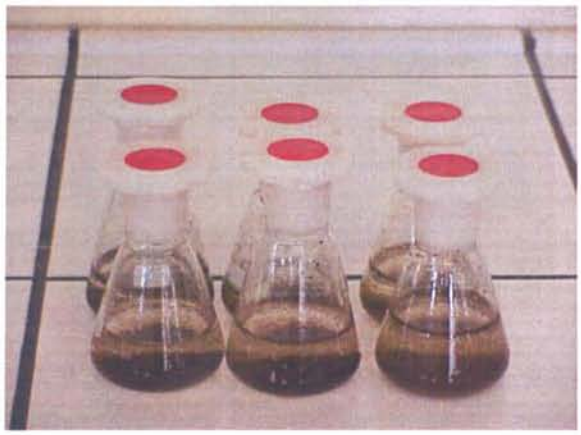


Figura 6.9 Conjunto de matrazes contendo iões metálicos (Cd(II), Cr(VI), Pb(II) ou Zn(II)) e biossorvente.



Figura 6.10 Amostras colocados sobre agitador orbital, dentro de uma estufa refrigerada.

As experiências para o estudo cinético foram realizadas à temperatura de 20 ± 1ºC, em soluções com concentração em metal de 10 e 100 mg l^{-1} e diferentes quantidades de biossorvente. Em todos os casos, adicionando HNO_3 0,1 M ou NaOH 0,1 M, conforme requerido, foi ajustado o pH inicial da solução aquosa (sem biossorvente) no intervalo 5,0 - 5,2. Após ajuste do pH da solução, uma quantidade de biomassa previamente pesada (100, 250 e 500 mg) foi adicionada à solução de metal. O pH da mistura não foi controlado depois de iniciado o ensaio. Foi também realizado um ensaio de controlo, sem adição de biomassa à solução de metal. As amostras (um frasco por amostra) foram retiradas a 3, 6, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180 e 300 minutos, de imediato filtradas por vácuo através de membrana 0,45 µm e a concentração residual de metal no filtrado determinada por espectrofotometria de absorção atómica (secção 6.1.3.2).

A capacidade de biossorção, q_t (mg ião metálico / g musgo seco), num dado instante t, foi calculada por balanço material:

$$q_t = (C_0 - C_t)V / m_{ads} \qquad (6.1)$$

em que,

C_0 concentração inicial de metal em solução, mg l^{-1};

C_t concentração de metal em solução no instante t, mg l^{-1};

V volume de solução, l;

m_{ads} massa de biossorvente seca, g.

Foram ainda realizados estudos cinéticos para avaliar a biossorção competitiva em sistemas binários e ternários. Estas experiências foram conduzidas a T = 20ºC, pH = 5,0 - 5,2, X_{ads} = 2 g l^{-1} para os seguintes sistemas: Cd10:Pb10, Cd10:Pb100, Cd100:Pb10, Cd100:Pb100, Cd10:Pb10:Zn10, Cd10:Pb10:Zn100. Para estes sistemas foi determinada a quantidade residual de cada metal no filtrado.

6.2.2.2 Determinação de isotérmicas de equilíbrio

Para cada ensaio foram introduzidos, 1, 2, 4, 6, 8 e 10 ml de solução concentrada de metal (500 mg l^{-1}) num balão volumétrico e completado com água destilada até um volume final de 50 ml. As soluções foram então transferidas para matrazes de 100 ml. Desta forma, as concentrações de metal nos frascos foram de 10, 20, 40, 60, 80, 100 mg l^{-1}, respectivamente. O pH inicial da solução foi ajustado para o valor pré-estabelecido. Finalmente, foram introduzidos 100 mg de musgo moído e seco ($150 < d_p < 300$ µm) em cada matraz. Foi ainda realizado um ensaio de controlo sem biomassa. As suspensões foram mantidas agitadas (140 rpm) por meio de um agitador rotativo e à temperatura requerida, durante 24 horas (Figura 6.10). O tempo de contacto foi previamente determinado a partir dos estudos cinéticos, conduzidos nas mesmas condições ambientais, que mostraram que o equilíbrio se atingiu ao fim de 300 minutos. Assim, foi estabelecido um tempo de contacto de 24 h que, além de nos garantir condições de equilíbrio, facilitou a execução experimental. A fase líquida foi separada dos musgos por filtração em vácuo através de membranas 0,45 µm da Gelman Sciences. A concentração de metal no líquido foi determinada por espectrofotometria de absorção atómica. A capacidade de biossorção do musgo, q_t, foi determinada de acordo com a Equação 6.1.

Os ensaios de equilíbrio para estudo do efeito do pH inicial na biossorção de Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II) foram conduzidos a T = 20ºC, X_{ads} = 2 g l^{-1}, período de contacto = 24 h, velocidade de agitação = 140 rpm e valores de pH de aproximadamente 3, 4, 5 e 6.

Para o estudo da efeito da temperatura na biossorção de Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II), a

temperatura foi ajustada a valores de 5, 10, 20 e 30ºC, mantendo-se as restantes condições, designadamente, pH = 5.

As experiências de equilíbrio para avaliar o efeito da dureza da água (concentração de Ca^{2+}) foram realizadas nas seguintes condições: T = 20ºC, pH = 5, X_{ads} = 2 g l^{-1}, período de contacto = 24 h, velocidade de agitação = 140 rpm e águas com dureza total de 101,0, 116,3, 136,7 e 177,5 mg $CaCO_3$ l^{-1}.

Os ensaios de equilíbrio para avaliar a capacidade de biossorção de Cd(II), Pb(II) e Zn(II) pelo musgo em função da natureza do sal de metal usado, foram conduzidos a T = 20ºC, pH = 5, X_{ads} = 2 g l^{-1}, período de contacto = 24 h e velocidade de agitação = 140 rpm. Para o Cd(II) foram usados os sais $CdCl_2.H_2O$, $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ e $CdSO_4.8H_2O$; para o Pb(II), $PbCl_2$ e $Pb(NO_3)_2$; e para o Zn(II), $ZnCl_2$ e $Zn(NO_3)_2$ e $ZnSO_4$.

Capítulo 7

7. Resultados e Discussão: Ensaios em Contínuo

7.1 Introdução

Há algumas décadas que o tecido das briófitas é bem conhecido como um poderoso permutador iónico (Puustjarvi, 1955). De forma similar às resinas permutadoras catiónicas, à temperatura ambiente, a sua eficiência de retenção de alguns catiões metálicos obedece à seguinte ordem: $Fe^{3+}>Mg^{2+}$, $Ca^{2+}>K^{+}$, Na^{+} (Tyler, 1990).

Vários musgos aquáticos têm sido referidos por acumularem metais pesados até concentrações consideráveis sem que haja danos visíveis. Concentrações de chumbo de 1000-15000 μg g^{-1} foram medidas em várias espécies de musgos de rios poluídos no País de Gales (McLean e Jones, 1975). *Fontinalis antipyretica* e *Cinclidotus nigricans*, em rios Belgas e Franceses, suportaram 1300 – 1900 μg Cu^{2+} g^{-1} e 5000 μg Zn^{2+} g^{-1} (Empain, 1976b) e *Fontinalis antipyretica* do Rhine e afluentes acumulou 2200 μg Pb^{2+} g^{-1} (Dietz, 1973). Say *et al.* (1981) observaram em musgos das espécies *Fontinalis* e *Rhynchostegium* de rios poluídos (Inglaterra) valores de zinco próximos de 8000 μg g^{-1}. Muitos outros exemplos poderiam ser dados, mas pouco é conhecido acerca dos processos envolvidos na sorção dos metais pesados, quais os factores ambientais relevantes e em que medida interferem na acumulação.

A eficiência demonstrada pela parede das células das briófitas na imobilização de metais pode ser considerada o seu principal mecanismo de tolerância, sem esquecer outros processos de desintoxicação das células. É conhecida a resistência de diversos musgos e líquenes a elevadas concentrações de cobre e, muitas vezes, também a outros metais. Refira-se, por exemplo, a elevada tolerância das briófitas *Pohlia nutans* ao Cu^{2+} e Zn^{2+}, *Philonotis fontana* ao Pb^{2+}, *Mielichhoferia nitida* ao Cu^{2+}, Pb^{2+} e Zn^{2+} e da *Cephalozia bicuspidata* ao Cu^{2+}, Pb^{2+} e Zn^{2+} (Tyler, 1990).

Para avaliar o potencial do musgo aquático *Fontinalis antipyretica* para a remoção e recuperação de metais pesados (Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II)), foi realizado um conjunto de treze experiências em contínuo, quantificando o metal acumulado ao longo do tempo, bem como o valor residual quando exposto a água isenta de metal.

Escolheu-se o modelo cinético de transferência de massa de primeira ordem (modelo de dois compartimentos), descrito no capítulo 5, para ajustar os resultados experimentais. Por forma a alcançar o melhor ajuste considerando todos os parâmetros (k_1, k_2 e C_{mr}), as equações correspondentes às fases de acumulação e de eliminação (Equações 5.15 e 5.21) foram consideradas simultaneamente. Para o efeito foram usados dois softwares comercias, *Fig-P 2.5* e o *KaleidaGraph 3.0*, programas que usam o método de *Levenberg-Marquardt* para resolução de equações não-lineares. Na estimativa dos parâmetros por esta técnica de optimização não-linear a função objectivo a minimizar foi:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{C_{\exp,i} - C_i}{\sigma_i} \right)^2 \qquad (7.1)$$

onde

$C_{\exp,i}$ concentração de metal no musgo, μg metal g^{-1} de musgo (peso seco);

C_i valor teórico da concentração de metal calculado pelas equações do modelo, μg metal g^{-1} de musgo (peso seco);

σ_i desvio padrão do ponto experimental i;

N número de pontos experimentais.

Esta função mérito (χ^2) mede a concordância entre os pontos experimentais e o modelo paramétrico; um reduzido valor da função mérito denota uma maior concordância.

Este modelo foi inicialmente usado para descrever a cinética de acumulação e eliminação de tóxicos orgânicos por animais aquáticos (Neely, 1979; Könemann e van Leeuwen, 1980; Hawker e Connel, 1986), sendo mais tarde aplicado a metais pesados. van Hattum *et al.* (1986) usaram um modelo de primeira ordem para descrever a acumulação de Cd^{2+} por *Asellus aquaticus* a partir da água e dos alimentos, registando-se uma boa concordância entre as concentrações medidas e as previstas. A acumulação de Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} e Cu^{2+} por larvas anão *Chironomus riparius* foi também bem descrita por um modelo cinético de primeira ordem (Timmermanns, 1991). Xu e Pascoe (1993) estudaram a acumulação e a eliminação de zinco em laboratório por um anfípode de água doce (*Gammarus pulex* L.), tendo concluído que o modelo cinético de primeira ordem empregue permitiu uma boa indicação da bioconcentração do metal pelo animal. Pode ainda aqui ser enumerado um conjunto alargado de trabalhos sobre a bioacumulação de metais pesados por invertebrados marinhos, em que os dados experimentais foram ajustados por um modelo cinético de primeira ordem (Zauke *et al.*, 1995; Ritterhoff *et al.*, 1996; Bernds *et al.*, 1998; Clason e Zauke, 2000; Kahle e Zauke, 2002b; Clason *et al.*, 2003a; Clason *et al.*, 2003b).

A aplicação do modelo cinético de transferência de massa de primeira ordem como tentativa de descrever a acumulação/eliminação de metais pesados por plantas aquáticas e, mais concretamente, por briófitas aquáticas, tem sido escassa. Gonçalves e Boaventura (1998) usaram com sucesso este modelo na descrição da cinética de acumulação/eliminação de Cu^{2+} pela *Fontinalis antipyretica*. Na sequência desse trabalho surgiu o interesse pela aplicação do modelo a um conjunto mais alargado de metais (Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II)) usando o mesmo musgo, abordando ainda um conjunto de factores que possivelmente condicionam a acumulação/eliminação.

7.2 Cinética de acumulação/eliminação: efeito da concentração do metal

Concentrações-traço de metais pesados podem ser acumuladas pelas briófitas aquáticas por adsorção na parede das células, bem como no seu interior. Pretende-se avaliar os mecanismos envolvidos no processo de acumulação global dos metais em análise (Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II)).

Outra questão relevante é compreender o efeito da concentração do metal em solução sobre a velocidade de acumulação, bem como a velocidade a que o catião é eliminado quando o musgo contaminado é exposto a água isenta de metal.

Em termos globais e como medida de comparação com outros tipos de biomassa, é importante determinar a evolução temporal da razão entre o metal acumulado pela planta e a concentração na água, bem como conhecer a sua tendência de variação com a concentração de metal no meio aquoso.

7.2.1 Parâmetros cinéticos e de equilíbrio

A evolução das concentrações de Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Cr(VI) nos tanques durante as experiências 1 a 4, respectivamente, pode ser observada na Figura 7.1. Os dados experimentais correspondentes encontram-se em apêndice (Tabelas A.1, A.6, A.11 e A.16). As gamas de concentrações seleccionadas foram aproximadamente 1 – 4,5 mg l^{-1} para o zinco e o crómio, e 0,5 – 2,5 mg l^{-1} para o chumbo e cádmio. As concentrações nos tanques permaneceram aproximadamente constantes ao longo do período de contaminação e com o início da fase de descontaminação (água isenta de metal) tenderam rapidamente para valores próximos de zero (< 0,03 mg l^{-1}), como esperado.

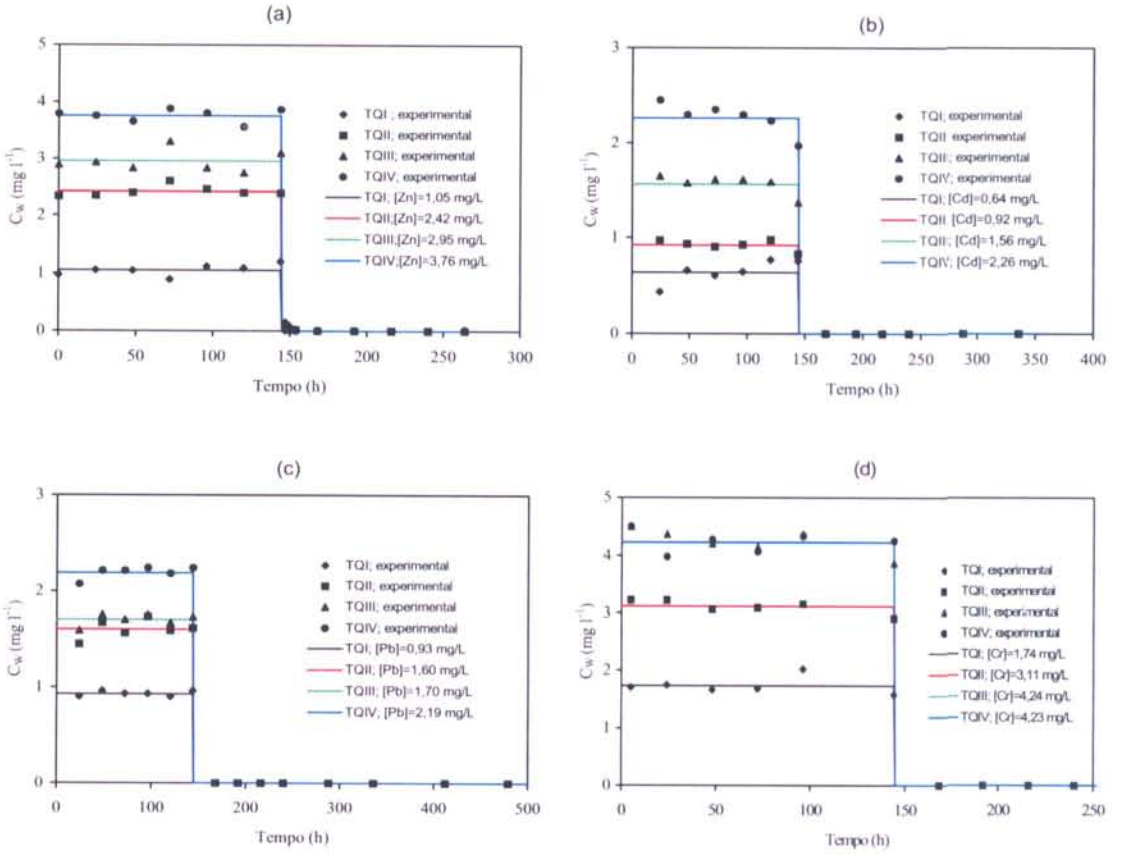


Figura 7.1 *Concentração de iões metálicos nos tanques durante as experiências 1 a 4, respectivamente: (a) Zn(II), (b) Cd(II), (c) Pb(II), (d) Cr(VI).*

Para as concentrações iniciais (de referência) de zinco, cádmio, chumbo e crómio nos musgos obtiveram-se os valores de 263, 33, 114 e 10 μg g^{-1}, respectivamente. Destes valores, os correspondentes ao Cr(VI), Pb(II) e Zn(II) encontram-se próximos dos valores de referência apresentados por diversos autores para locais não poluídos. Assim, o local de colheita dos musgos apresenta algum nível de poluição por Cd(II), como pode ser constatado pelos valores apresentados na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 *Níveis de referência (naturais) de metais pesados em musgos aquáticos ($\mu g\ g^{-1}$).*

Referência	Cd(II)	Cr(VI)	Pb(II)	Zn(II)
Wehr, 1983	1 – 5	2 – 10	25 – 100	100 – 250
Mouvet, 1986a	0,7 – 1	5,5 – 8	19 – 27	122 – 240
Gonçalves, 1994	1	4	13	217
Siebert, 1994 [1]	4,2	-	53	809
Siebert, 1994 [2]	12,1	-	199	2303

1) Meses de Novembro / Dezembro

2) Meses de Maio / Junho

As concentrações de Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Cr(VI) nos musgos e intervalos de confiança (nível de significância de 0,05), obtidos durante os períodos de acumulação e eliminação são apresentados em apêndice (Tabelas A.2 – 5, A.7 - 10, A.12 – 15 e A.17 – 20, respectivamente).

O modelo de transferência de massa de primeira ordem (descrito no capítulo 5) foi ajustado aos dados experimentais, para cada um dos metais em estudo, por forma a determinar as constantes cinéticas de acumulação e de eliminação de metal, k_1 e k_2, a concentração de metal alcançada no fim da fase de acumulação, C_{mu} e as concentrações de equilíbrio para os períodos de contaminação e de descontaminação, C_{me} e C_{mr}, respectivamente. As constantes cinéticas, concentrações de equilíbrio e respectivos parâmetros estatísticos (limite de confiança, LC, a 95%; coeficiente de correlação, R^2; t_{exp} = valor do parâmetro estimado/erro padrão) encontram-se nas Tabelas 7.2, 7.3, 7.4 e 7.5 para os iões Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Cr(VI), respectivamente. A evolução da concentração de metal nos musgos aquáticos prevista pelo modelo, bem como os valores experimentais encontram-se representados nas Figuras 7.2 a 7.5. Genericamente, os musgos acumulam metais de acordo com a concentração externa a que são expostos. No final do período de contaminação, a concentração de zinco e cádmio na planta ficou próxima da saturação (Figuras 7.2 e 7.3), em contraste com o que aconteceu com o chumbo e o crómio hexavalente (Figuras 7.4 e 7.5). Na fase de descontaminação, o Zn(II) e Cd(II) foram eliminados de forma diferente relativamente ao Pb(II) e Cr(VI).

Tabela 7.2 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Zn(II) pela F. antipyretica – Exp. 1.

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	$k_1 \pm$ LC 95% (h^{-1}) *	t_{exp}	$k_2 \pm$ LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	$C_{mr} \pm$ LC 95% (µg g^{-1})	t_{exp}
1,05 ± 0,07	147 ± 44	7,9	0,03 ± 0,01	6,4	578 ± 524	2,5
2,42 ± 0,07	85 ± 14	15,0	0,025 ± 0,006	13,0	1410 ± 1051	3,1
3,0 ± 0,1	82 ± 19	10,4	0,025 ± 0,008	7,7	1700 ± 1322	3,0
3,76 ± 0,08	64 ± 11	13,6	0,021 ± 0,005	9,5	2823 ± 2505	2,6

R^2	C_{me} (µg g^{-1})	C_{mr} / C_{mu}
0,96	5018	0,12
0,96	8539	0,17
0,96	9998	0,17
0,88	11545	0,25

t (α=0,05; df=8) = 2,306

* k_1 ($g_{água}\ g^{-1}_{musgo}\ h^{-1}$); por uma questão de simplificação será apresentado (h^{-1}).

Tabela 7.3 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Cd(II) pela F. antipyretica – Exp. 2.

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	$k_1 \pm$ LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	$k_2 \pm$ LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	$C_{mr} \pm$ LC 95% (µg g^{-1})	t_{exp}
0,64 ± 0,04	107 ± 72	3,5	0,03 ± 0,02	2,8	830 ± 431	4,4
0,92 ± 0,08	91 ± 43	5,0	0,032 ± 0,008	4,0	875 ± 368	5,5
1,6 ± 0,1	65 ± 48	3,4	0,03 ± 0,02	2,6	1373 ± 1002	3,2
2,3 ± 0,1	157 ± 38	10,2	0,10 ± 0,03	9,3	1421 ± 359	9,1

R^2	C_{me} (µg g^{-1})	C_{mr} / C_{mu}
0,79	2356	0,36
0,88	2674	0,33
0,76	3875	0,35
0,93	3615	0,39

t (α=0,05; df=8) = 2,306

Tabela 7.4 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Pb(II) pela F. antipyretica – Exp. 3.

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	$k_1 \pm$ LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	$k_2 \pm$ LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	$C_{mr} \pm$ LC 95% (µg g^{-1})	t_{exp}
0,93 ± 0,02	507 ± 31	38,3	0,017 ± 0,005	7,3	12247 ± 1355	20,8
1,60 ± 0,08	300 ± 20	35,3	0,012 ± 0,006	5,1	17342 ± 2588	15,8
1,70 ± 0,05	327 ± 19	39,9	0,015 ± 0,005	6,4	17650 ± 1635	24,9
2,19 ± 0,05	298 ± 22	31,2	0,02 ± 0,01	2,5	22812 ± 8134	6,3

R^2	C_{me} (µg g^{-1})	C_{mr} / C_{mu}
0,99	28772	0,47
0,99	39535	0,53
0,99	37183	0,54
0,97	46860	0,56

t (α=0,05; df=8) = 2,306

Tabela 7.5 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Cr(VI) pela F. antipyretica – Exp. 4.

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	$k_1 \pm$ LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	$k_2 \pm$ LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	$C_{mr} \pm$ LC 95% (µg g^{-1})	t_{exp}
1,7 ± 0,1	16 ± 4	9,3	0,008 ± 0,006	3,6	992 ± 197	11,9
3,1 ± 0,1	13 ± 2	13,0	0,016 ± 0,002	8,0	1139 ± 176	15,3
4,2 ± 0,2	8 ± 1	18,9	0,011 ± 0,003	9,0	1946 ± 314	14,6
4,2 ± 0,2	9 ± 3	8,1	0,015 ± 0,007	4,8	1595 ± 110	33,6

R^2	C_{me} (µg g^{-1})	C_{mr} / C_{mu}
0,98	3568	0,41
0,98	2507	0,50
0,98	3178	0,76
0,98	2703	0,67

t (α=0,05; df=8) = 2,306
t (α=0,05; df=7) = 2,365

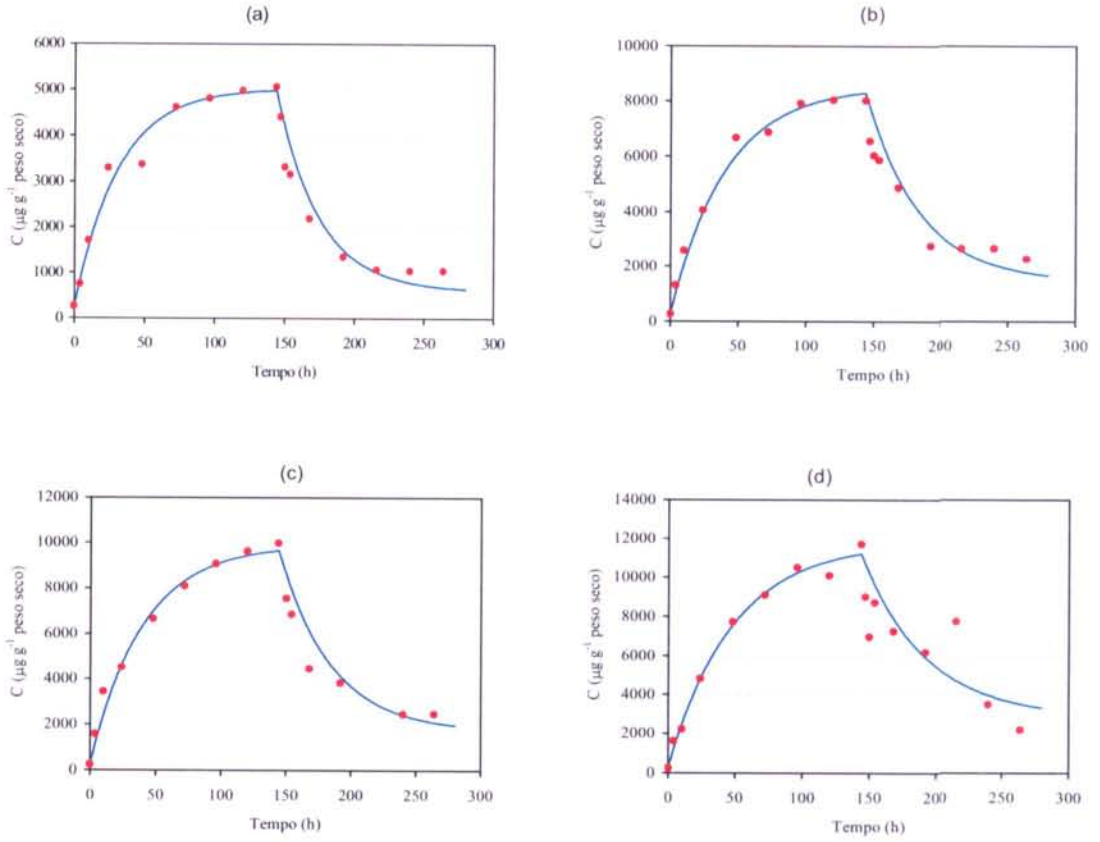


Figura 7.2 *Cinética de acumulação e libertação de zinco pela Fontinalis antipyretica: efeito da concentração do ião metálico. (a) C_W = 1,05 mg l^{-1}, (b) C_W = 2,42 mg l^{-1}, (c) C_W = 2,95 mg l^{-1}, (d) C_W = 3,76 mg l^{-1}; (— modelo; • dados experimentais).*

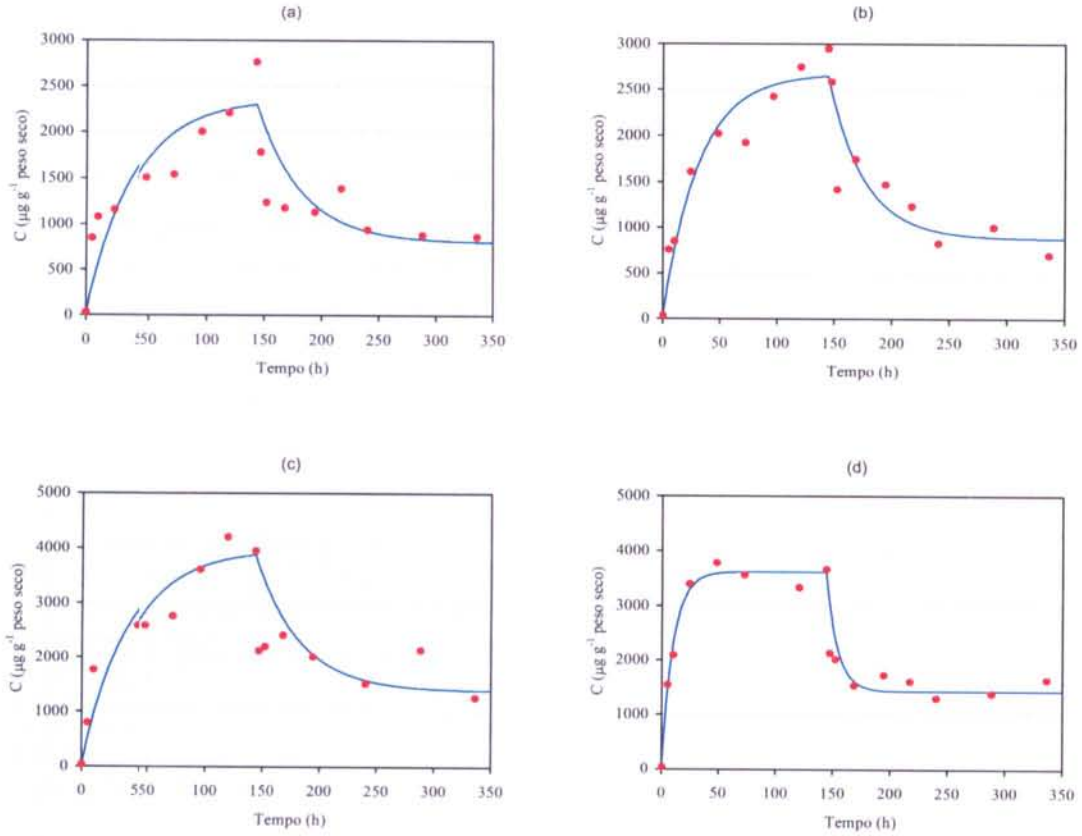


Figura 7.3 *Cinética de acumulação e libertação de cádmio pela Fontinalis antipyretica: efeito da concentração do ião metálico. (a) C_W = 0,64 mg l^{-1}, (b) C_W = 0,92 mg l^{-1}, (c) C_W = 1,56 mg l^{-1}, (d) C_W = 2,26 mg l^{-1}; (— modelo; • dados experimentais).*

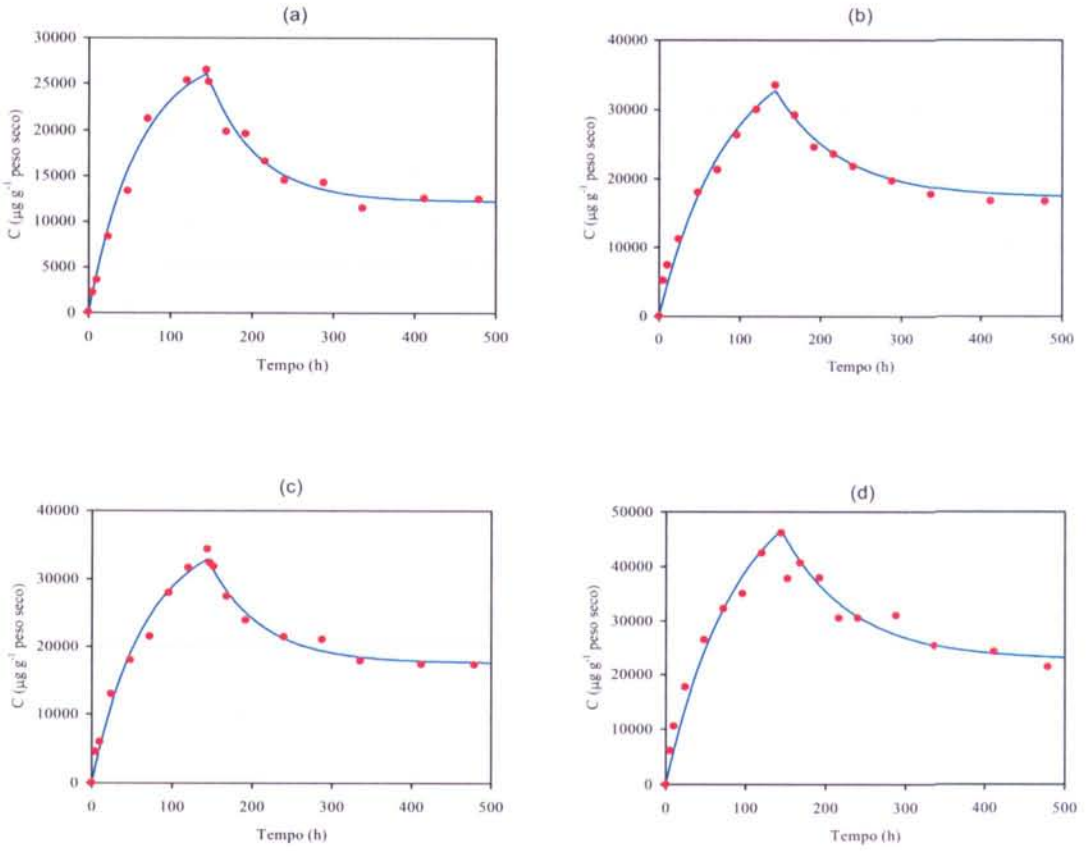


Figura 7.4 *Cinética de acumulação e libertação de chumbo pela Fontinalis antipyretica: efeito da concentração do ião metálico. (a) C_W = 0,93 mg l^{-1}, (b) C_W = 1,60 mg l^{-1}, (c) C_W = 1,70 mg l^{-1}, (d) C_W = 2,19 mg l^{-1}; (— modelo; • dados experimentais).*

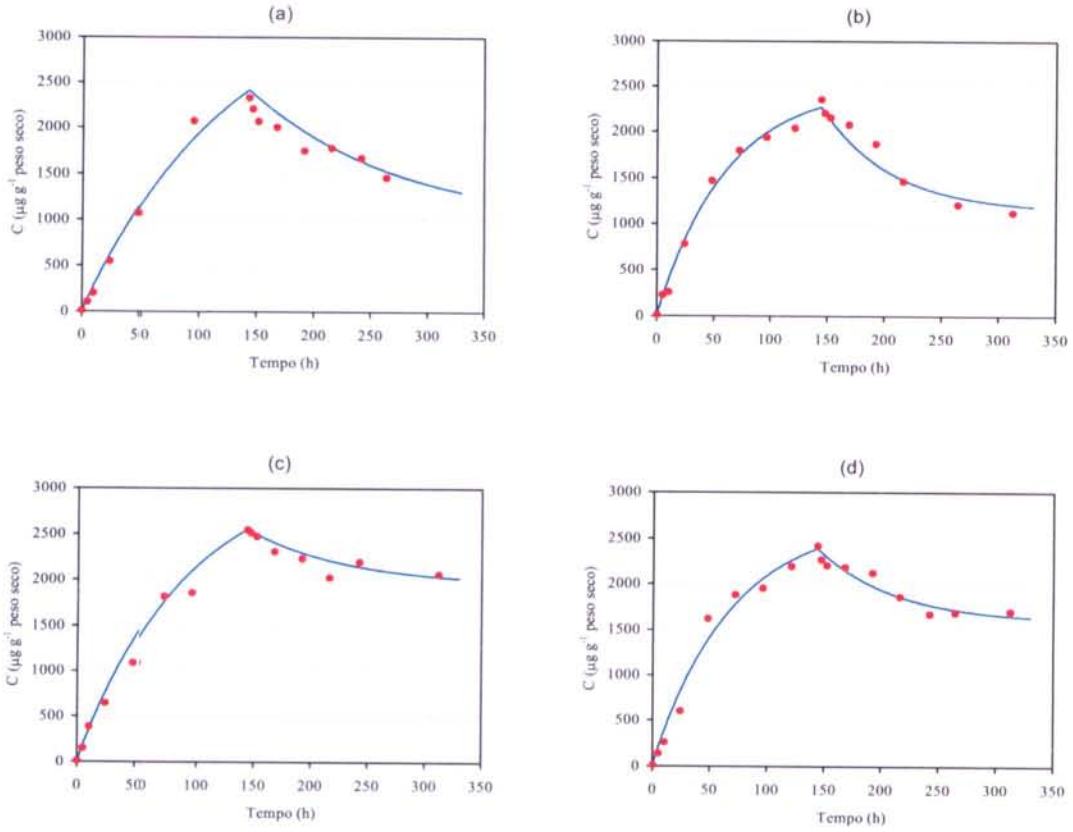


Figura 7.5 *Cinética de acumulação e libertação de crómio pela Fontinalis antipyretica: efeito da concentração do ião metálico. (a) C_W = 1,74 mg l^{-1}, (b) C_W = 3,11 mg l^{-1}, (c) C_W = 4,24 mg l^{-1}, (d) C_W = 4,23 mg l^{-1}; (— modelo; • dados experimentais).*

De forma similar, estudos efectuados com musgos aquáticos (Claveri *et al.*, 1994; Gonçalves e Boaventura, 1998), mostraram que a quantidade de metal acumulado pela planta não varia linearmente com o tempo para uma dada concentração inicial na água. Para concentrações crescentes de metal na água, a quantidade acumulada tende para um valor de saturação, como mostram as Figuras 7.6 e 7.7.

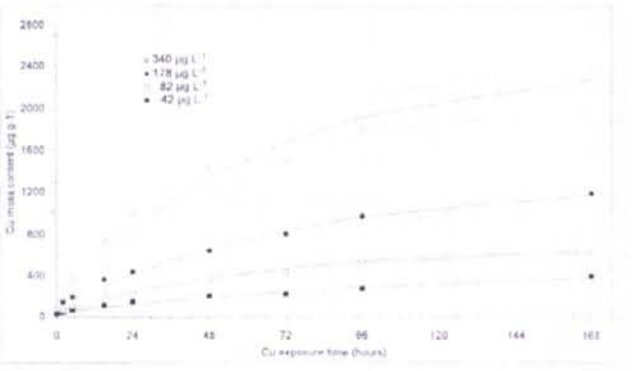


Figura 7.6 *Cinéticas de acumulação de Cu^{2+} pelo musgo aquático Rhynchostegium riparioides para exposição a concentrações de metal no intervalo 42 – 340 $\mu g\ l^{-1}$ (Fonte: Claveri et al., 1994).*

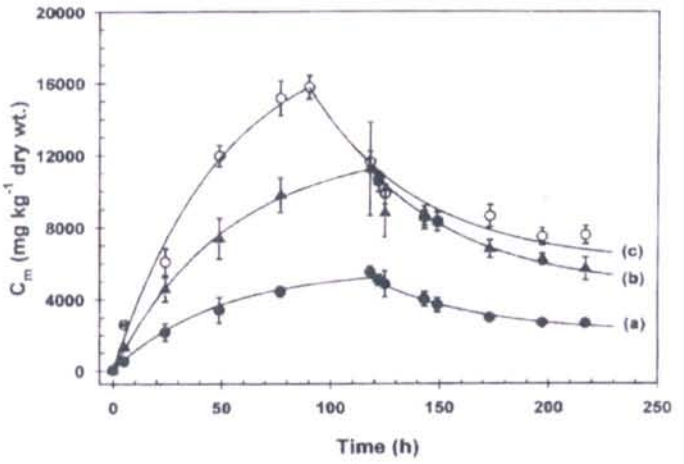


Figura 7.7 *Acumulação e eliminação de Cu^{2+} pela briófita Fontinalis antipyretica para concentrações de metal na água de: (a) 0,14 mg l^{-1}; (b) 0,34 mg l^{-1}; (c) 0,60 mg l^{-1} (Fonte: Gonçalves e Boaventura, 1998).*

A concentração residual de Cu^{2+} no musgo é superior à sua concentração natural, que aumentou para exposição a concentrações crescentes de metal.

A qualidade dos ajustes foi avaliada com a ajuda do coeficiente de correlação R^2 e do valor de t_{exp}. Observando os valores de t_{exp}, todos os parâmetros do modelo para as fases de acumulação e de eliminação de metal são significativamente diferentes de zero (já que o valor zero não está incluído nos intervalos de confiança). Também os valores de R^2 indicam que uma elevada proporção da variância é representada pelo modelo de dois compartimentos, modelo de transferência de massa de primeira ordem.

A constante cinética de acumulação (k_1) diminuiu de 147 para 64 h^{-1} quando aumentou a concentração de zinco em solução de 1,05 a 3,76 mg l^{-1} (Tabela 7.2), o que sugere um efeito tóxico ou inibidor na planta à medida que se aumenta a concentração. Comportamento similar foi observado para o chumbo, na gama 0,93 – 2,19 mg Pb l^{-1}, e para o crómio hexavalente (1,74 – 4,23 mg Cr l^{-1}). Relativamente ao Cd(II), esta tendência manteve-se até determinada concentração de metal na água mas foi invertida para o maior valor de C_W estudado. Essa concentração de Cd(II) (2,26 mg l^{-1}) provocou possivelmente a morte da planta, alterando o mecanismo de acumulação. Em geral, a acumulação é progressivamente mais lenta à medida que aumenta a concentração de metal na água, o que representa maiores tempos de contacto para remoção/recuperação do metal pelo musgo. Em termos de aplicação industrial, traduzir-se-ia em tanques de contacto de maiores dimensões, com o consequente aumento dos custos de capital e de operação.

Para os iões Zn(II), Cd(II) e Pb(II), a capacidade de acumulação pelos musgos, expressa em termos de C_{me} ou C_{mu}, aumentou com a concentração de metal em solução (Tabelas 7.2 a 7.4). O valor de C_{mu} para o Cr(VI) registou um aumento pouco significativo com C_W, enquanto que a concentração de equilíbrio oscilou em torno de 2500 – 3500 μg Cr g^{-1} de musgo, como mostra a Tabela 7.5. Parece existir um limite para a quantidade máxima de metal capaz de ser aprisionada pela planta, sendo o valor máximo essencialmente dependente do número de sítios de ligação. No fim do período de contaminação (144 h), para o crómio, $C_{mu} \approx C_{me}$. Quanto aos restantes iões, a capacidade máxima de retenção não foi alcançada,

embora da análise de C_{mu} seja evidente um abrandamento na quantidade acumulada com o aumento de C_W. Os resultados mostram que a cinética de acumulação é independente do número de sítios de ligação, mas não de C_W, pelo que o decréscimo verificado na constante cinética k_1 quando C_W aumenta sugere um efeito tóxico nos musgos e uma subsequente deterioração do seu estado fisiológico.

Para a fase de descontaminação, em que os musgos estão em contacto com água isenta de metal, a constante cinética k_2 para o Zn(II) manteve idêntica tendência à da fase de acumulação, embora mais suave, variando de 0,032 a 0,021 h^{-1}. Comportamento distinto foi observado para os restantes iões metálicos, mantendo-se k_2 praticamente independente da concentração de metal na água. Foram obtidos resultados idênticos para k_2 no estudo cinético da acumulação/eliminação de Cu(II) por musgos aquáticos da mesma espécie (Gonçalves e Boaventura, 1998). O valor médio de k_2 para o cádmio foi próximo de 0,029 h^{-1}, bastante superior ao valor registado para Pb(II) e Cr(VI), 0,015 e 0,013 h^{-1}, respectivamente. Por exemplo, para C_W = 1,60 mg l^{-1}, a constante de dessorção, k_2, é maior para o Cd(II) que para o Pb(II), 0,026 e 0,012 h^{-1}, respectivamente, o que significa que o chumbo é retido mais fortemente pelo musgo. Tal facto pode ser explicado pela sua maior electronegatividade (2,33) quando comparada à do cádmio (1,69).

Resumindo, numa fase inicial, a eliminação dos iões metálicos é muito rápida, tornando-se progressivamente cada vez mais lenta, de acordo com um padrão descrito por uma hipérbole com concavidade voltada para cima (Figuras 7.2 – 7.5). Este comportamento pode ser consequência de diferentes tempos de dessorção (quebra de ligação) para os vários compartimentos bioquímicos (grupos funcionais) a que os catiões metálicos estão ligados. Com efeito, a fracção de iões metálicos ligados a grupos funcionais com um pequeno tempo de dessorção é eliminada rapidamente, e somente depois vão sendo eliminadas as fracções ligadas a grupos com tempos de dessorção crescentes. Esta análise vem de encontro a resultados obtidos por Ravera e Mazzoleni (1965), num estudo de acumulação / eliminação de fósforo por gastrópodes de água doce. Outra possibilidade é uma eliminação rápida dos catiões adsorvidos na superfície da parede das células, seguida de uma eliminação progressivamente mais lenta do metal retido mais internamente, aprisionado em espaços

intraparticulares ou mesmo acumulado no interior da célula.

A velocidade de acumulação e de eliminação de qualquer dos metais estudados segue um mesmo padrão, ao passo que os valores das constantes cinéticas dependem do catião estudado e afinidade dos grupos funcionais na biomassa para os diferentes catiões.

Com a Equação 5.23 é possível calcular o tempo t_λ (inversamente proporcional a k_2) requerido para alcançar uma determinada fracção λ da concentração de equilíbrio. Para alcançar 90% da concentração de equilíbrio de Zn(II) no musgo são necessárias 72, 92,1, 92,1 e 109,7 h para concentrações de metal na água de 1,05, 2,42, 2,95 e 3,76 mg l^{-1}, respectivamente. Considerando valores médios de k_2 para cada uma das experiências, o tempo médio requerido para alcançar idêntica fracção de C_{me} é de 82,2, 91,5, 153,5 e 184,2 h para Cd(II), Zn(II), Pb(II) e Cr(VI), respectivamente.

No equilíbrio, a concentração de cádmio, chumbo e zinco no musgo aumenta com a concentração na água. Relativamente ao crómio, para a gama de concentrações de metal estudada, não se detectou uma relação entre a concentração de equilíbrio e a concentração de metal em solução. Analisando os valores de C_{me} (Tabelas 7.2 – 7.5), é possível ordenar os diferentes metais quanto à quantidade acumulada pela planta, no equilíbrio, do seguinte modo: Pb(II) > Zn(II) > Cd(II) > Cr(VI). Do conjunto de iões estudados, sendo o Pb(II) o de maior peso atómico, o resultado obtido vem de encontro às conclusões de Avery e Tobin (1992), em que a capacidade de adsorção varia na razão directa do peso atómico do elemento. Uma outra explicação pode ser a existência de grupos funcionais na parede das células que estabelecem ligações preferenciais com o chumbo (Tyler, 1990).

A posição do crómio é igualmente consentânea com o anteriormente afirmado. Neste caso, acresce ainda o facto de para pH ≅ 5 a espécie predominante em solução ser aniónica, tal como acontece habitualmente para a maioria dos grupos funcionais à superfície da biomassa, contribuindo para a baixa capacidade de acumulação demonstrada. Já relativamente ao Cd(II) e Zn(II), as posições surgem invertidas, o que pode ser explicado pelo elevado raio atómico do ião cádmio (1,71 Å), dificultando a sua difusão para os sítios activos.

No fim da fase de descontaminação, a extensão da eliminação de metal pelos musgos depende

dos níveis máximos de metal alcançados no fim da fase de acumulação. Para valores de C_{mu} crescentes as percentagens de metal retido variaram entre 12 – 25%, 36 – 39%, 47 – 56% e 41 – 76% para Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Cr(VI), respectivamente. Há uma clara tendência de a proporção de metal retido (C_{mr} / C_{mu}) variar directamente com a quantidade acumulada durante a fase de acumulação (Tabelas 7.2 – 7.5). Uma possível explicação para este facto poderá ser uma alteração das características da planta quando submetida a níveis de metal cada vez mais elevados. Contudo, para valores de C_W crescentes aumenta a difusão do metal através da membrana celular resultando uma acumulação mais interna, o que dificulta a sua posterior eliminação. Para a totalidade dos ensaios verifica-se que no fim do período de eliminação, o musgo não mais consegue recuperar os valores da concentração inicial de metal (C_{m0}).

Para a gama de concentrações estudada, a acumulação de Zn(II) aumenta rapidamente nas primeiras horas e permanece praticamente constante depois de decorridas 100 h, sugerindo que a bioacumulação é um processo rápido, em que cerca de 90% da saturação da planta com o metal é alcançado no fim desse período (Figura 7.2). Este comportamento é compatível com um mecanismo de acumulação em que os principais processos são adsorção e absorção. A adsorção, processo responsável pela maior parte do metal acumulado, corresponde a uma acumulação rápida e quase exclusivamente na parede das células, onde há uma permuta entre os grupos carregados negativamente da parede e os catiões metálicos em solução. Há também formação de ligações electrostáticas entre grupos sem protões na parede das células e os iões metálicos (Empain, 1977). Uma quantidade considerável do zinco é retida nesta etapa e é limitada pelo *espaço livre de Donnan* na parede das células (Pickering e Puia, 1969).

Estes processos são reversíveis, i.e., os contaminantes metálicos podem ser lentamente eliminados pelos musgos, como mostram as Figuras 7.2 a 7.5. A absorção diz respeito à penetração dos traços de metal no citoplasma das células do musgo (Cenci, 1992). Esta fase da acumulação ocorre lentamente e por duas vias: difusão passiva e transporte activo (Mouvet, 1989).

A Figura 7.8 mostra que a capacidade de acumulação aumenta com a concentração de metal em solução, para baixas concentrações. Quando a concentração aumenta acima de uma dado

valor, variável com o metal, a quantidade acumulada tende para um valor de saturação. Para concentrações baixas de metal em solução é possível estabelecer uma relação directa entre a velocidade de metal acumulado pela planta e a concentração do metal na água. Este facto sugere que a acumulação inicial pode ocorrer exclusivamente por um processo de permuta catiónica.

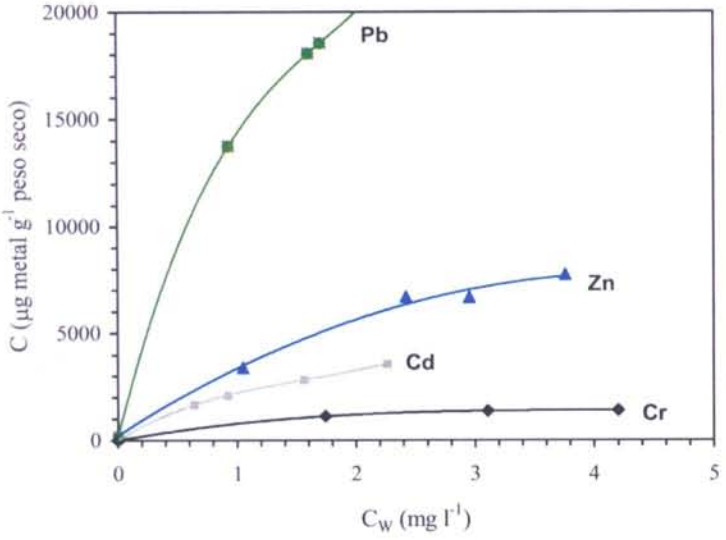


Figura 7.8 *Velocidade de acumulação em função da concentração de metal na água; duração da acumulação 48 h.*

Para musgos: *Grimmia doniana* enriquecidos em chumbo, Brown e Bates (1972) referiram estar todo o Pb^{2+} ligado às paredes das células, se bem que a microscopia electrónica tenha revelado uma componente intracelular adicional à acumulação na parede das células em *Rhytidiadelphus squarrosus* (musgo terrestre) expostos a emissões gasosas de veículos (Ophus e Gullvag, 1974).

Kirchhoff *et al.* (1988) desenvolveram uma técnica de remoção de metal da parede das células de briófitas (*Sphagnum*), que permitiu, face ao total de metal acumulado nas plantas, conhecer a fracção correspondente à acumulação intra e extracelular. Para as condições descritas nesse estudo, os resultados mostraram que somente 2% do cádmio total acumulado se localizava no

interior das células, enquanto que para o chumbo a velocidade de acumulação intracelular foi de 11%.

Mouvet (1984), ao estudar a acumulação de Cr^{3+} e Cu^{2+} por musgos aquáticos (*Fontinalis antipyretica*) num rio poluído (Amblève, Bélgica) por microscopia electrónica, observou corpos densos (iões metálicos) na parede das células e nos vacúolos de plantas provenientes dos locais mais contaminados. Outros trabalhos sobre a localização de iões metálicos em briófitas aquáticas forneceram evidências de acumulação intracelular de Zn^{2+} (Burton e Peterson, 1979).

Nos musgos ocorre pois uma acumulação bi-etápica: adsorção rápida na parede das células, seguida de permuta catiónica a nível citoplasmático, governada essencialmente por processos lentos parcialmente dependentes do metabolismo (Pickering e Puia, 1969).

Os resultados experimentais e o modelo teórico aplicado mostram que a última etapa pode ser desprezada quanto à cinética de acumulação. A Figura 7.3 mostra esse comportamento para o Cd(II), embora para C_W = 2,26 mg l^{-1} a primeira etapa seja bastante mais rápida que o usual. A evolução temporal da acumulação de chumbo e crómio é representada por curvas idênticas às obtidas para os outros metais (Figuras 7.4 e 7.5), embora se possa concluir que as 144 h da fase de acumulação foram manifestamente insuficientes para se atingir um valor próximo da saturação. A extensão do período de descontaminação para o zinco deve ser superior a 120 h, o que é evidenciado na Figura 7.2.

As Tabelas 7.6 a 7.9 mostram os valores dos Factores de Bioconcentração (BCF) e de Eliminação Biológica (BEF), calculados usando as Equações 5.18 e 5.22, respectivamente.

Tabela 7.6 *Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Zn(II) pela F. antipyretica – Exp. 1.*

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	BCF	BEF
1,05 ± 0,07	4520	0,88
2,42 ± 0,07	3423	0,83
3,0 ± 0,1	3297	0,83
3,76 ± 0,08	3070	0,75

Tabela 7.7 *Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Cd(II) pela F. antipyretica – Exp. 2.*

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	BCF	BEF
0,64 ± 0,12	3629	0,64
0,92 ± 0,05	2870	0,67
1,6 ± 0,1	2523	0,65
2,3 ± 0,1	1585	0,61

Tabela 7.8 *Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Pb(II) pela F. antipyretica – Exp. 3.*

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	BCF	BEF
0,93 ± 0,07	30748	0,53
1,60 ± 0,05	24623	0,47
1,70 ± 0,05	21793	0,46
2,19 ± 0,05	21296	0,44

Tabela 7.9 *Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Cr(VI) pela F. antipyretica – Exp. 4.*

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	BCF	BEF
1,7 ± 0,2	2045	0,59
3,1 ± 0,1	803	0,50
4,2 ± 0,2	747	0,24
4,2 ± 0,2	637	0,33

Os valores de BCF variaram entre 4520 e 3070 para o Zn(II), 3629 e 1585 para o Cd(II), 30748 e 21296 para o Pb(II) e 2045 e 637 para o Cr(VI), sendo maiores para as menores concentrações de metal em solução.

Como a concentração de metal acumulado pela planta não varia linearmente com a concentração de metal na água (Figura 7.8) a razão entre a quantidade de metal acumulado na planta e a concentração de metal na água, em equilíbrio, diminui para valores crescentes de C_W.

Para concentrações de chumbo baixas (0,93 mg l^{-1}), os musgos aquáticos podem acumular aproximadamente (em mg kg^{-1}) 30700 vezes a concentração de chumbo na água (em mg l^{-1}). No outro extremo, há o caso do Cr(VI) em que, para C_W = 4,23 mg Cr l^{-1}, a capacidade de acumulação é de somente 637 vezes a concentração existente na água. Da análise dos dados das Tabelas 7.6 a 7.9 pode concluir-se que os valores de BCF varia com o metal na seguinte ordem: Pb(II) > Zn(II) > Cd(II) > Cr(VI). Apresenta-se de seguida, para cada metal e respectiva gama de concentrações de metal na água, a relação entre BCF e C_W (Figura 7.9):

Zn(II); $1{,}05 < C_W < 3{,}76$: $BCF = 4563{,}8 \times C_W^{-0{,}3052}; (R^2 = 0{,}995)$

Cd(II); $0{,}64 < C_W < 2{,}26$: $BCF = 4184{,}1 - 1140{,}6 \times C_W; (R^2 = 0{,}947)$

Pb(II); $0{,}93 < C_W < 2{,}19$: $BCF = 37416 - 7538{,}5 \times C_W; (R^2 = 0{,}982)$

Cr(VI); $1{,}74 < C_W < 4{,}24$: $BCF = 5380{,}2 - 2481{,}4 \times C_W + 324{,}54 \times C_W^{\,2}; (R^2 = 0{,}996)$

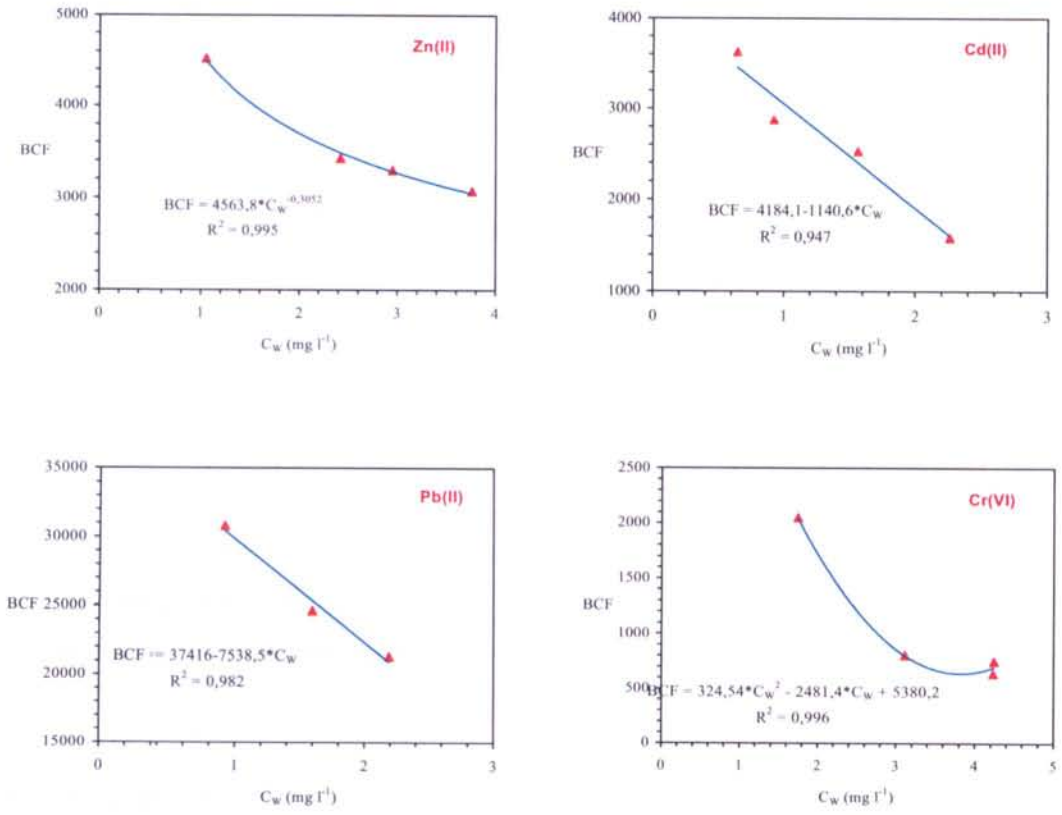


Figura 7.9 *Relação entre o factor de bioconcentração (BCF) e a concentração de metal na água (C_W).*

Dado que os valores de BCF representam o potencial de bioacumulação de um dado metal pelo musgo, a ordenação dos factores de bioacumulação é de grande interesse. Das expressões anteriores e considerando a mesma concentração de metal na água (2,0 mg l^{-1}), os valores de BCF para Pb(II), Zn(II), Cd(II) e Cr(VI) são 22339, 3694, 1903 e 1716, respectivamente. Estes valores mostram que a briófita *Fontinalis antipyretica* pode acumular cerca de seis, doze e treze vezes mais chumbo que zinco, cádmio e crómio, respectivamente.

Em concordância com os resultados obtidos neste estudo, refere-se que foram apresentados factores de acumulação para a briófita *Rhyynchostegium riparioides* na seguinte ordem: $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$ (Wehr e Whitton, 1983), e para a *Hylocomium splendens*: Cu^{2+}, $Pb^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$ (Tyler, 1990).

Contudo, a comparação com dados experimentais registados para várias espécies de invertebrados marinhos (*Gammarus zaddachi, Metridia gerlachei, Calanoides acutus, Orchomene plebs*) mostra um ligeiro desacordo, que pode ser explicado por diferentes mecanismos de acumulação nas plantas e nos animais. Assim, estudos de biomonitorização em diferentes locais permitiram obter os seguintes resultados: $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$ (Ritterhoff e Zauke, 1997a); $Zn^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+}$ (Fisher *et al.*, 2000); $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+}$ (Kahle e Zauke, 2002b); $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$ (Kahle e Zauke, 2003a).

A ordenação obtida mostra-se, até certo ponto, consistente com resultados que suportam a hipótese de que os metais essenciais são acumulados pelas espécies marinhas a uma velocidade mais elevada que os não-essenciais (Kahle e Zauke, 2002b). Contudo, os resultados obtidos no presente estudo mostram uma inversão nas posições do Zn(II) e Pb(II), que pode ter ocorrido devido às elevadas concentrações de metal usadas, comparadas com concentrações na ordem dos $\mu g\ l^{-1}$ nos estudos acima referenciados.

Os factores de bioconcentração determinados são válidos unicamente para o conjunto de condições experimentais previamente fixadas. Por conseguinte, conclusões baseadas neles devem ser encaradas somente como aproximações. No ambiente natural, outras espécies metálicas podem ser predominantes, tais como metais complexados (Carvalho *et al.*, 1999; Wang e Guo, 2000), e os metais acumulados podem ser sujeitos a sequestração sub-celular (Viarengo e Nott, 1993; Dallinger, 1995; Ritterhoff e Zauke, 1998). Sendo assim, os factores de bioacumulação em ambiente natural são normalmente maiores que os BCFs determinados experimentalmente em laboratório (Kahle e Zauke, 2003a).

No período de descontaminação, a quantidade de Zn(II) eliminado pelos musgos aquáticos atingiu valores elevados (BEF = 0,82, Tabela 7.6). Excepção feita ao Cd(II), para os restantes metais o BEF apresentou uma tendência decrescente com a quantidade máxima de metal acumulada no fim do período de acumulação. A eliminação decorre do desequilíbrio entre a concentração no musgo e no meio líquido envolvente. Adicionalmente, uma possível explicação para este comportamento é a crescente deterioração fisiológica da planta quando exposta a concentrações de metal cada vez maiores, com a consequente degradação dos

mecanismos de transporte activo. Para o intervalo de C_w estudado, 0,64 – 2,26 mg Cd l^{-1}, a fracção de cádmio eliminada não dependeu da quantidade máxima acumulada (C_{mu}), registando um valor aproximadamente constante de 0,65 (Tabela 7.7).

Uma análise à tendência dos valores de BEF (Tabelas 7.6 a 7.9) mostra que o musgo dessorveu os metais na ordem Zn(II) > Cd(II) > Cr(VI) > Pb(II).

Como anteriormente referido, os metais pesados ligam-se inicialmente nas paredes da célula e só então passam para dentro da célula a diferentes velocidades (Brown e Sidhu, 1992). Num estudo com o musgo terrestre *Rhytidiadelphus squarrosus*, o cádmio e o zinco apresentaram uma acumulação relativamente rápida no citoplasma das células (Brown e Wells, 1990). Porém, há estudos que levantam a possibilidade da acumulação intracelular lenta de iões fisiologicamente importantes, como o Zn^{2+} ou o Mg^{2+}, ocorrer em menor extensão que a de iões tóxicos como o Cd^{2+} (Chettri *et al.*, 1997). No que respeita ao chumbo, dada a sua elevada afinidade para a parede celular, passa para o interior das células lentamente (Bruns *et al.*, 1997). Deste modo, a maior retenção do Pb(II) pode ser explicada pela sua elevada electronegatividade e consequente estabelecimento de ligações fortes com os grupos aniónicos (hidróxidos, aminas, amidas, ácidos urónicos, ácidos glucorónicos e ácidos carboxílicos) existentes na superfície do musgo. Os restantes metais apresentam electronegatividade similar, pelo que uma possível explicação poderá estar relacionada com a extensão da deterioração fisiológica provocada na planta, bem como a extensão da acumulação intracelular.

Outros estudos (Gekeler *et al.*, 1988, 1989; Rauser, 1993, 1995, 1999) mostraram que num conjunto de plantas aquáticas, incluindo o musgo *Fontinalis antipyretica*, ocorre uma reacção bioquímica (enzimática) de síntese de fitoquelatos em resposta à acumulação intracelular de metais pesados. Estes peptídeos de fórmula estrutural $(\gamma\text{-glutamina-cisteína})_n$-glicina têm capacidade para aprisionar iões metálicos devido ao grupo *SH* da cisteína. Nas células, esta propriedade resulta num efeito não-tóxico dos poluentes (Zenk, 1996; Bruns *et al.* 1995, 1997, 2000). Para a briófita *Fontinalis antipyretica*, Grill *et al.* (1989) constataram que o Cd^{2+} é um activador mais eficiente da síntese de fitoquelatos do que outros metais (Pb^{2+}, Ag^{+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}). Assim, embora ocorra uma acumulação intracelular de Cd^{2+} considerável, este

não provoca grande deterioração da planta, pelo que é facilmente eliminado. Relativamente ao Zn^{2+}, os fitoquelatos não aparentam desempenhar qualquer papel na sua desintoxicação (Ha *et al.*, 1999; Cobbett, 2000). A não deterioração fisiológica da planta e consequente extensa eliminação poderá ser devida a uma menor acumulação intracelular relativamente ao Cd^{2+} e por se tratar de um metal essencial para a nutrição da planta. Para esta posição cimeira do Zn^{2+} em termos de eliminação, não deve ainda ser esquecido o contributo do metal ligado externamente, cujas fracas ligações são facilmente quebradas.

O musgo aquático *Fontinalis antipyretica* foi exposto a 0,75 mg Cu l^{-1} em condições similares, obtendo Gonçalves e Boaventura (1998) uma concentração de equilíbrio de 22039 μg Cu g^{-1} de musgo seco, valor da mesma ordem de grandeza do obtido para o Pb(II) neste estudo, já que para C_W = 0,93 mg Pb l^{-1} a concentração de equilíbrio foi de 28414 μg g^{-1}. Esta proximidade dos valores de C_{me} para Pb(II) e Cu(II) é devida à compensação do menor raio atómico do Cu(II) pelo maior peso atómico do Pb(II) na capacidade de acumulação, de acordo com Avery e Tobin (1992). Os factores de bioconcentração apresentados por estes autores para Cu(II) e Pb(II) são 29333 e 30365, respectivamente, o que mostra uma ligeira preferência do musgo para acumular chumbo. Já relativamente ao Zn(II) e Cd(II), a razão de acumulação do Pb(II) é de 6:1 e 9:1, respectivamente. A elevada capacidade para acumular Cu(II) está de acordo com resultados obtidos por Al-Asheh e Duvnjak (1997), para uma mistura de musgos. A constante cinética de acumulação, k_1, para o cobre (352 h^{-1}) é superada pela registada para o chumbo (449 h^{-1}). A constante cinética de dessorção, k_2, apresenta valores idênticos, 0,012 e 0,015 h^{-1}, respectivamente, i.e., cobre e chumbo são ambos fortemente retidos pelo musgo quando comparados com os restantes iões estudados. Quando os musgos previamente contaminados foram expostos a água isenta de metal, cerca de 88% do Zn é libertado para a água, enquanto que para o Cu e Pb esse valor desce para 65% e 52%, respectivamente.

Num estudo efectuado por Mersch *et al.* (1993) com o musgo aquático *Rhynchostegium riparioides*, para concentrações molares de metal na água idênticas, a quantidade acumulada de Cu^{2+} foi superior à de Cd^{2+}. Quanto à eliminação de Cu^{2+} pela biomassa, foi lenta e menos pronunciada que a eliminação de Cd^{2+}. Xue *et al.* (1988), usando algas *Chlamydomonas rheinhardii*, registaram um valor da constante de ligação do metal à superfície das células

mais elevado para o Cu^{2+} que para o Cd^{2+}. Em experiências com briófitas da espécie *Sphagnaceae* foi observada uma selectividade da acumulação com a seguinte ordem: $Pb^{2+} > Cd^{2+} \geq Ca^{2+}$ (Breuer e Melzer, 1990a). A maior capacidade de acumulação do Pb(II) relativamente ao Cd(II) foi também a registada no presente estudo, usando *Fontinalis antipyretica*.

O modelo cinético de transferência de massa foi usado por Xu e Pascoe (1993) no estudo da bioconcentração de Zn(II) por crustáceos *Gammarus pulex* (L.). Esta espécie de água doce encontra-se amplamente dispersa na Europa, sendo apontada por vários autores como um bom bioindicador para a avaliação da qualidade da água, bem como para a detecção e monitorização de poluição metálica (McCahon e Pascoe, 1988; Poulton e Pascoe, 1990). Para exposição a uma concentração de 0,85 mg Zn l^{-1}, Xu e Pascoe (1993) obtiveram um valor de k_1 igual a 3,38 h^{-1} bastante inferior ao registado neste estudo (147 h^{-1}) para uma concentração de zinco similar (1,05 mg l^{-1}), o que se traduziu numa fase de acumulação lenta, com uma duração de 14 dias. A descontaminação foi igualmente lenta (k_2 = 0,015 h^{-1}), o que em termos de biomonitorização é favorável, pois aumenta a probabilidade de detecção de um possível incidente poluente. De salientar a fraca capacidade de bioconcentração de zinco pelos invertebrados (BCF = 332) quando comparada com a observada para os musgos (BCF = 4520). Tal como no presente estudo, verificou-se uma clara relação entre a bioconcentração de zinco e o tempo de exposição e a concentração de metal no meio circundante.

7.2.2 Biomonitorização da poluição por Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Cr(VI) usando o musgo aquático *Fontinalis antipyretica*: verificação dos parâmetros do modelo.

Para cada um dos metais estudados avaliou-se em que medida a curva de acumulação para a menor concentração de metal na água (constantes cinéticas nas Tabelas 7.2 – 7.5), descreve razoavelmente a quantidade de metal acumulado no fim da fase de acumulação (C_{mu}) para os valores de C_W estudados.

Inicialmente, foi ajustado um modelo hiperbólico aos dados experimentais da fase de acumulação para o Zn (1,05 mg l^{-1}), Cd (0,64 mg l^{-1}), Pb (0,93 mg l^{-1}) e Cr (1,74 mg l^{-1}), usando a Equação 5.24. Os parâmetros do modelo e a informação estatística associada encontram-se na Tabela 7.10, mostrando a Figura 7.10 os dados experimentais e as simulações obtidas com o modelo hiperbólico e o modelo de transferência de massa de primeira ordem.

A observação da Figura 7.10 e a análise dos dados estatísticos (limites de confiança a 95%, valores de t_{exp} e coeficientes de correlação – Tabelas 7.2 a 7.5 e 7.10), permite concluir que os resultados experimentais da acumulação de Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Cr(VI) são descritos satisfatoriamente por ambos os modelos.

Tabela 7.10 Parâmetros do modelo hiperbólico e factores de bioacumulação para a acumulação de metal por musgos aquáticos.

Metal	$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	$C_{max} \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	t_{exp}	$t_{max/2} \pm$ LC 95%	t_{exp}	BCF	R^2
Zn(II)	1,05 ± 0,07	5862 ± 869	15,9	30 ± 15	4,8	5322	0,98
Cd(II)	0,64 ± 0,04	2692 ± 773	8,2	25 ± 24	2,4	4154	0,91
Pb(II)	0,93 ± 0,02	47949 ± 13588	8,6	109 ± 58	4,6	51435	0,99
Cr(VI)	1,7 ± 0,2	5856 ± 3629	4,1	204 ± 191	2,7	3360	0,99

t (α=0,05; df=8) = 2,306

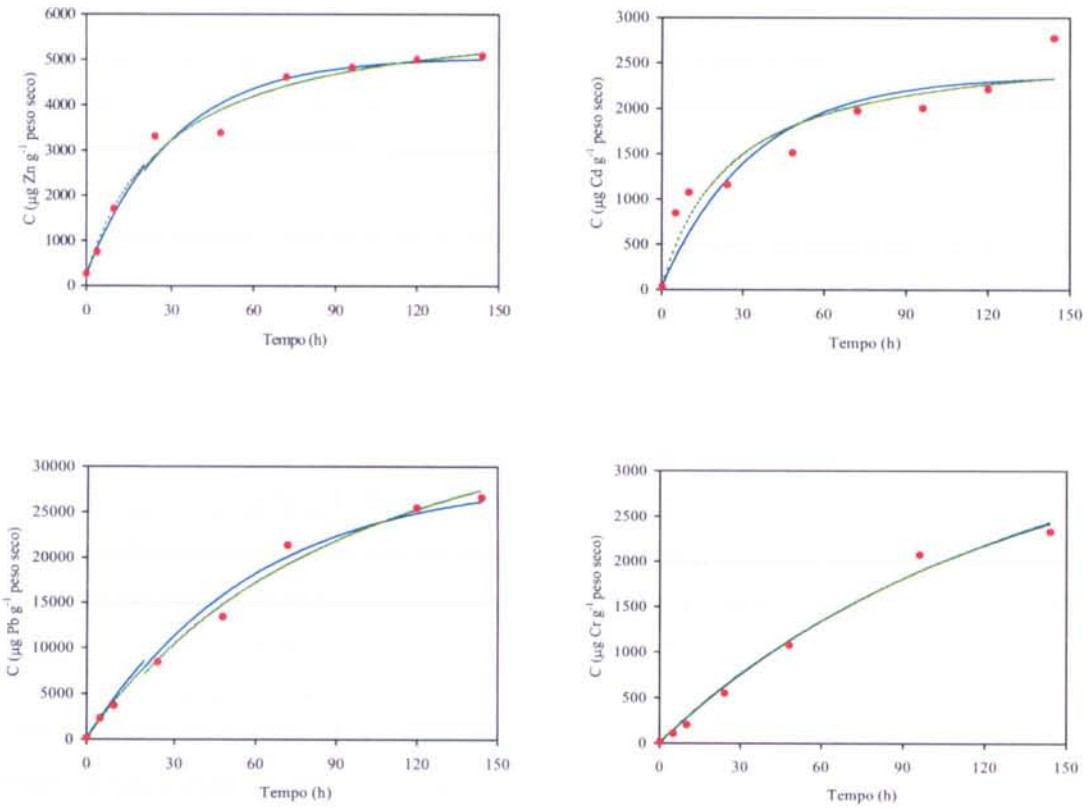


Figura 7.10 *Cinética de acumulação de Zn (1,05 mg l^{-1}), Cd (0,64 mg l^{-1}), Pb (0,93 mg l^{-1}), e Cr (1,74 mg l^{-1}) pela Fontinalis antipyretica (— modelo transferência de massa 1ª ordem; --- modelo hiperbólico; • dados experimentais).*

A Figura 7.11 mostra, para concentrações crescentes de metal na água, a comparação entre a quantidade acumulada de Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Cr(VI) nos musgos, no final da fase de acumulação($t' = t_d$) e os valores previstos pelo modelo de transferência de massa de primeira ordem (TM) (traço cheio) e pelo modelo hiperbólico (linha quebrada). As curvas do modelo hiperbólico foram obtidas a partir da Equação 5.26 utilizando os parâmetros da Tabela 7.10. Procedimento análogo foi efectuado para os restantes iões metálicos. As constantes cinéticas utilizadas no modelo de transferência de massa foram as obtidas também para as menores concentrações de cada metal (Tabelas 7.2 a 7.5).

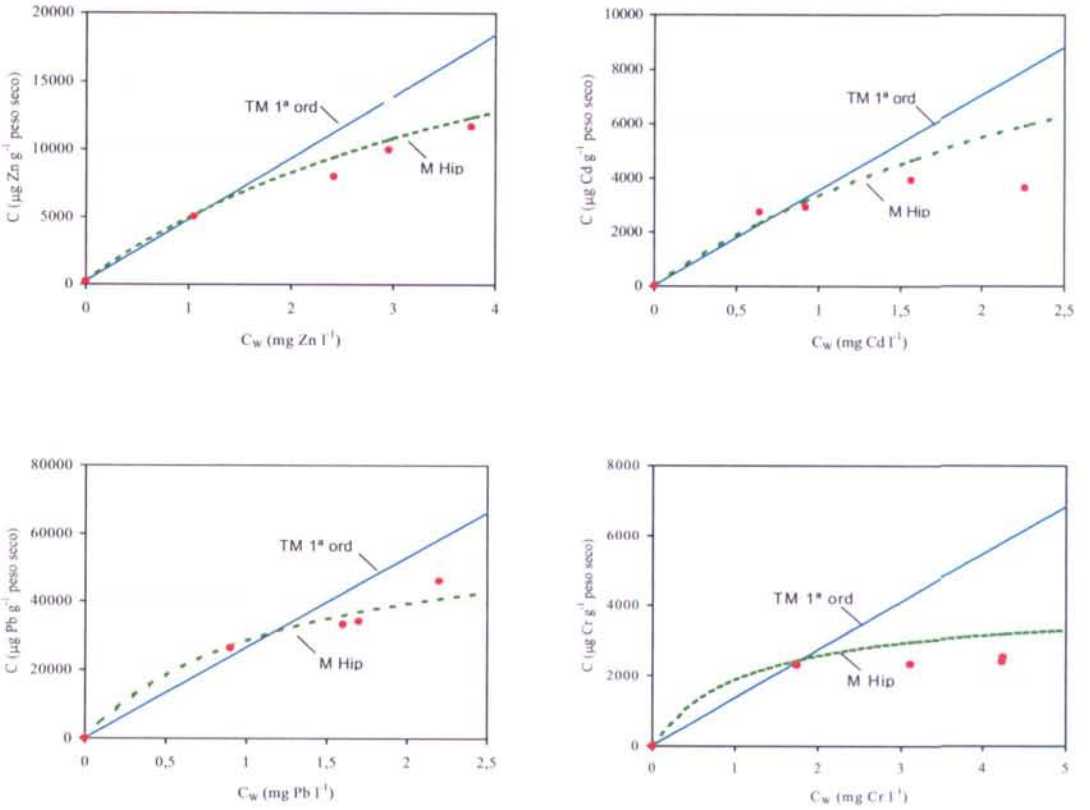


Figura 7.11 *Bioacumulação de metal no musgo para concentrações crescentes de metal na água, t=144 h; (• Valores experimentais de C_{mu}; TM 1ª ord – modelo de transferência de massa de primeira ordem; M Hip – modelo hiperbólico).*

De acordo com Rainbow (1997), a perspectiva de utilização dos musgos como biomonitores da poluição metálica leva a considerar duas possibilidades.

Quando a acumulação do metal for principalmente devida a um processo de difusão passiva, a totalidade da superfície da planta actua como um único local para fixação dos iões metálicos, pelo que não é esperada uma limitação da velocidade de acumulação. Tal traduz-se por uma relação linear entre o metal acumulado e o aumento da concentração de metal em solução aquosa (Zauke *et al.*, 1995; Ritterhoff e Zauke, 1997b), o que não acontece na presente situação.

Por outro lado, se a acumulação é devida essencialmente ao transporte de iões mediado por

transportadores ou ao transporte através de canais proteicos, a velocidade de acumulação apresentará uma limitação para exposição a elevadas concentrações de metal na água, devido ao número limitado de locais de fixação. Assim, a representação gráfica do metal acumulado para doses crescentes de metal, segue uma curva de saturação (Stein, 1990; Hudson, 1998; Sunda e Huntsman, 1998; Vanginneken *et al.*, 1999; Kahle e Zauke, 2002b).

Da observação da Figura 7.11 verifica-se que a partir de concentrações de 1 mg l^{-1} (Zn, Cd, Pb) e de 2 mg l^{-1} (Cr), os valores acumulados no musgo são sobrestimados pelo modelo de transferência de massa. Assim, atendendo ao anteriormente enunciado, a acumulação de qualquer um dos metais estudado mostra uma clara tendência para um patamar correspondente à saturação. Pode pois afirmar-se que a acumulação de Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Cr(VI) pelos musgos aquáticos se deve essencialmente a um mecanismo que envolve o transporte de iões, mediado por transportadores ou através de canais proteicos.

Num estudo toxicocinético com invertebrados marinhos (*Calanoides acutus*), Kahle e Zauke (2002) obtiveram uma relação linear entre o chumbo acumulado e a sua concentração na água (0 – 80 μg Pb^{2+} l^{-1}), com excelentes previsões pelo modelo de dois compartimentos, tendo os autores concluído que o principal processo de acumulação era a difusão passiva. Estes resultados parecem estar de acordo com os obtidos no presente estudo, já que para baixas concentrações de Pb^{2+} na água, os musgos evidenciaram uma relação linear entre a quantidade de metal acumulada e a sua concentração na água (Figura 7.11). Para o Zn^{2+}, os invertebrados marinhos (0 – 290 μg Zn^{2+} l^{-1}) e os musgos (0 – 4000 μg Zn^{2+} l^{-1}), apresentaram comportamento idêntico, se bem que os intervalos da concentração de metal na água sejam bastante diferentes. O argumento de que a saturação dos locais de ligação nas células pode ser o factor limitante foi igualmente descrito por Borgmann e Norwood (1995), o que se traduz pelo baixo valor de $t_{max/2}$ correspondente a um processo de biossorção rápido.

Uma pré-condição importante para a utilização de organismos como biomonitores é a existência de uma estratégia de acumulação líquida (Zauke *et al.*, 1996b). Para decidir se este pré-requisito é ou não satisfeito, os constrangimentos devidos aos níveis de exposição aplicados e ao período de tempo escolhido para a fase de acumulação têm de ser considerados. A aplicação de dois modelos diferentes, modelo de transferência de massa de

primeira ordem e modelo hiperbólico, que são apropriados para diferentes mecanismos de acumulação, acentuam a importância desses processos.

Os resultados obtidos para o modelo de dois compartimentos (água – planta), assumindo uma cinética de primeira ordem, sugerem que os musgos aquáticos investigados não mostram uma estratégia de acumulação líquida para o Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II) quando expostos às concentrações de metal testadas (Figura 7.11). Contudo, é possível observar uma estratégia de acumulação para exposição a concentrações baixas, até aproximadamente 1 mg l^{-1}, enquanto a saturação na acumulação sugere uma limitação para exposições a valores superiores a este. O modelo hiperbólico permite uma boa previsão para toda a gama de concentrações de metal na água, possivelmente devido ao número limitado de locais de ligação na superfície do musgo.

O resultado do ajuste aos modelos utilizados sugere que os musgos aquáticos testados podem ser encarados como biomonitores adequados dos iões metálicos considerados, designadamente, o modelo de transferência de massa de primeira ordem, para exposições inferiores a 1 mg Zn(II) l^{-1} e 0,9 mg Cd(II) l^{-1} e o modelo hiperbólico para valores até 3,8 mg Zn(II) l^{-1}, 2,3 mg Cd(II) l^{-1}, 2,2 mg Pb(II) l^{-1} e 4,2 mg Cr(VI) l^{-1}. Contudo, torna-se necessário efectuar um conjunto mais alargado de estudos experimentais para validação dos modelos, antes da biodisponibilidade dos metais para os musgos poder ser completamente avaliada. De facto, a validação de um modelo pressupõe a realização dum processo de comparação das previsões do modelo com experiências de campo independentes e com medições experimentais (Rykiel, 1996; Holzbecher, 1997). Marinussen *et al.* (1997) apresentam num estudo sobre acumulação de Cu^{2+} por *Lumbricus* terrestres um bom exemplo da abordagem a adoptar.

7.3 Cinética de acumulação/eliminação: efeito do pH do meio

Nesta secção é avaliada a influência da concentração de protões em solução sobre a capacidade de bioacumulação de concentrações traço de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) pelo musgo.

Tendo na secção 7.2.1 sido constatado que o principal mecanismo de acumulação de metal corresponde à permuta que ocorre na parede das células do musgo, é de esperar que o pH seja um factor relevante neste processo.

Como é sabido, a extensão da acumulação de metal por briófitas aquáticas depende da espécie utilizada (Lopez e Carballeira, 1993), embora as grandes variações estejam associadas à composição química da água em que as plantas são imersas (Vincent *et al.*, 2001). A quantidade de Zn(II) e Cd(II) acumulada correlacionou-se significativamente com o pH do meio num estudo de Whitton *et al.* (1982), contrariamente ao observado para o Pb(II). Caines *et al.* (1985) concluíram que a bioacumulação de Al^{3+}, Mn^{2+} e Zn^{2+} variava na razão inversa da concentração de H^{+}. Comportamento idêntico foi observado por Yoshimuira *et al.* (1998), em que a briófita *Scapania undulata* acumulou maior quantidade de Al^{3+}, Ca^{2+} e Mn^{2+} para pH neutro.

7.3.1 Parâmetros cinéticos e de equilíbrio

As concentrações de metal e o pH nos tanques foram avaliados regularmente durante as experiências 5 a 7, em que a água foi contaminada com zinco (a, b), cádmio (c, d) e chumbo (e, f), sendo a respectiva evolução mostrada na Figura 7.12.

Os dados experimentais e intervalos de confiança correspondentes encontram-se em apêndice, nas Tabelas A.21, A.25, e A.30.

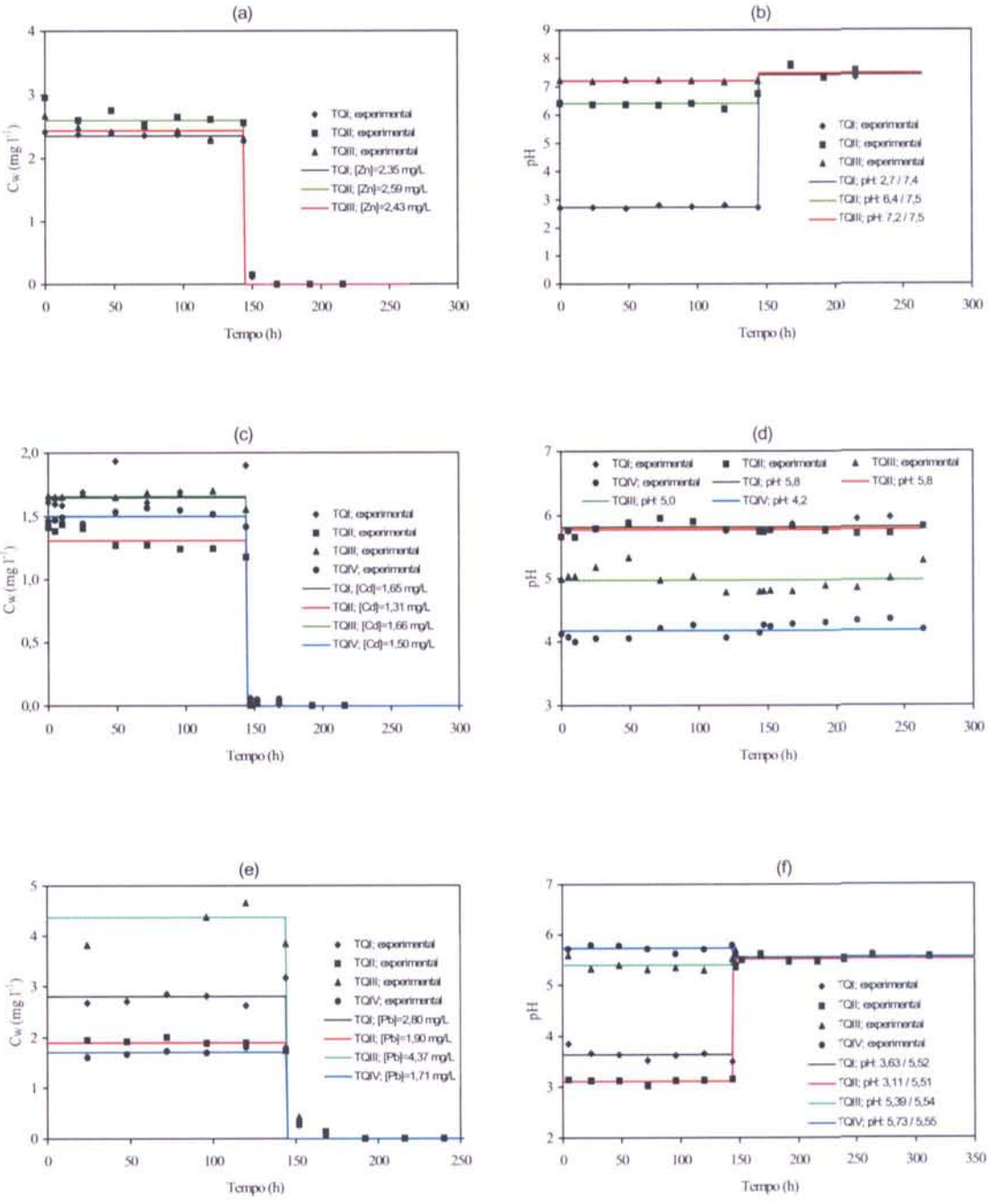


Figura 7.12 Evolução da concentração de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) e do pH durante as experiências 5 (a, b), 6 (c, d) e 7 (e, f), respectivamente.

Para o Zn(II) foi usada uma concentração próxima de 2,4 – 2,6 mg l^{-1} que se manteve

praticamente constante durante a fase de acumulação. Relativamente aos valores de pH, estes foram de 2,74 ± 0,03, 6,40 ± 0,1 e 7,20 ± 0,02 durante a fase de acumulação, enquanto que no período de descontaminação o valor foi de sensivelmente 7,40 nos três tanques (valor natural da água isenta de metal).

O musgo usado na experiência 5 registava uma concentração inicial de zinco bastante elevada (1175,4 μg Zn(II) g^{-1}), talvez devido à ocorrência a montante do local de colheita dum episódio de contaminação.

Na experiência 6, em que se pretendeu avaliar o efeito do pH sobre a cinética de acumulação/eliminação de Cd(II) pelos musgos, para uma concentração de cerca de 1,7 mg Cd(II) l^{-1}, os valores de pH foram de 5,81 ± 0,05, 5,78 ± 0,04, 4,97 ± 0,08 e 4,18 ± 0,05 nos tanques I, II, III e IV, respectivamente. Os valores de pH apresentados acima, contrariamente às outras experiências, são válidos para as fases de acumulação e de eliminação do metal. Os dados relativos ao tanque II serão usados para analisar o efeito do estado fisiológico da biomassa, pois correspondem à utilização de musgos mortos.

A cinética de acumulação/eliminação de Pb(II) – experiência 7 – foi estudada para concentrações de metal na água (fase de acumulação) no intervalo 1,7 a 4,37 mg Pb(II) l^{-1} e pH 3,11 a 5,73. No período de descontaminação, com os musgos expostos a água isenta de metal, o pH registou para os quatro tanques um valor de aproximadamente 5,5.

O modelo de transferência de massa de primeira ordem foi ajustado aos dados experimentais para o Zn(II) (Tabelas A.22 – 24), Cd(II) (Tabelas A.26, A.28 – 29) e Pb(II) (Tabelas A.31 – 34) (Capítulo 5), sendo apresentados nas Tabelas 7.11 – 7.13 os valores das correspondentes constantes cinéticas, concentrações de equilíbrio e parâmetros estatísticos. Nas Figuras 7.13, 7.14 e 7.15 apresentam-se os valores experimentais, bem como os previstos pelo modelo cinético para os períodos de acumulação e de eliminação de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) pelo musgo, respectivamente.

Uma análise aos valores de t_{exp} das Tabelas 7.11 – 7.13 permite afirmar que os parâmetros do modelo cinético (k_1, k_2 e C_{mr}) são estatisticamente significativos, pois excedem em todos os casos o valor crítico de t_{exp} (2,306). Os valores dos coeficientes de correlação, R^2, no

intervalo 0,96 – 0,99 (com uma excepção, 0,89) mostram igualmente uma boa correlação entre os dados experimentais e os previstos pelo modelo para os três metais.

Tabela 7.11 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Zn(II) pela F. antipyretica – Exp. 5.

pH ± LC 95%	k_1 ± LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	k_2 ± LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	C_{mr} ± LC 95% ($\mu g\ g^{-1}$)	t_{exp}
2,74 ± 0,03	(-) 51 ± 25	(-) 4,8	0,12 ± 0,07	4,5	344 ± 34	24,2
6,4 ± 0,1	6 ± 2	8,8	0,04 ± 0,01	7,3	269 ± 133	4,7
7,20 ± 0,02	19 ± 16	7,1	0,03 ± 0,01	5,4	731 ± 224	7,5

R^2	C_{me} ($\mu g\ g^{-1}$)	C_{mr} / C_{mu}
-	202	-
0,98	1578	0,16
0,96	2943	0,25

TQ I [Zn] = 2,35 ± 0,04; TQ II [Zn] = 2,59 ± 0,06; TQ III [Zn] = 2,4 ± 0,1 mg l^{-1}
t (α=0,05; df=8) = 2,306

Tabela 7.12 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Cd(II) pela F. antipyretica – Exp. 6.

pH ± LC 95%	k_1 ± LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	k_2 ± LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	C_{mr} ± LC 95% ($\mu g\ g^{-1}$)	t_{exp}
5,81 ± 0,05	125 ± 12	24,3	0,12 ± 0,01	22,9	107 ± 88	2,8
4,97 ± 0,08	173 ± 18	22,5	0,29 ± 0,03	21,2	45 ± 24	4,3
4,18 ± 0,05	113 ± 6	44,4	0,30 ± 0,02	42,4	26 ± 10	5,7

R^2	C_{me} ($\mu g\ g^{-1}$)	C_{mr} / C_{mu}
0,96	1683	0,06
0,96	1005	0,04
0,99	563	0,05

TQ I [Cd] = 1,7 ± 0,1; TQ III [Cd] = 1,66 ± 0,03; TQ IV [Cd] = 1,50 ± 0,03 mg l^{-1}
t (α=0,05; df=8) = 2,306

Tabela 7.13 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Pb(II) pela F. antipyretica – Exp. 7.

pH ± LC 95%	k_1 ± LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	k_2 ± LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	C_{mr} ± LC 95% ($\mu g\ g^{-1}$)	t_{exp}
3,63 ± 0,08	142 ± 16	20,1	0,033 ± 0,005	16,4	8069 ± 621	30,7
3,11 ± 0,03	233 ± 30	17,7	0,06 ± 0,05	2,9	3793 ± 889	11,0
5,39 ± 0,08	178 ± 21	19,3	0,02 ± 0,01	3,2	13237 ± 5039	6,2
5,73 ± 0,05	269 ± 14	44,8	0,016 ± 0,007	5,4	10518 ± 3078	8,0

R^2	C_{me} ($\mu g\ g^{-1}$)	C_{mr} / C_{mu}
0,94	12033	0,68
0,89	4562	0,50
0,94	34324	0,40
0,99	29687	0,40

TQ I [Pb] = 2,8 ± 0,2; TQ II [Pb] = 1,90 ± 0,07; TQ III [Pb] = 4,4 ± 0,4; TQ IV [Pb] = 1,71 ± 0,06 mg l^{-1}
t (α=0,05; df=8) = 2,306

A Figura 7.13(a) mostra que para soluções fortemente ácidas (pH = 2,7) ocorre dessorção do metal que existe inicialmente no musgo, devido à elevada concentração de H^+ e consequente competição com os catiões de Zn(II) para os mesmos locais de ligação. Estas reacções de adsorção competitiva à superfície da planta diminuem para meios tendencialmente neutros, o que é acompanhado de um aumento da quantidade de metal acumulado. A quantidade máxima de Zn(II) acumulado no equilíbrio, 2943 $\mu g\ g^{-1}$ registou-se para pH = 7,2 (Tabela 7.11).

Vincent *et al.* (2001), num estudo com briófitas (extremidades da planta), registaram para a acumulação de zinco idêntica tendência. Para rios cujas águas apresentavam valores de pH de 5,35, 5, 81 e 7,26, as concentrações médias de Zn(II) acumulado foram < 1,0, < 1,0 e 260 nmol g^{-1}, respectivamente.

Para valores de pH crescentes verificou-se um aumento considerável da velocidade de acumulação de Zn(II) pelo musgo, enquanto a velocidade de eliminação apresentava comportamento oposto (Tabela 7.11). Em condições praticamente idênticas de C_M (2,4 mg Zn(II) l^{-1}) e pH (7,2), as experiências 1 e 5 conduziram a velocidades de acumulação (85 e 19

h^{-1}) e a concentrações de equilíbrio (8539 e 2943 μg g^{-1}) distintas, cuja explicação pode ser a elevada concentração inicial de metal no musgo da Exp.5 (1175,4 μg Zn(II) g^{-1}) face à Exp.1 (262,5 μg Zn(II) g^{-1}). Contudo, em ambos os casos k_2 foi semelhante, o que indicia que a velocidade de eliminação do metal para C_W constante é característica do catião, não dependendo do máximo acumulado pela planta.

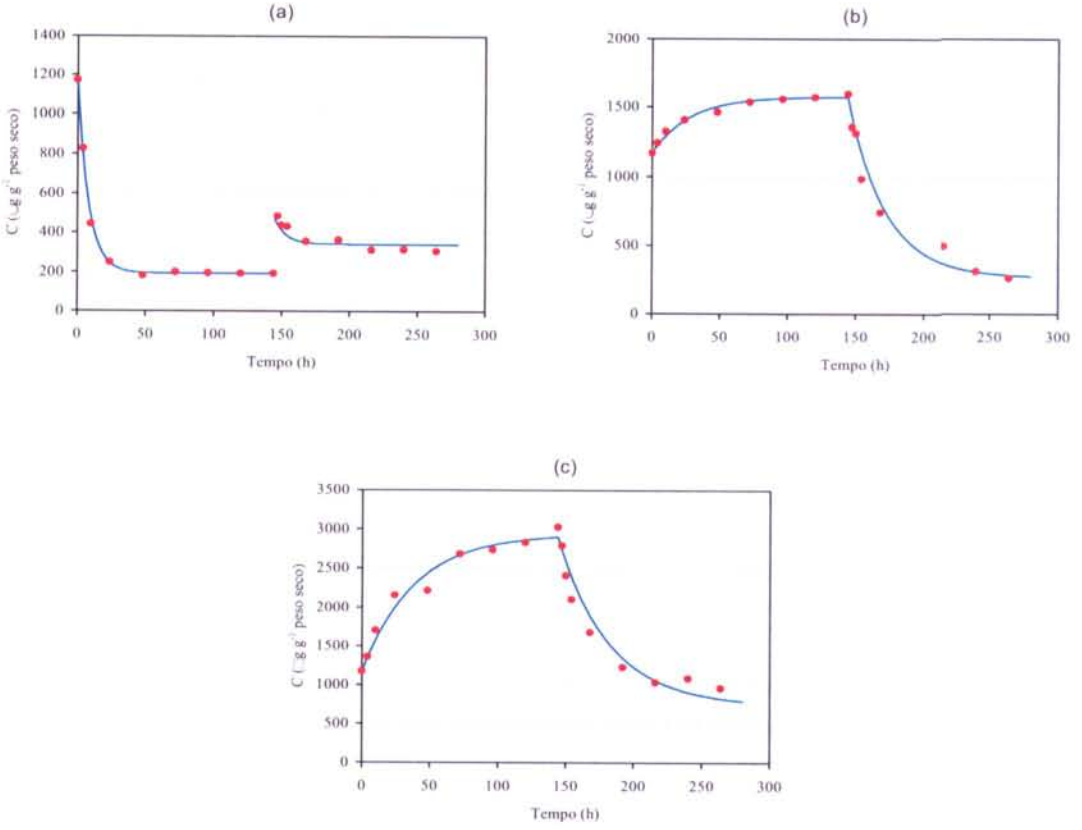


Figura 7.13 *Cinética de acumulação e libertação de zinco pela Fontinalis antipyretica: efeito do pH inicial da solução. (a) pH = 2,74 (C_W = 2,35 mg l^{-1}), (b) pH = 6,4 (C_W = 2,59 mg l^{-1}), (c) pH = 7,20 (C_W = 2,4 mg l^{-1}); (— modelo; • dados experimentais).*

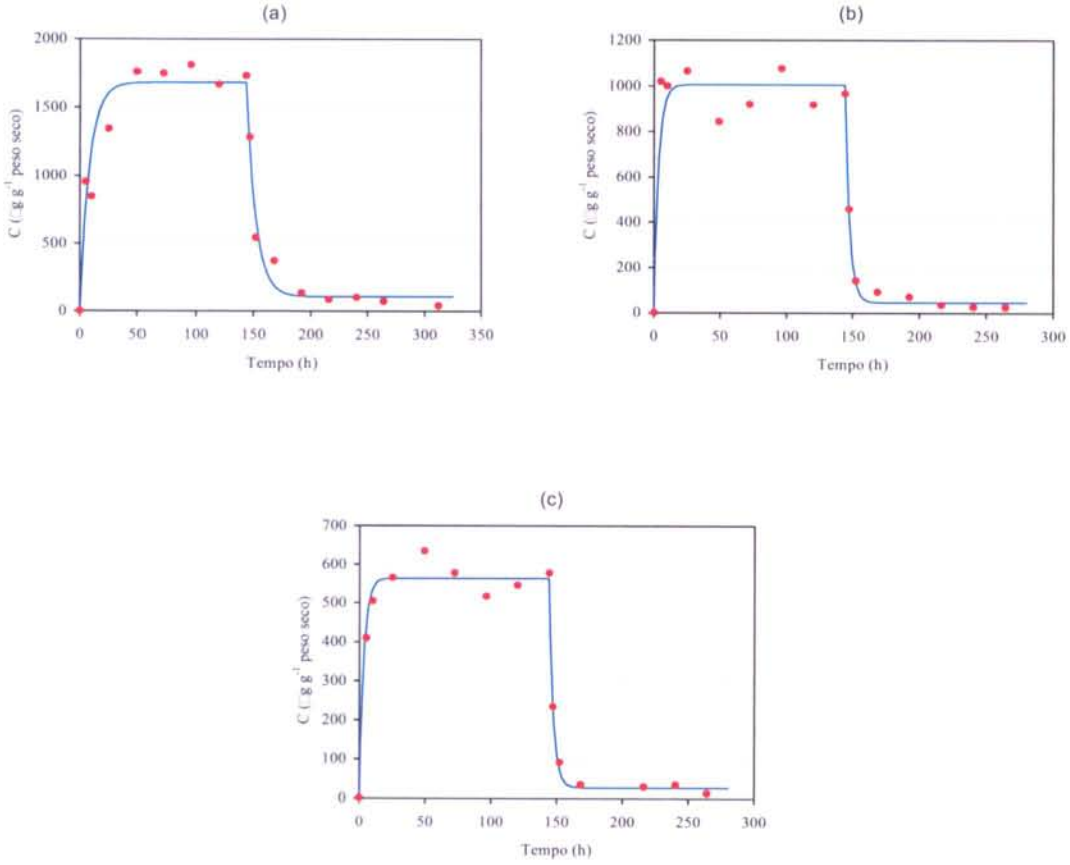


Figura 7.14 *Cinética de acumulação e libertação de cádmio pela Fontinalis antipyretica: efeito do pH inicial da solução. (a) pH = 5,81 (C_W = 1,7 mg l^{-1}), (b) pH = 4,97 (C_W = 1,66 mg l^{-1}), (c) pH = 4,18 (C_W = 1,50 mg l^{-1}); (— modelo; • dados experimentais).*

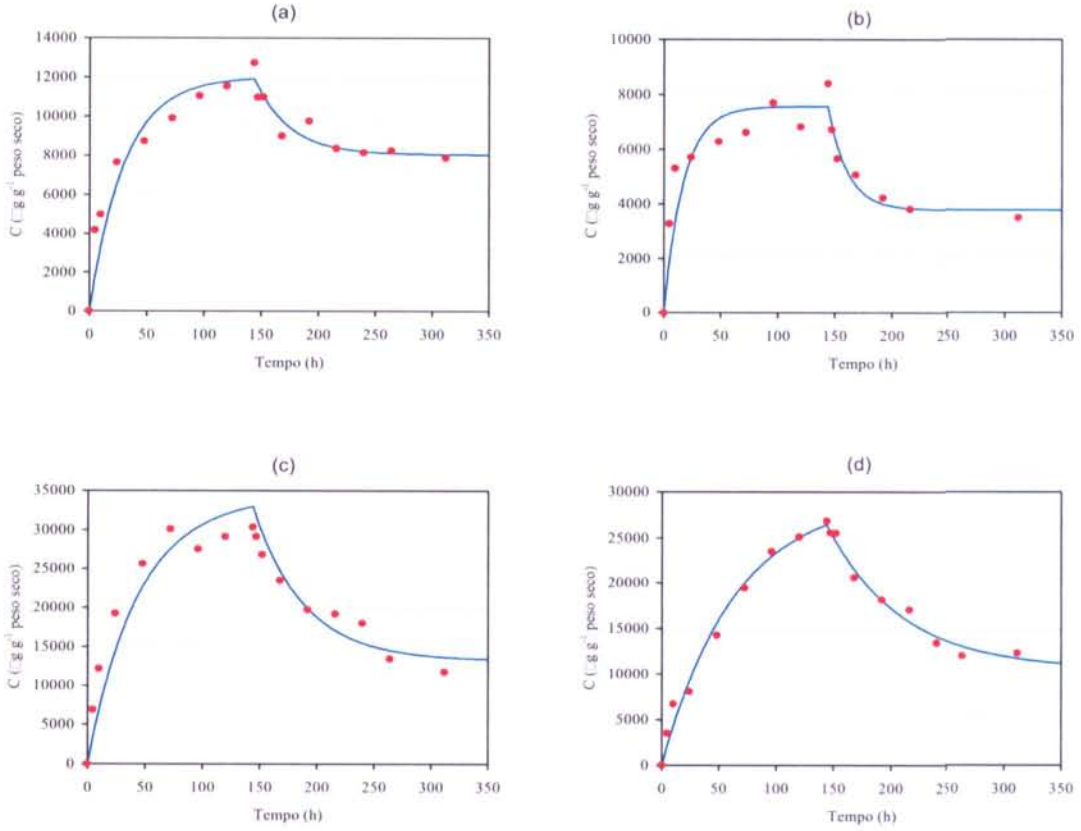


Figura 7.15 *Cinética de acumulação e libertação de chumbo pela Fontinalis antipyretica: efeito do pH inicial da solução. (a) pH = 3,63 (C_W = 2,8 mg l^{-1}), (b) pH = 3,11 (C_W = 1,90 mg l^{-1}), (c) pH = 5,39 (C_W = 4,4 mg l^{-1}), (d) pH = 5,73 (C_W = 1,71 mg l^{-1}); (— modelo; • dados experimentais).*

Na Exp.6, tanques I, III e IV, não foi possível estabelecer uma relação entre o pH do meio e a velocidade de acumulação de Cd(II) (Tabela 7.12). No entanto, os resultados indicam que esta poderá ser máxima por volta de pH 5 (k_1 = 173 h^{-1}), embora o valor máximo de cádmio acumulado tenha ocorrido para pH = 5,81. A velocidade de eliminação de Cd(II) é favorecida para valores de pH baixos, entre 0,3 h^{-1} (pH = 4,18) e 0,123 h^{-1} (pH = 5,81), mantendo-se contudo constante a razão C_{mr}/C_{mu} (0,05).

Os resultados da Exp.2 (Tabela 7.3), para C_W = 1,6 mg Cd(II) l^{-1} e pH 7,4, mostram uma concentração máxima de cádmio acumulado de 3875 μg g^{-1}, valor bastante superior aos 1683 μg g^{-1} da Exp.6 para uma concentração de metal na água similar (1,65 mg Cd(II) l^{-1}) e um valor de pH de 5,81. Estes resultados permitem concluir que valores de pH próximos de 7 favorecem a acumulação de Cd(II) pela *Fontinalis antipyretica*. A bioacumulação de cádmio variou pois na razão inversa da concentração de iões hidrogénio, o que vem de encontro aos resultados de Vincent *et al.* (2001). Nesse estudo, as plantas (briófitas *Scapania undulata*) acumularam 1,6 (pH = 5,35), 3 (pH = 5,81) e 14 nmol Cd^{2+} l^{-1} (pH = 7,26).

A concentração de Cd(II) residual no musgo, assumiu valores de 26, 45, 107 e 1373 μg g^{-1} (Exp.6 – Tabela 7.12 e Exp.2 – Tabela 7.3) para pH 4,18, 4,97, 5,81 e 7,4, respectivamente. Este resultado, igualmente válido para o Zn(II) e o Pb(II), confirma que o valor residual de metal no musgo depende da quantidade máxima acumulada na fase de contaminação.

Tal como verificado para o zinco, a constante cinética de acumulação de chumbo aumenta com o valor do pH, obtendo-se valores de 233 h^{-1} e 269 h^{-1} para pH 3,11 e 5,73, respectivamente (Tabela 7.13). Esta tendência está de acordo com o valor de k_1 (327 h^{-1}) obtido na Exp.3 para um pH de 7,4 (Tabela 7.4). Por sua vez, a constante cinética de eliminação de Pb(II) apresenta uma relação inversa com o pH da solução; para soluções mais ácidas (pH = 3,11) o ião metálico é substituido pelo hidrogenião, ou seja o metal é eliminado mais facilmente (k_2 = 0,059).

A quantidade máxima de chumbo aprisionada pelo musgo no equilíbrio foi de 4562, 29687 e 37183 μg g^{-1} (Exp.6 – Tabela 7.13 e Exp.3 – Tabela 7.4), correspondendo a valores de pH de 3,11, 5,73 e 7,4, respectivamente. Tal como para o Cd(II) e Zn(II) a acumulação é favorecida

para baixas concentrações de iões hidrogénio, pois há uma menor competição para os mesmos locais de ligação. Concentrações de 35, 80 e 85 nmol Pb^{2+} g^{-1} de planta (*Scapania undulata*) foram registadas em águas de rios com pH de 5,35, 5,81 e 7,26 por Vincent *et al.* (2001).

A variação da quantidade máxima de metal acumulado pelo musgo a diferentes valores de pH (Tabelas 7.11 – 7.13) está de acordo com o comportamento aguardado para ligações de catiões metálicos com grupos ácidos fracos.

Os factores de bioacumulação (BCF) e de eliminação biológica (BEF) para os metais estudados nesta secção são apresentados nas Tabelas 7.14 a 7.16.

Para os três metais analisados os factores de bioacumulação demonstram uma relação inversa com a concentração de iões hidrogénio em solução.

Tabela 7.14 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Zn(II) pela F. antipyretica – Exp. 5.

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	pH ± LC 95%	BCF	BEF
2,35 ± 0,04	2,74 ± 0,03	(-) 414	(-) 0,71
2,59 ± 0,06	6,4 ± 0,1	155	0,83
2,4 ± 0,1	7,20 ± 0,02	727	0,75

Tabela 7.15 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Cd(II) pela F. antipyretica – Exp. 6.

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	pH ± LC 95%	BCF	BEF
1,50 ± 0,03	4,18 ± 0,05	375	0,95
1,66 ± 0,03	4,97 ± 0,08	605	0,96
1,7 ± 0,1	5,81 ± 0,05	1020	0,94

Tabela 7.16 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Pb(II) pela F. antipyretica – Exp. 7.

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	pH ± LC 95%	BCF	BEF
1,90 ± 0,07	3,11 ± 0,03	3971	0,50
2,8 ± 0,2	3,63 ± 0,08	4292	0,32
4,4 ± 0,4	5,39 ± 0,08	7851	0,60
1,71 ± 0,06	5,73 ± 0,05	17351	0,60

Os valores de BCF do Cd(II) e Pb(II) para pH em torno de 5,7 – 5,8 (Tabelas 7.15 e 7.16) e concentrações na água semelhantes foram 1020 e 17351, respectivamente, pelo que a relação estabelecida na secção 7.2 para a acumulação dos metais é mantida.

No final da fase de descontaminação, o musgo reteve aproximadamente 5% do cádmio total acumulado, o que mostra independência de C_{mu} e do pH da solução na gama 4,18 – 5,81.

Pode pois afirmar-se que a acumulação de metal depende fortemente do pH, e que a afinidade da *Fontinalis antipyretica* para os metais aumenta na ordem Cd(II) < Zn(II) < Pb(II). Valores crescentes de pH levam a um aumento da quantidade de metal acumulado, provavelmente devido a uma redução da competição com o H^+.

Vincent *et al.* (2001) obtiveram para a briófita *Scapania undulata* a seguinte ordem de afinidades: $Zn^{2+} < Cd^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$. Há uma troca de posições do Zn^{2+} e Cd^{2+} relativamente a este estudo, que pode ser devido à ocorrência de acumulação duma fracção de metal no interior do citoplasma dos musgos, o que penalizaria o cádmio relativamente ao zinco por ter um maior raio iónico.

Um conjunto alargado de autores tem definido um factor de enriquecimento de metal (ER, l kg^{-1}), razão entre a quantidade total de metal na planta e a concentração de metal na água, para avaliar a capacidade duma dada planta acumular iões metálicos. Este parâmetro é similar ao BCF adoptado neste estudo.

Na Tabela 7.17 são apresentados valores de ER para diferentes espécies de briófitas, obtidos em estudos de acumulação realizados em rios, alguns deles com origem em zonas de antigas

minas, cujas águas apresentavam diferentes valores de pH.

Tabela 7.17 Factores de enriquecimento de metal (ER, l kg^{-1}) para diferentes espécies de briófitas.

Planta	pH	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Referência
Fontinalis antipyretica	4,6		36,6	10,0		14,9	Lopez e Carballeira, 1993
	6,3		66,7	81,5		148,4	
	6,5	164,0	200,3	73,7	54,6	148,4	
Fontinalis antipyretica	6,2	181,3	81,5	73,7	36,6	244,7	Lopez e Carballeira, 1993
	6,6		99,5				
Nardia compressa	4,2					36,6	Caines *et al.*, 1985
	5,0					49,4	
	6,0					121,5	
Rhynchost. ripariodes	5,8					33-49	Whitton *et al.*, 1981
	6,10					27-40	
	6,7					37-60	
	7,05					74-99	
Scapania undulata	5,35	27,1	49,4		81,5	< 4,5	Vincent *et al.*, 2001
	5,81	36,6	49,4		134,3	< 5,0	
	7,26	90,0	109,9		148,4	66,7	
Scapania undulata	4,1	6,5			1555	1044	Whitton *et al.*, 1982
	6,8	21,6			4656	4086	

A totalidade dos resultados aponta no sentido duma grande influência do pH no processo de acumulação de iões metálicos.

Como era expectável para um mecanismo de permuta iónica, a valores de pH elevados durante a fase de descontaminação correspondem factores de eliminação (BEF) menores. Para C_W idêntico (1,7 mg Cd(II) l^{-1}) a pH 5,8 corresponde BEF = 94% (Tabela 7.15), enquanto a pH 7,4 somente 65% do Cd(II) total acumulado pelo musgo foi eliminado (Tabela 7.7). No entanto, para o intervalo de pH 5 – 6, BEF manteve-se aproximadamente constante (0,95). Relativamente ao Pb(II), para C_W = 1,7 mg l^{-1}, o valor de BEF diminui de 0,60 (pH = 5,5) para 0,46 (pH = 7,4). A Tabela 7.14 mostra valores de BEF elevados e praticamente constantes para o zinco.

Cenci (2000) testou o efeito do pH na bioacumulação de Cu, Cd, Pb e Hg pelo musgo *Fontinalis antipyretica*. Foi usada água de um lago sem qualquer tratamento químico (simulação de meio a pH neutro); por adição de NaOH e HNO_3, de acordo com o procedimento de Mouvet (1989), foram simulados meios hídricos básicos e ácidos, respectivamente. Nas três situações analisadas, a acumulação dos metais pelo musgo seguiu o mecanismo de saturação (extracelular e intracelular), de acordo com uma equação do tipo da de Michaelis-Menten, excepto para o Cu (Pickering e Puia, 1969). As concentrações de saturação (ao fim de 4 a 9 dias, conforme o metal) a pH ácido, neutro e básico, foram de 119, 71,7 e 15,7 $\mu g\ g^{-1}$ (Cd); 1150, 42,1 e 148,2 $\mu g\ g^{-1}$ (Pb); 207, 12 e 430 $\mu g\ g^{-1}$ (Hg). Para o Cu registaram-se ao fim de 28 dias valores de 3098 $\mu g\ g^{-1}$ (pH básico) e 2480 (pH neutro), sendo que o período de exposição se revelou insuficiente para atingir a saturação. Assim, para a acumulação de Cd e Pb foram obtidos resultados contraditórios com os deste estudo, possivelmente devido à composição da água utilizada.

Lopez e Carballeira (1993) também concluíram que a bioacumulação de metais é governada por um conjunto de factores, físicos e químicos, além da concentração de metal na água e das características de cada espécie de briófita.

A acumulação de Zn pelo musgo *Rhynchostegium riparioides* foi afectada levemente quando se fez variar o pH na gama 6,4 – 8,2; somente para o valor 6,4 se verificou uma acumulação um pouco menor que a máxima (Wehr *et al.*, 1987). O musgo usado neste trabalho apresentou uma acumulação máxima de Zn(II) para valores de pH na mesma gama.

As elevadas quantidades de metal acumulado pelas briófitas, mesmo sabendo que há acumulação interna, mostram ser pouco verosímil que esta se realize na integra internamente (Simkiss e Taylor, 1989; Simkiss, 1996). Na permuta iónica extracelular os catiões metálicos estabelecem ligações com material polimérico insolúvel na parede das células da planta. Para a briófita *Sphagnum* são conhecidas relações entre o metal acumulado e a quantidade de polímeros contendo grupos ácidos carboxílicos (Schwarzmaier e Brehm, 1975). Estes grupos também surgem associados a proteínas, quer dentro da célula quer na superfície externa da membrana de lipoproteínas. Por sua vez, estas proteínas contêm grupos tiol, ricos em enxofre e amino, além de radicais hidróxido. Há pois um conjunto de grupos funcionais que podem

estar envolvidos em ligações catiónicas. Para a constante cinética de descontaminação, k_2, obtiveram-se para o Zn(II), a pH 6,4 e 7,2, valores de 0,036 e 0,026 h^{-1} (Tabela 7.11), para o Cd(II), a pH 4,18 e 5,81, valores de 0,300 e 0,123 h^{-1} (Tabela 7.12) e para o Pb(II), a pH 3,11 e 5,73, valores de 0,059 e 0,016 h^{-1} Pb (Tabela 7.13), respectivamente. A rápida eliminação de Cd(II), Pb(II) e Zn(II) em resposta a uma diminuição do pH é consistente com reacções de permuta envolvendo o conjunto de grupos funcionais mencionado acima. Análise semelhante foi proposta por Tipping e Hopwood (1988) relativa à eliminação de Al^{3+} por briófitas em resposta a variações de pH.

7.4 Cinética de acumulação/eliminação: efeito da temperatura

O modelo apresentado por Pickering e Puia (1969) para briófitas e retomado mais tarde por diversos autores (Mouvet, 1989; Cenci, 1992) refere que, do metal total acumulado, uma pequena fracção corresponde a uma acumulação intracelular por difusão através do protoplasto das células. Trata-se pois de um processo activo, dependente do metabolismo da planta, que está associado à temperatura do meio. Nesse sentido, pretende-se avaliar em que extensão a temperatura poderá afectar a cinética de acumulação do zinco.

7.4.1 Parâmetros cinéticos e de equilíbrio

A evolução das concentrações de Zn(II) e da temperatura da água nos 4 tanques, no decurso da experiência 8, é apresentada na Figura 7.16. Os dados experimentais e respectivos intervalos de confiança (nível de significância 0,05) encontram-se em apêndice, na Tabela A.35.

Os ensaios de contaminação/descontaminação por Zn(II) foram efectuados a dois valores de temperatura, sensivelmente 12 e 26ºC.

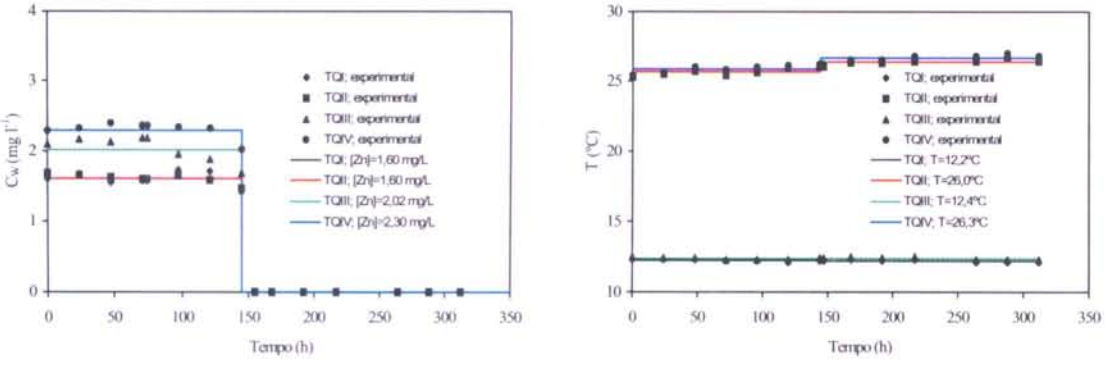


Figura 7.16 Evolução da concentração de Zn(II) e da temperatura da água durante a experiência 8.

No ajuste do modelo de transferência de massa de primeira ordem (Capítulo 5) aos dados

experimentais relativos aos períodos de acumulação e de eliminação de zinco pelo musgo (Tabelas A.36 a A.39), obtiveram-se as constantes cinéticas e as concentrações de equilíbrio apresentadas na Tabela 7.18. Com uma probabilidade de 95% e 8 graus de liberdade, t crítico = 2,306 e tendo em conta os valores de t_{exp} da Tabela 7.18, verifica-se que os parâmetros do modelo cinético (k_1, k_2 e C_{mr}) são estatisticamente significativos para todos os ensaios. De salientar ainda a boa correlação entre dados experimentais e previstos pelo modelo para os dois valores de temperatura considerados, evidenciada pelos valores dos coeficientes de correlação entre 0,92 e 0,96.

A evolução das concentrações segundo o modelo de transferência de massa de primeira ordem está representada na Figura 7.17, bem como os resultados experimentais para os dois valores de concentração de zinco na água e de temperatura.

Tabela 7.18 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Zn(II) pela F. antipyretica – Exp. 8.

T ± LC 95% (°C)	k_1 ± LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	k_2 ± LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	C_{mr} ± LC 95% ($\mu g\ g^{-1}$)	t_{exp}
12,2 ± 0,1	115 ± 20	13,1	0,09 ± 0,07	2,9	1228 ± 556	5,2
26,0 ± 0,2	102 ± 18	30,5	0,04 ± 0,03	3,7	1916 ± 742	6,3
12,4 ± 0,1	119 ± 45	6,5	0,08 ± 0,03	5,8	1454 ± 607	5,6
26,3 ± 0,3	93 ± 13	16,3	0,04 ± 0,01	12,7	2072 ± 279	17,0

R^2	C_{me} ($\mu g\ g^{-1}$)	C_{mr} / C_{mu}
0,92	4708	0,26
0,95	6663	0,29
0,96	5634	0,26
0,95	8021	0,26

TQ I [Zn] = 1,60 ± 0,08; TQ II [Zn] = 1,60 ± 0,05; TQ III [Zn] = 2,0 ± 0,1; TQ IV [Zn] = 2,30 ± 0,09 mg l^{-1}
t (α=0,05; df=8) = 2,306

Os resultados mostram que o aumento da temperatura se traduziu numa ligeira diminuição da constante cinética de acumulação de Zn(II) (k_1); já relativamente à constante cinética de eliminação (k_2) o decréscimo foi para cerca de metade (Tabela 7.18).

Para alcançar 90% do valor de C_{me} de Zn(II) são necessárias 25,6 e 56,2 horas a 12 e 26ºC, respectivamente, para uma concentração de metal na água de 1,60 mg l^{-1}. Tempos semelhantes são necessários para C_W em torno de 2,0 – 2,3 mg Zn l^{-1}, 28,4 e 57,6 h, respectivamente. O aumento do tempo necessário para atingir a 26ºC a concentração de equilíbrio demonstra a ocorrência de acumulação a nível citoplasmático, governada essencialmente por processos lentos parcialmente dependentes do metabolismo, como descreve o mecanismo de acumulação de zinco por *Fontinalis antipyretica* apresentado por Pickering e Puia (1969).

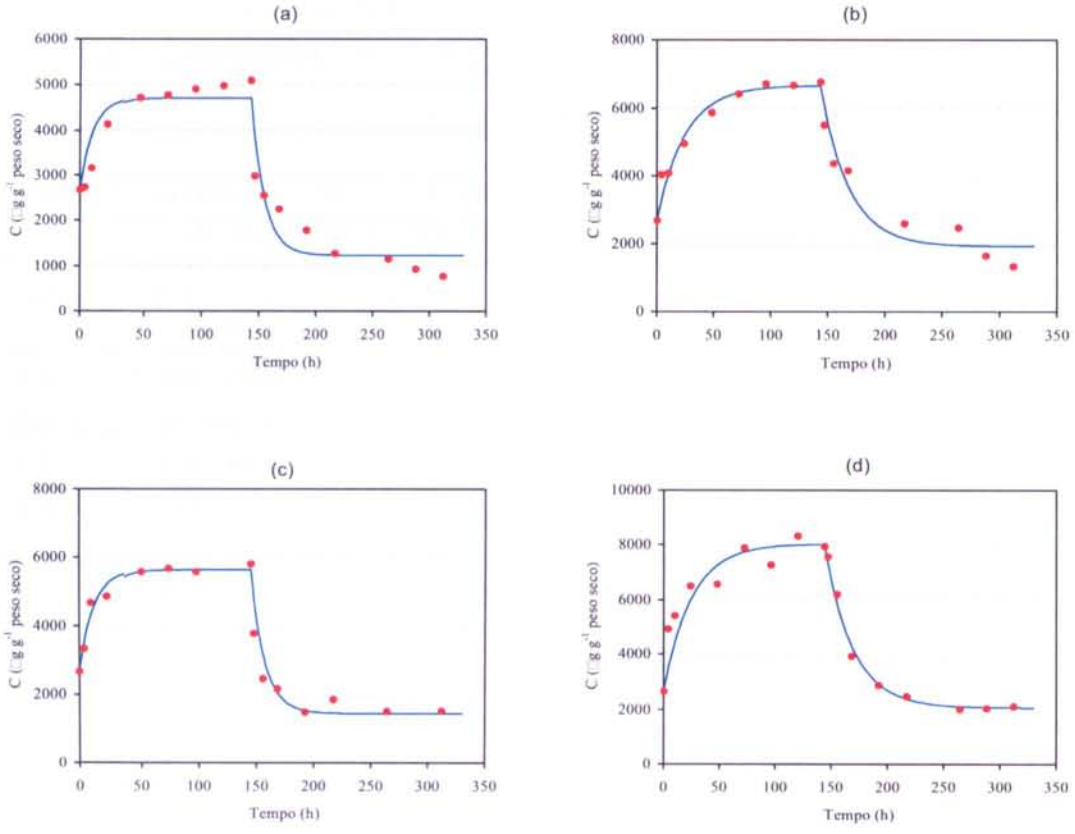


Figura 7.17 *Cinética de acumulação e libertação de zinco pela Fontinalis antipyretica: efeito da temperatura. (a) T = 12,2ºC (C_W = 1,60 mg l^{-1}), (b) T = 26,0ºC (C_W = 1,60 mg l^{-1}), (c) T = 12,4ºC (C_W = 2,0 mg l^{-1}), (d) T = 26,3ºC (C_W = 2,30 mg l^{-1}); (— modelo; • dados experimentais).*

No entanto, o efeito da temperatura foi globalmente positivo em termos da quantidade

máxima de Zn(II) acumulada no final do período de acumulação. Para C_W = 1,60 mg l^{-1} o valor de C_{me} passou de 4708 μg g^{-1} a 12,2°C para 6663 μg g^{-1} a 26,0°C; comportamento idêntico foi registado para C_W próximo de 2,0 – 2,3 mg l^{-1}, ao registarem-se valores de 5634 μg g^{-1} (12°C) e 8021 μg g^{-1} (26°C) (Tabela 7.18). Esta variação positiva da quantidade de metal acumulado com a temperatura é também provavelmente devido ao contributo adicional da acumulação intracelular.

Os resultados obtidos levam à proposta de dois tipos de explicações. Uma diminuição da temperatura induz um decréscimo da velocidade de adsorção, já que a redução da agitação iónica acarreta uma diminuição das probabilidades de choque entre os catiões metálicos e os locais de adsorção na superfície do musgo. Da observação da Figura 7.17, é razoável considerar que uma acumulação significativa do metal (eventualmente por permuta iónica à superfície do musgo) ocorreu durante as primeiras 24 horas. Neste período de tempo e para uma concentração de metal na água de 1,60 mg Zn(II) l^{-1} a quantidade de metal acumulado foi de 4948 μg g^{-1} (26°C) e 3149 μg g^{-1} (12°C); para C_W = 2,0 – 2,3 mg Zn(II) l^{-1} registaram-se valores de 6486 μg g^{-1} (26°C) e 4864 μg g^{-1} (12°C) (Tabelas A.36 a A.39). Pode pois concluir-se que à diminuição da temperatura de 26°C para 12°C correspondeu um decréscimo de 36% e 25% na quantidade de zinco retida no musgo por permuta catiónica (para os dois valores de C_W considerados), o que se traduziu globalmente numa diminuição do Zn(II) total acumulado. Contudo, este efeito é somente significativo para baixas concentrações (Beaugelin-Seiller *et al.*, 1995), e deverá ser tanto mais acentuado quanto menor C_W. Este estudo reflecte precisamente esse facto, pois o maior decréscimo da velocidade de adsorção (36%) verificou-se para a menor concentração de Zn(II) (1,60 mg Zn l^{-1}). Uma segunda explicação baseia-se no facto de o aumento de temperatura ser provavelmente responsável por alterações morfológicas na planta, nomeadamente em termos de espessura da camada limite de difusão e da permeabilidade da membrana das células, traduzindo-se num incremento significativo da acumulação intracelular de metal. O aumento da absorção (difusão no protoplasto e acumulação nos vacúolos das células) com a temperatura pode ser determinado graficamente a partir da Figura 7.17 (a-d), ou analiticamente recorrendo aos dados da Tabela 7.18. Considerando que a primeira etapa do mecanismo de acumulação teve uma duração de

aproximadamente 24 h, para C_W = 1,60 mg l^{-1}, 1559 e 1715 μg g^{-1} do Zn(II) total acumulado correspondem às quantidades acumuladas por absorção a 12 e 26ºC, respectivamente. Logo, o aumento de temperatura traduziu-se num ganho de 10% na quantidade de Zn(II) acumulada por difusão passiva e/ou acumulação activa no interior das células. Já para C_W = 2,0 – 2,3 mg l^{-1} esse ganho foi significativamente maior, cerca de 99%.

Recordando o comportamento da constante cinética de eliminação de Zn(II), k_2 diminuiu com o aumento da temperatura. Este comportamento está associado à maior acumulação de metal no interior das células do musgo a temperatura elevada, o que torna mais lenta a sua eliminação.

Nesta experiência registaram-se valores de C_{me} menores que os observados na Exp.1, para condições quase similares, possivelmente devido à elevada concentração inicial de metal nos musgos usados (cerca de 10 vezes maior que na Exp.1).

Tal como havia sido observado na Exp.1, a constante cinética de eliminação do Zn(II) para concentrações na água no intervalo 1,0 – 3,0 mg l^{-1}, manteve-se praticamente constante.

A concentração residual de metal no musgo, C_{mr}, é bastante mais elevada que a obtida na Exp.1. A C_W = 2,30 mg l^{-1} corresponde um valor residual de Zn(II) no musgo de 2072 μg g^{-1}, superior a 1410 μg g^{-1}, valor registado na Exp.1 para C_W = 2,42 mg l^{-1} (Tabela 7.2). A elevada concentração inicial de Zn(II) nos musgos usados nesta experiência (2661,3 μg g^{-1}, contra os 262,5 μg g^{-1} da Exp.1), que não é dessorvida facilmente, é provavelmente responsável por esta diferença.

Os factores de bioconcentração e de eliminação biológica de Zn(II) são apresentados na Tabela 7.19.

Os valores de BCF apresentaram um acréscimo significativo com o aumento da temperatura, o que demonstra a importância do metabolismo celular na acumulação de iões de metais pesados por biomassa viva. Um aumento da temperatura de 12 para 26ºC resultou num aumento de BCF de 59 e 96% para uma concentração de Zn(II) na água de 2,0 – 2,3 e 1,6 mg

l^{-1}, respectivamente.

Tabela 7.19 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Zn(II) pela F. antipyretica – Exp. 8.

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	T ± LC 95% (°C)	BCF	BEF
1,60±0,08	12,2 ± 0,1	1277	0,74
1,60±0,05	26,0 ± 0,2	2500	0,71
2,0±0,1	12,4 ± 0,1	1471	0,74
2,30±0,09	26,3 ± 0,3	2333	0,74

Os resultados de BCF para T = 26°C vêm de encontro à tendência observada na Exp.1 (Tabela 7.6), ao variarem inversamente com a concentração de metal em solução.

Contudo, a utilização das briófitas aquáticas é ideal a temperaturas baixas. A *Fontinalis* tem um crescimento máximo no intervalo 10 – 15°C (Glime, 1982), e pode sobreviver até -20°C, tendo como valor mais elevado de resistência ao calor 28°C (Glime e Keen, 1984). Assim, a sua utilização na remoção de metais pesados deve ter em consideração estes aspectos.

Os resultados obtidos neste trabalho são consentâneos com os de Pickering e Puia (1969). Estes registaram um aumento da acumulação de Zn^{2+} para temperaturas crescentes na gama 2 – 22°C, sugerindo que a acumulação de Zn^{2+} pelo musgo *Fontinalis antipyretica* foi devida a um mecanismo dependente da temperatura responsável pela acumulação intracelular de metal.

A eliminação de Zn(II) pela planta quando exposta a água isenta de metal (período de descontaminação) mostrou-se elevada como comprova o valor médio de 0,74 para BEF (Tabela 7.19). Não foi possível estabelecer qualquer relação entre a eliminação de metal e a temperatura, pelo que a fracção de metal eliminada deve corresponder essencialmente ao metal ligado às paredes das células.

De modo a complementar a informação sobre a influência da temperatura na acumulação de metais pesados apresentam-se a seguir resultados de outros trabalhos.

Beaugeli-Seiller *et al.* (1995), ao estudarem o efeito de vários factores na acumulação de ^{60}Co por musgos de água doce, constataram não ser a adsorção o único mecanismo responsável

pela sua acumulação. Tal como verificado em algas (Nucho e Baudin, 1989), os autores consideraram imprescindível prever a possibilidade de absorção de radionucleídeos pelos musgos, caracterizando o fenómeno como lento e quantitativamente menos significativo que a adsorção. No seu estudo experimental com briófitas da espécie *Platyhypnidium riparioides* obtiveram maiores valores do factor de concentração (CF) para temperaturas elevadas (20 e 30ºC) comparativamente com os obtidos para temperaturas baixas (0 e 10ºC), para os primeiros dois dias de acumulação. A partir deste período, as curvas emaranharam-se sem qualquer relação lógica com a temperatura. No final do período de acumulação (7 dias) verificou-se que o factor de concentração a 10ºC foi superior aos correspondentes às outras três temperaturas. Dado que as espécies *Fontinalis* e *Platyhypnidium* apresentam morfologias um pouco diferentes, traduzindo-se numa acumulação de metal com características distintas (Beaugeli-Seiller *et al.*, 1995), a influência da temperatura acima descrita não deve ser assumida como válida para a espécie *Fontinalis*. Contudo, evidencia-se uma vez mais a influência do metabolismo, em resultado da variação da temperatura, na acumulação de metais pelos musgos aquáticos.

No entanto, cada espécie reage de forma distinta face a determinado factor físico-químico do meio. Para o musgo aquático *Rhynchostegium riparioides* imerso em água a diferentes temperaturas, 7 a 29ºC, não foi observado qualquer efeito significativo em termos dos níveis de Cu(II) acumulado (Claveri e Mouvet, 1995).

Johansson (1995) realizou um estudo de detecção de contaminação metálica (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) ao longo de um pequeno rio fortemente poluído, a noroeste de Estocolmo, na Suécia. Para o efeito foram utilizados musgos aquáticos da espécie *Fontinalis antipyretica*, nativos e transplantados, recolhidos em três períodos distintos. Durante o terceiro período de exposição, a acumulação de metal foi drasticamente reduzida para metade da do período precedente, o que, de acordo com o autor, foi devido às condições de temperatura e luminosidade menos favoráveis. Bengtsson e Lithner (1981), num trabalho em que usaram o musgo aquático *Fontinalis* como indicador da poluição por metais pesados, mostraram que a acumulação de zinco aumentou com o aumento da temperatura.

A influência da temperatura é igualmente marcante na bioacumulação de contaminantes orgânicos por zooplancton. Nawaz e Kirk (1996) expuseram a *Daphnia pulex* a um

contaminante orgânico derivado do pesticida DDT durante 24 h. Um aumento da temperatura de 5 para 25ºC levou a um aumento de 314% do factor de bioconcentração (razão entre a concentração de contaminante no organismo e a concentração de contaminante na água).

7.5 Cinética de acumulação/eliminação: efeito da intensidade luminosa

Para diversos tipos de plantas aquáticas a acumulação de metais tem-se revelado um processo dependente da luz e/ou energia. Algas marinhas expostas durante 9 dias a uma concentração de 100 μM Cd^{2+}, na escuridão, acumularam 125 μg Cd^{2+} g^{-1} (peso seco), o que foi 50% inferior à acumulação total (340 μg Cd^{2+} g^{-1}) nas algas submetidas a ciclos de luz-escuro (Hu *et al.*, 1996).

Pickering e Puia (1969) usando *Fontinalis antipyretica* registaram um efeito positivo da luz sobre a acumulação de Zn(II).

Neste estudo pretendeu-se avaliar a influência da intensidade luminosa sobre a acumulação de Zn(II) pelo musgo, tentando traduzir esse efeito através dos valores dos parâmetros do modelo de transferência de massa de primeira ordem.

7.5.1 Parâmetros cinéticos e de equilíbrio

O efeito da intensidade luminosa sobre a acumulação/eliminação de zinco pelo musgo foi estudado para três concentrações de metal na água, no intervalo 1 – 5 mg l^{-1}. Na Tabela A.40 e na Figura 7..18 encontram-se os dados experimentais da concentração de Zn(II) na água e a representação da respectiva evolução no decurso das fases de acumulação e de eliminação, respectivamente.

Foi avaliada a cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) a uma intensidade luminosa de 2714 Lux para as concentrações de 1,41, 3,9 e 4,75 mg Zn(II) l^{-1}, apresentando-se os respectivos resultados nas Tabelas A.41 – A.43. O modelo cinético foi ajustado aos dados experimentais como anteriormente, resultando as constantes cinéticas e as concentrações de equilíbrio apresentadas na Tabela 7.20. Os valores do parâmetro estatístico t_{exp} indicam que, para o nível de confiança de 95%, os parâmetros do modelo são estatisticamente significativos para as três concentrações de metal estudadas.

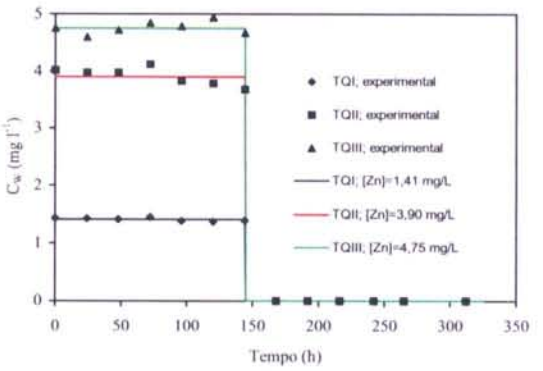


Figura 7.18 Evolução da concentração de Zn(II) durante a experiência 9.

Os dados experimentais e curvas previstas pelo modelo encontram-se representados na Figura 7.19, observando-se uma boa correlação entre ambos, o que, aliás, é confirmado pelos elevados valores de R^2 (0,84 – 0,93), sobretudo se atendermos a que se usa um tipo de material que por vezes apresenta problemas de homogeneidade.

Tabela 7.20 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Zn(II) pela F. antipyretica (intensidade luminosa de 2714 Lux) – Exp. 9.

$C_W \pm$ LC 95% ($mg\ l^{-1}$)	$k_1 \pm$ LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	$k_2 \pm$ LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	$C_{mr} \pm$ LC 95% ($\mu g\ g^{-1}$)	t_{exp}
1,41 ± 0,02	141 ± 27	12,0	0,04 ± 0,02	4,7	1328 ± 525	6,2
3,9 ± 0,1	160 ± 22	17,6	0,08 ± 0,04	5,1	1858 ± 652	6,7
4,75 ± 0,08	166 ± 17	22,9	0,08 ± 0,05	3,8	2651 ± 990	6,3

R^2	C_{me} ($\mu g\ g^{-1}$)	C_{mr} / C_{mu}
0,84	5056	0,26
0,93	8562	0,22
0,93	10290	0,26

t (α=0,05; df=8) = 2,306

Para avaliar em que sentido e extensão a intensidade luminosa pode influenciar a cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) pela planta compararam-se os resultados desta experiência

com os da experiência 10 (Tabela 7.21), em que a época de colheita dos musgos é coincidente (início do Outono), além de exibirem uma concentração natural de metal próxima (417,4 e 394,8 μg Zn g^{-1}, respectivamente).

Contrariamente ao verificado para a temperatura (Tabela 7.18), o aumento da intensidade luminosa traduziu-se numa menor acumulação de metal. Para idêntica concentração de Zn(II) na água (3,9 e 4,0 mg l^{-1}) a quantidade de metal acumulado no fim do período de contaminação foi de 8325,2 μg Zn(II) g^{-1} para uma intensidade luminosa de 2714 Lux (Tabela A.42) contra os 11891,5 μg Zn(II) g^{-1} acumulados a 1723 Lux na Exp.10 (Tabela A.48). Comportamento idêntico pode ser observado comparando as quantidades acumuladas para C_W = 1,41 mg l^{-1} (esta experiência; 5127 μg Zn(II) g^{-1}) e C_W = 1,20 mg l^{-1} (Exp.10; 7216 μg Zn(II) g^{-1}).

A constante cinética de acumulação, k_1, apresentou tendências opostas para diferentes concentrações de Zn(II), não sendo possível estabelecer qualquer relação com a intensidade luminosa. Relativamente à constante de eliminação de metal, k_2, praticamente duplicou com o aumento da intensidade luminosa para C_W próximo de 3,9 mg l^{-1}, não sendo visível qualquer influência para concentrações de metal baixas (cerca 1 mg l^{-1}).

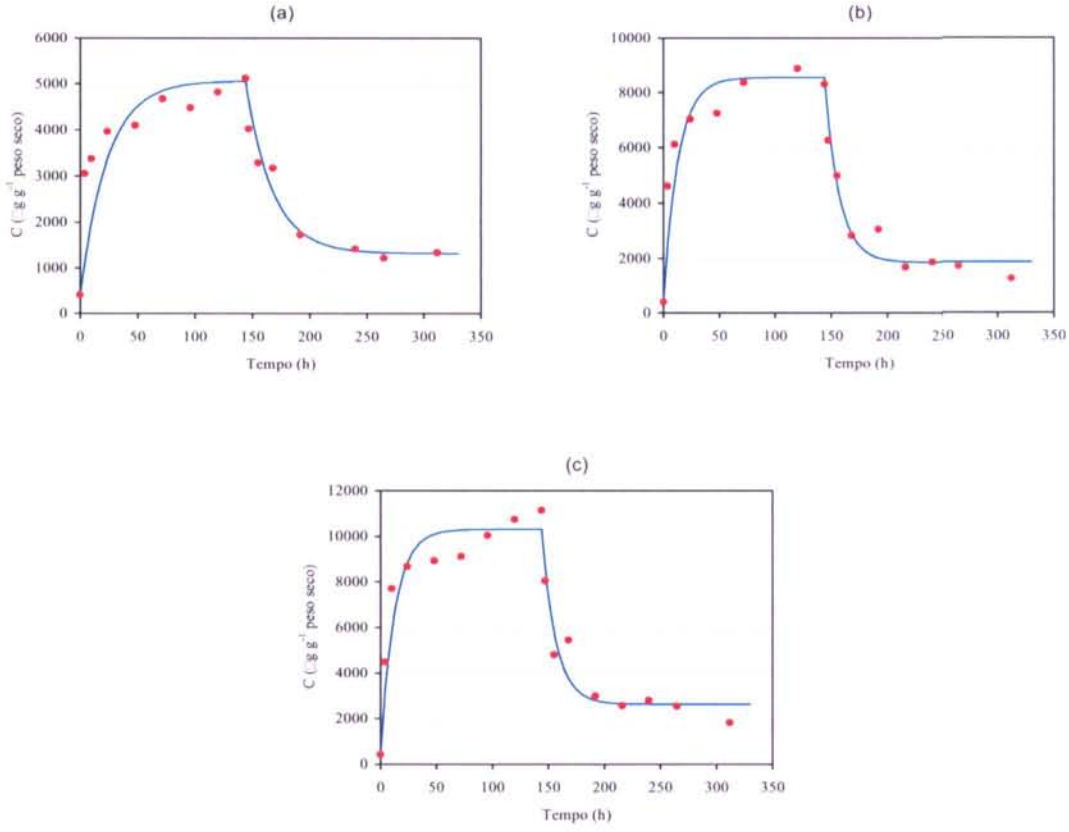


Figura 7.19 *Cinética de acumulação e libertação de zinco pela Fontinalis antipyretica: intensidade luminosa = 2714 Lux. (a) C_W = 1,41 mg l^{-1}, (b) C_W = 3,90 mg l^{-1}, (c) C_W = 4,75 mg l^{-1}; (— modelo; • dados experimentais).*

Tabela 7.21 *Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Zn(II) pela F. antipyretica (intensidade luminosa de 1723 Lux) – Exp. 10.*

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	$k_1 \pm$ LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	$k_2 \pm$ LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	$C_{mr} \pm$ LC 95% (µg g^{-1})	t_{exp}
1,20 ± 0,04	212 ± 55	9,4	0,04 ± 0,01	8,0	3659 ± 490	17,2
2,4 ± 0,1	175 ± 48	8,7	0,04 ± 0,01	7,5	4136 ± 943	10,1
3,3 ± 0,2	169 ± 54	7,4	0,05 ± 0,02	6,6	4634 ± 995	11,0
4,0 ± 0,2	125 ± 48	6,2	0,05 ± 0,02	5,4	4889 ± 868	13,3

R^2	C_{me} (µg g^{-1})	C_{mr} / C_{mu}
0,97	6999	0,52
0,94	10199	0,41
0,94	11481	0,40
0,94	11388	0,43

t (α=0,05; df=8) = 2,306

Para uma concentração baixa de Zn(II) (1,20 - 1,41 mg l^{-1}), um período de 54 – 59 h é suficiente para o musgo acumular 90% do valor de equilíbrio, independentemente da intensidade luminosa. A situação altera-se drasticamente para valores de C_W próximos de 3,9 mg l^{-1}, ao serem requeridos tempos de 51 e 30 h para musgos expostos a intensidade luminosa de 1723 e 2714 Lux, respectivamente. Para concentrações de metal desta ordem, a intensidade luminosa favorece a velocidade de acumulação.

O valor residual de metal no musgo após descontaminação, C_{mr}, mostra uma relação directa com a quantidade máxima acumulada no período de contaminação, como aconteceu relativamente à avaliação do efeito de outros factores.

Da Figura 7.19(b) conclui-se que, ao fim de 24 h, o Zn(II) acumulado no musgo, para uma intensidade luminosa de 2714 Lux, corresponde sensivelmente a 7400 µg g^{-1} (C_W = 3,90 mg l^{-1}). Obteve-se um valor da mesma ordem de grandeza quando o musgo foi sujeito a uma intensidade luminosa de 1723 Lux (Figura 7.20 d; C_W = 4,0 mg l^{-1}). Situação semelhante ocorreu para C_W na gama 1,20 – 1,40 mg l^{-1}. Pode pois afirmar-se que a diferença de

acumulação no final do período de exposição, para os dois valores de intensidade luminosa considerados, foi provavelmente devida à difusão do zinco no protoplasto (incluindo células dos organelos) e à acumulação activa nos vacúolos das células, sendo significativamente mais elevada a 1723 Lux. Por exemplo, a C_W = 3,9 / 4,0 mg l^{-1}, a quantidade acumulada por absorção foi de, aproximadamente, 4388 e 2262 µg g^{-1}, respectivamente, para intensidades luminosas de 1723 e 2714 Lux.

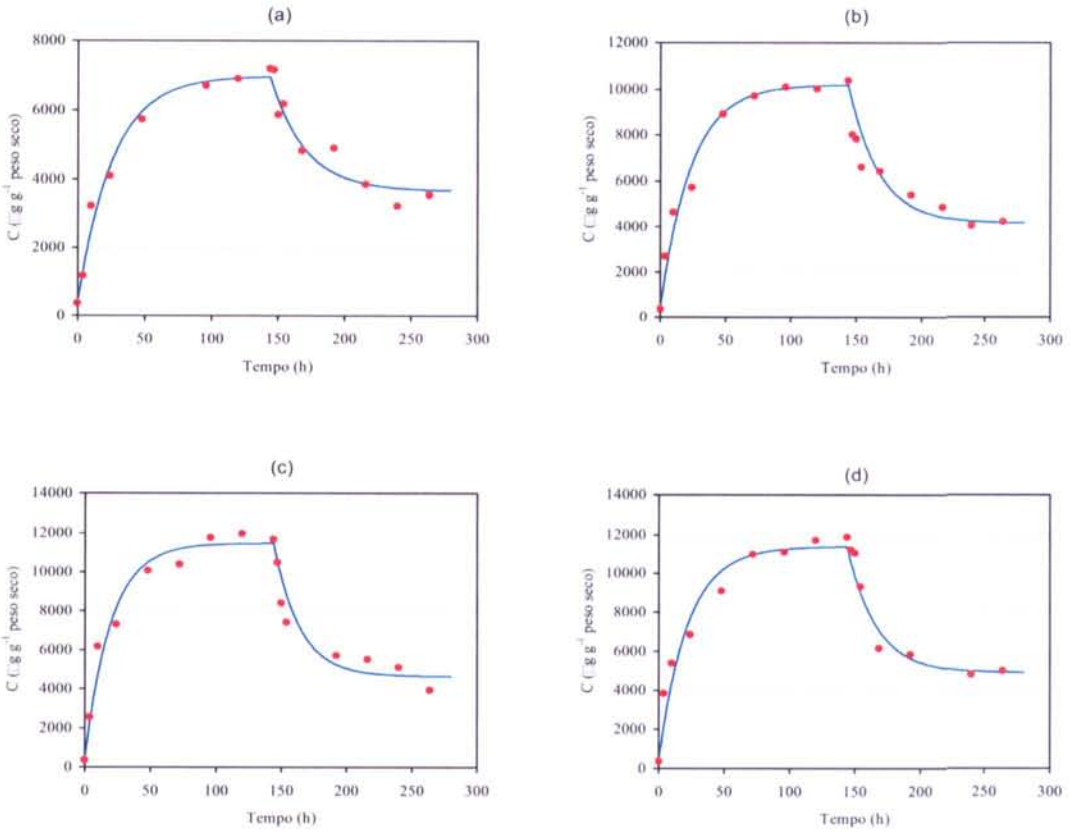


Figura 7.20 *Cinética de acumulação e libertação de zinco pela Fontinalis antipyretica: efeito do estado fisiológico da biomassa (época de colheita - Outubro). (a) C_W = 1,20 mg l^{-1}, (b) C_W = 2,4 mg l^{-1}, (c) C_W = 3,3 mg l^{-1}, (d) C_W = 4,0 mg l^{-1}; intensidade luminosa =1723 Lux; (— modelo; • dados experimentais).*

Tendo por base as conclusões anteriores, pode agora explicar-se o comportamento da constante cinética de eliminação do Zn(II) face à intensidade luminosa. Os elevados valores da constante (maior velocidade de eliminação do metal) para intensidade luminosa elevada

(2714 Lux) são possivelmente consequência da baixa quantidade de metal acumulada no interior das células, o que facilita a sua eliminação pela planta.

O estudo de Beaugeli-Seiller *et al.* (1995) já referido na secção 7.4 (efeito da temperatura na acumulação de metais) aponta no sentido duma influência positiva do metabolismo na acumulação de metais. Contudo, o factor de concentração mostrou um comportamento errático com cruzamento das curvas correspondentes às duas situações de luminosidade estudadas, não tendo sido observadas diferenças apreciáveis. Nesse trabalho foi testado um grupo de musgos expostos em alternância a 12 h de luz + 12 h no escuro e outro submetido a escuridão total. A espécie de musgo (*Platyhypnidium riparioides*) também possui características algo distintas da usada neste estudo, como já referenciado, o que pode justificar comportamentos distintos face a alguns factores. Wehr *et al.* (1987) constataram para diferentes populações de musgos, no mesmo meio, propriedades de acumulação muito diferentes, possivelmente devido a diferenças na composição química das plantas.

Pickering e Puia (1969), mostraram que a luz teve um efeito positivo na acumulação de zinco pelo musgo *Fontinalis antipyretica*. Enquanto que nas primeiras duas horas a velocidade de acumulação não foi afectada pela intensidade luminosa (460 $\mu g\ g^{-1}$), ocorreram diferenças significativas após um período de 48 h (750 e 500 $\mu g\ g^{-1}$, com luz e no escuro, respectivamente). Johansson (1995), ao usar musgos aquáticos *Fontinalis antipyretica* na detecção de poluentes metálicos num rio, constatou um acréscimo do metal acumulado no período associado a condições mais favoráveis de luminosidade.

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram comportamento similar ao de Pickering e Puia (1969), reflectindo a importância do metabolismo na acumulação de Zn(II) pela planta. Contudo, o decréscimo de metal acumulado quando se expôs a planta a uma intensidade de 2714 Lux, é indicativo de que se trata de uma intensidade luminosa demasiado elevada para o tipo de planta, afectando negativamente o seu metabolismo.

Kallio e Valanne (1975) registaram alterações anormais na ultraestrutura dos cloroplastos de musgos expostos continuamente à luz, bem como uma redução da velocidade de fotossíntese. Posteriormente, estudos efectuados na Noruega com musgos *Dicranum elongatum* apontaram no mesmo sentido, salientando que a incidência contínua de luz sobre musgos das regiões do

Árctico a meio do Verão pode ser prejudicial (Richardson, 1981).

Factores de bioconcentração e de eliminação biológica de Zn(II) são apresentados nas Tabelas 7.22 e 7.23.

Como era previsível, o factor de bioconcentração a uma dada intensidade luminosa evidenciou uma relação inversa com a concentração de zinco na água. Para valores de C_W no intervalo 1,41 – 4,75 mg Zn(II) l^{-1}, BCF variou de 3299 a 2053 (2714 Lux; Tabela 7.22) e no intervalo 1,20 – 4,0 mg Zn(II) l^{-1}, BCF variou de 5503 a 2762 (1723 Lux; Tabela 7.23).

Para os dois valores de intensidade luminosa testados, os valores de BCF foram superiores para a menor luminosidade (1723 Lux).

Tabela 7.22 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Zn(II) pela F. antipyretica (intensidade luminosa =2714 Lux) – Exp. 9.

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	BCF	BEF
1,41 ± 0,02	3299	0,74
3,9 ± 0,1	2088	0,78
4,75 ± 0,08	2053	0,74

Tabela 7.23 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Zn(II) pela F. antipyretica (intensidade luminosa =1723 Lux) – Exp. 10.

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	BCF	BEF
1,20 ± 0,04	5503	0,48
2,4 ± 0,1	4136	0,59
3,3 ± 0,2	3349	0,60
4,0 ± 0,2	2762	0,57

Os valores de BEF indicam uma eliminação considerável do zinco acumulado, que permaneceu praticamente constante (0,74 – 0,78) a uma intensidade de 2714 Lux. Este facto deve-se possivelmente à fraca electronegatividade do Zn(II). A uma intensidade luminosa de

1723 Lux, o factor de eliminação biológica registou valores inferiores, 0,48 – 0,60 (Tabela 7.23). Uma possível explicação assenta numa maior quantidade de metal acumulado mais internamente, no protoplasto e nos vacúolos das células.

Como conclusão pode afirmar-se que a intensidade luminosa influencia a quantidade total de Zn(II) acumulado pelos musgos, dado que um dos processos de acumulação, a acumulação intracelular, depende do metabolismo. Contudo, neste estudo, um dos valores de intensidade luminosa utilizado revelou-se prejudicial ao metabolismo, por ser exageradamente elevado. Uma melhor compreensão do efeito deste factor poderá ser conseguida mediante a escolha de valores de intensidade de iluminação mais adequados a este tipo de planta aquática.

7.6 Cinética de acumulação/eliminação: efeito do estado fisiológico da biomassa (época de colheita)

Observações efectuadas no local de colheita dos musgos mostraram um forte aumento da quantidade de biomassa disponível e uma visivelmente maior vitalidade durante os meses de Outono. Pelo contrário, nos meses de Verão foi apenas possível a colheita de alguns rebentos verdes e as plantas encontravam-se muito afastadas. É esta diferença de vitalidade, a que corresponde certamente uma biomassa metabolicamente diferente e em que a quantidade e o tipo de grupos aniónicos na superfície das paredes das células pode variar, que se pretende conhecer em que medida condiciona ou não a cinética de acumulação/eliminação de zinco pela planta.

7.6.1 Parâmetros cinéticos e de equilíbrio

A experiência 10, em que se utilizaram musgos colhidos no mês de Outubro, foi realizada com quatro concentrações de Zn(II) na água na gama 1,20 – 4,0 mg l^{-1} (Tabela A.44). Os valores de C_W permaneceram aproximadamente constantes ao longo de todo o período experimental como mostra a Figura 7.21.

Por uma questão de simplificação da linguagem os musgos colhidos no Outono e no Inverno passam a ser designados por MO e MI, respectivamente.

Como termo de comparação foram usados os resultados da Exp.1, em que o musgo foi colhido em Fevereiro e com uma concentração natural de Zn(II) (C_{mo}) de 262,5 μg g^{-1} peso seco. Ambas as experiências decorreram no laboratório em idênticas condições de qualidade da água usada (Tabela 6.2), temperatura, luminosidade e pH. Os musgos usados nestas duas experiências encontravam-se em estados fisiológicos diferentes: no Outono os musgos encontravam-se perfeitamente imersos em águas com velocidade moderada, em oposição ao caudal do rio e velocidade da corrente excessivamente elevados no Inverno; o maior período de luz e as temperaturas amenas no Outono, são também um importante contributo para um

material com um metabolismo mais activo e uma velocidade de crescimento maior.

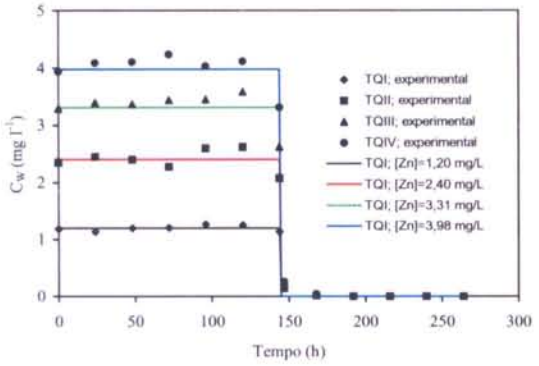


Figura 7.21 Evolução da concentração de Zn(II) durante a experiência 10.

Os dados experimentais do estudo da cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) pelo musgo (Tabela A.45 – A.48) foram satisfatoriamente descritos pelo modelo de transferência de massa de primeira ordem, como atestam os coeficientes de correlação na gama 0,94 – 0,97 (Tabela 7.21). As constantes cinéticas e as concentrações de equilíbrio resultantes encontram-se na Tabela 7.21 (secção 7.5), bem como o parâmetro estatístico t_{exp} cujos valores indicam que os parâmetros do modelo (k_1, k_2, C_{mr}) são estatisticamente significativos para os valores de C_W usados.

A Figura 7.20 (secção 7.5) mostra as curvas previstas pelo modelo cinético para as fases de acumulação e de eliminação de Zn(II) pelo musgo e os resultados experimentais, para C_W entre 1,20 e 4,0 mg l^{-1}.

A constante cinética de acumulação de Zn(II) segue uma tendência decrescente com o aumento de C_W, o que vem reforçar os resultados das outras experiências. Para um intervalo de concentrações de Zn(II) na água idêntico (1 – 4 mg l^{-1}) os musgos MO exibiram constantes cinéticas de acumulação duas vezes superiores às dos musgos MI, registando igualmente constantes cinéticas de eliminação bastante superiores (Tabela 7.21 e Tabela 7.2). Este comportamento dos musgos MO é característico de um aumento do número de grupos aniónicos na parede das células do musgo.

Como já referido na secção 7.2 o ramo inicial da curva de acumulação corresponde a acumulação de metal exclusivamente na parede das células. Para C_W = 2,42 mg l^{-1} MI acumulou, nas primeiras 24 h, uma concentração de Zn(II) próxima de 4000 μg g^{-1} (Figura 7.2b). Já o musgo MO, para C_W idêntico e igual período de tempo, acumulou uma quantidade de Zn(II) de aproximadamente 6800 μg g^{-1} (Figura 7.20b), o que representou um aumento de 70% no zinco acumulado. Análise semelhante para a concentração de metal na água de 3,76 mg l^{-1} (MI) e 3,98 mg l^{-1} (MO) permitiu constatar no musgo MO um aumento do metal acumulado na fase inicial em cerca de 52%. Este acréscimo de metal no musgo corresponde a um aumento significativo do número de sítios (grupos funcionais) de ligação no musgo MO. A maior quantidade de Zn(II) acumulada à superfície do musgo MO pode pois explicar os elevados valores da velocidade de eliminação, 0,04 – 0,05 h^{-1}.

A quantidade máxima de zinco acumulada pelos musgos registou diferenças visíveis para concentrações de metal na água baixas, sendo favorável ao musgo MO. A partir de 3,3 mg Zn(II) l^{-1} a quantidade acumulada foi sensivelmente igual em ambos os musgos, 11400 – 11500 μg Zn(II) g^{-1}, representando provavelmente o valor de saturação da planta (Tabela 7.21 e Tabela 7.2).

Os factores de bioconcentração (BCF) para o musgo colhido no Outono evidenciaram uma vez mais uma relação inversa com a concentração de metal na água, registando valores entre 5503 e 2762 para C_W no intervalo 1,20 a 4,0 mg Zn(II) l^{-1} (Tabela 7.23). Na sequência do referido relativamente à concentração de metal retido pelo musgo no fim da fase de acumulação, os valores de BCF para o musgo MO foram maiores para o do musgo MI até uma concentração de zinco na água de 3,3 mg l^{-1}, a partir da qual a planta atingiu o nível de saturação (Tabela 7.6 e Tabela 7.23).

A eliminação biológica de Zn(II) (BEF) no musgo colhido no Outono (MO) apresentou valores na gama 0,48 – 0,60 (Tabela 7.23), bastante inferiores aos registados para o musgo MI, 0,75 – 0,88 (Tabela 7.6). Também a tendência decrescente de BEF para valores crescentes de C_W não se confirmou, embora a quantidade residual de metal em MO tenha aumentando para valores crescentes de C_{mu}. Os valores de C_{mr} para o musgo MO foram

anormalmente elevados para o tipo de catião metálico, 3659 – 4889 μg g^{-1}, não se tendo registado em qualquer das experiências anteriormente efectuadas valores residuais desta ordem de grandeza. Os possíveis grupos aniónicos na parede das células (hidróxidos, aminas, amidas e carboxílicos) exibem afinidades diferentes relativamente ao Zn(II), pelo que a ocorrência de uma percentagem significativa de grupos carboxílicos implica o estabelecimento de ligações mais fortes (Nieboer e Richardson, 1980) e, consequentemente, uma maior retenção de zinco pela planta. Isto pode significar que as paredes das células dos musgos colhidos no Outono tinham uma elevada proporção de ácidos urónicos relativamente aos musgos colhidos no Inverno (Wells e Brown, 1987).

Estes resultados permitiram concluir que o estado fisiológico da planta, como reflexo da época de colheita, interferiu significativamente na cinética de acumulação/eliminação de zinco. A biomassa colhida no Outono exibiu constantes cinéticas de acumulação duas vezes superiores às da biomassa colhida no Inverno, o que correspondeu a metade do tempo para atingir o equilíbrio. A concentração de saturação do musgo aquático *Fontinalis antipyretica* pelo Zn(II) é próxima de 11500 μg g^{-1}, valor obtido a partir de concentrações de Zn(II) na água na ordem de 3 mg l^{-1}.

7.7 Cinética de acumulação/eliminação: efeito da natureza da biomassa (viva / morta)

Têm sido realizados diversos estudos sobre a acumulação de metais pesados por biomassa viva e morta.

Relembrando, os microrganismos podem remover metais em solução por diferentes mecanismos: acumulação / precipitação extracelular, sorção ou complexação na superfície das células e acumulação intracelular (Muraleedharan *et al.*, 1991). Há processos que (a) podem ser facilitados recorrendo a microrganismos viáveis, (b) podem ocorrer com microrganismos vivos ou mortos, (c) requerem actividade microbiana. Se bem que células vivas e mortas possuam capacidade para acumular metais, os mecanismos envolvidos apresentam diferenças, de acordo com o grau de dependência metabólica (Gadd, 1990). Assim, os bioprocessos de acumulação de metal enquadram-se numa de duas categorias: biossorção (passiva) por biomassa morta ou inactivada e bioacumulação por células vivas (Brady e Duncan, 1994; Krauter *et al.*, 1996; Kambe-Honjoh *et al.*, 1997; Aksu, 1998; Suh, 1998; Dönmez e Aksu, 1999; Dönmez e Aksu, 2001).

A acumulação de metais, como o Pb(II) e o U(II), tem sido referenciada como maior em briófitas aquáticas mortas (Boileau *et al.*, 1985; Richardson *et al.*, 1985). Idêntica tendência foi exibida por amostras fervidas do fungo *Penicillium digitatum*, ao melhorarem grandemente a acumulação de U(VII) (Galun *et al.*, 1982).

Em vários estudos de adsorção de metais pesados, tem sido utilizada com sucesso biomassa de algas mortas (Leusch *et al.*, 1995; Holan *et al.*, 1998), embora o recurso a algas vivas possa ser mais vantajoso devido à acumulação metabólica e ao crescimento contínuo.

Estudos de acumulação de zinco por *Fontinalis antipyretica* sugerem que os musgos mortos podem servir como acumuladores (Glime e Keen, 1984).

No caso da *Fontinalis antipyretica* usada neste trabalho, o crescimento da biomassa durante as experiências é desprezável, pelo que o efeito de regeneração da biomassa e consequente

aumento de locais para ligação é praticamente nulo.

7.7.1 Parâmetros cinéticos e de equilíbrio

As concentrações de cádmio (Figura 7.12 c e d) e de zinco (Figura 7.22) na água mostraram variações muito pequenas ao longo do período experimental; nas Tabelas A.25 e A.49 estão registados os dados experimentais correspondentes.

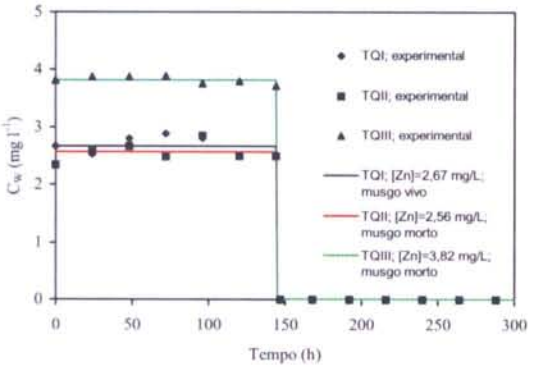


Figura 7.22 Evolução da concentração de Zn(II) durante a experiência 11.

O modelo de transferência de massa de primeira ordem foi ajustado aos dados experimentais correspondentes à cinética de acumulação/eliminação do Cd(II) (Tabelas A.26 a A.27) e do Zn(II) (Tabelas A.50 a A.52), constando as respectivas constantes cinéticas, concentrações de equilíbrio e parâmetros estatísticos da Tabela 7.24 (Cd) e Tabela 7.25 (Zn). Os valores de t_{exp} permitem concluir que os parâmetros do modelo para o Cd(II) e o Zn(II) foram estatisticamente significativos em todos os ensaios.

Os resultados foram satisfatoriamente descritos pelo modelo usado, como atestam os coeficientes de correlação de 0,96 para o Cd(II) e no intervalo 0,93 – 0,97 para o Zn(II); a respectiva representação gráfica é apresentada na Figura 7.23 e Figura 7.24 para o Cd(II) e Zn(II), respectivamente.

Tabela 7.24 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Cd(II) pela F. antipyretica – Exp. 6.

$C_W \pm$ LC 95% ($mg\ l^{-1}$)	$k_1 \pm$ LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	$k_2 \pm$ LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	$C_{mr} \pm$ LC 95% ($\mu g\ g^{-1}$)	t_{exp}
1,7 ± 0,1 [a]	125 ± 12	24,3	0,12 ± 0,01	22,9	107 ± 88	2,8
1,31 ± 0,06 [b]	184 ± 15	29,2	0,15 ± 0,01	27,3	186 ± 97	4,4

R^2	C_{me} ($\mu g\ g^{-1}$)	C_{mr} / C_{mu}
0,96	1683	0,06
0,96	1586	0,12

a - musgo vivo; b - musgo morto
t (α=0,05; df=8) = 2,306

Tabela 7.25 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Zn(II) pela F. antipyretica – Exp. 11.

$C_W \pm$ LC 95% ($mg\ l^{-1}$)	$k_1 \pm$ LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	$k_2 \pm$ LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	$C_{mr} \pm$ LC 95% ($\mu g\ g^{-1}$)	t_{exp}
2,7 ± 0, 1 [a]	62 ± 8	17,5	0,044± 0,02	4,9	928 ± 371	5,9
2,6 ± 0, 1 [b]	107 ± 8	30,5	0,04 ± 0,02	6,8	1873 ± 417	10,6
3,82 ± 0, 05 [b]	109 ± 14	18,4	0,05 ± 0,02	8,1	2063 ± 455	10,7

R^2	C_{me} ($\mu g\ g^{-1}$)	C_{mr} / C_{mu}
0,93	4000	0,23
0,97	6641	0,28
0,94	8534	0,24

a) musgo vivo; b) musgo morto
t (α=0,05; df=8) = 2,306

Para ambos os metais, a constante cinética de acumulação registou um aumento significativo quando usada biomassa de musgos previamente mortos, de 125 para 184 h^{-1} (Cd) e de 62 para 107 h^{-1} (Zn), o que veio a traduzir-se num incremento considerável da quantidade total de metal acumulado pelo musgo no fim da fase de acumulação. Para o Zn(II) esse aumento foi de 66% em massa; no caso do Cd(II), como as concentrações de metal na água foram

ligeiramente diferentes, esse acréscimo não é quantificável a partir de C_{me}. Pode afirmar-se que o potencial da membrana é a força dominante do gradiente de difusão que conduz os catiões metálicos para o interior da célula.

Estes resultados permitiram tirar duas conclusões: (1) a camada externa do protoplasto representa uma barreira para a adsorção dos catiões de Cd(II) e Zn(II), pois quando removida por morte da planta, a capacidade de adsorção do processo foi consideravelmente aumentada; (2) na planta viva a membrana quando intacta actua como uma barreira quer para o Zn(II) quer para o Cd(II), embora permitindo velocidades de difusão diferenciadas (Chettri *et al.*, 1997).

Pickering e Puia (1969), ao estudarem os mecanismos de acumulação de Zn^{2+} pela *Fontinalis antipyretica*, já haviam registado idêntico comportamento para plantas vivas e mortas.

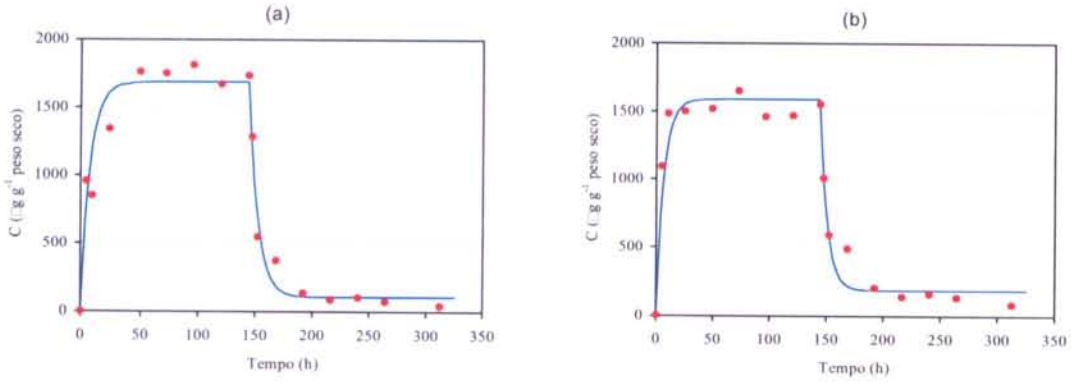


Figura 7.23 *Cinética de acumulação e libertação de cádmio pela Fontinalis antipyretica: efeito da natureza da biomassa. (a) Musgo vivo, C_W = 1,7 mg l^{-1}; (b) Musgo morto, C_W = 1,31 mg l^{-1}; pH = 5,8 (— modelo; • dados experimentais).*

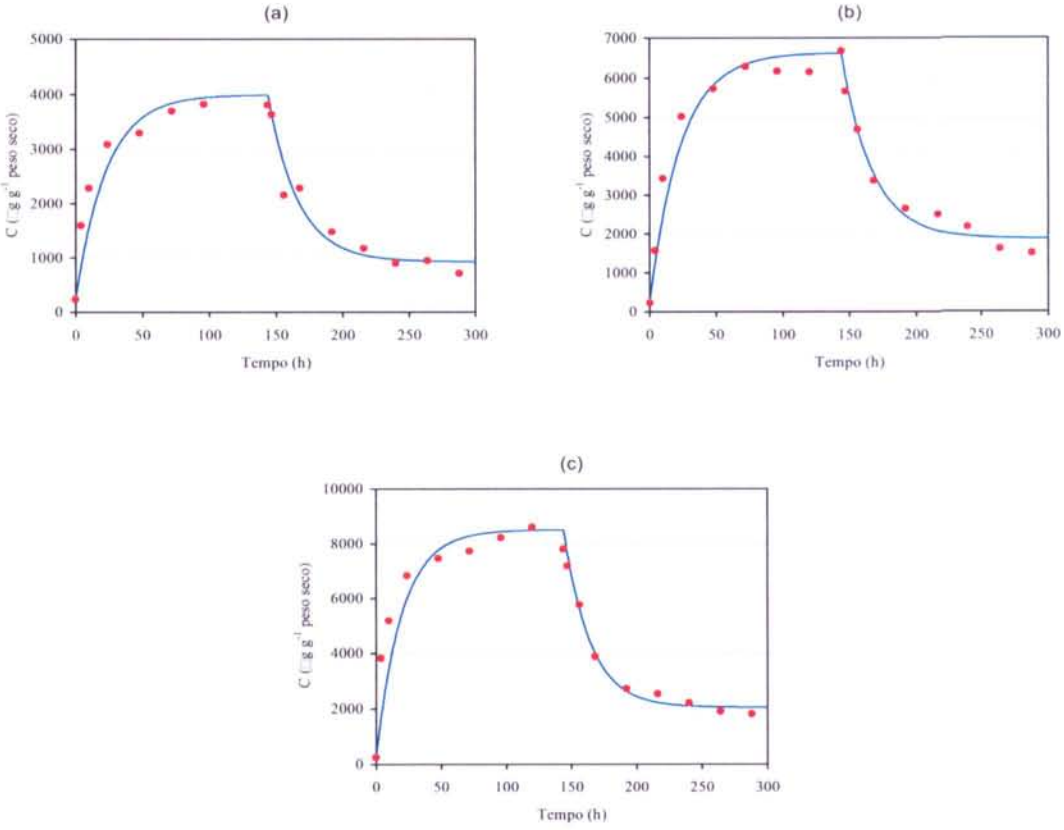


Figura 7.24 *Cinética de acumulação e libertação de zinco pela Fontinalis antipyretica: efeito da natureza da biomassa. (a) Musgo vivo, C_W = 2,7 mg l^{-1}; (b) Musgo morto, C_W = 2,6 mg l^{-1}; (c) Musgo morto, C_W = 3,82 mg l^{-1}; pH = 7,2 (— modelo; • dados experimentais).*

Os resultados deste estudo permitem concluir que, ao inactivar a biomassa de musgo ficam expostos, novos locais de permuta, o que de acordo com Brown e Buck (1978) é uma consequência da degeneração do plasmalema. Desta forma, é superado o número de locais disponíveis no musgo vivo (mesmo assumindo acumulação intracelular), já que o crescimento insignificante durante o decurso da experiência não permite haver uma regeneração de grupos, como apontado por Sternberg e Dorn (2002).

A velocidade de eliminação de Cd(II) pelo musgo aumentou ligeiramente para a biomassa morta, de 0,12 para 0,15 h^{-1} (Tabela 7.24). Como consequência, para alcançar 90% do valor de C_{mu}, a utilização de musgos mortos em vez de musgos vivos representa uma redução de

21% no tempo de contacto necessário (19 para 15 h). O valor de k_2 para o Zn(II) permaneceu praticamente inalterado, 0,04 – 0,05 h^{-1} para C_W = 2,6 – 2,7 mg l^{-1} (Tabela 7.25). Sabendo que ocorre acumulação intracelular de Cd(II), a não existência de membrana na planta morta facilita a sua eliminação, traduzindo-se num maior valor de k_2.

Para biomassa morta, a constante cinética de acumulação de Zn(II) não variou para os dois valores de metal na água (C_W = 2,6 e 3,82 mg l^{-1}; k_1=107 – 109 h^{-1}). Contudo, foi visível um ligeiro aumento da constante cinética de eliminação (Tabela 7.25). Ao maior gradiente de metal correspondeu um menor tempo de equilíbrio, e um acréscimo da quantidade retida no musgo no fim fase de acumulação, o que era esperado.

Como a planta morta acumulou mais metal, obtiveram-se valores do factor de bioconcentração (BCF) mais elevados (Tabela 7.26 e Tabela 7.27). BCF registou um aumento de 19% e 78% para o Cd(II) e Zn(II), respectivamente, ao usar biomassa morta em vez de biomassa viva.

Este incremento significativo de Zn(II) acumulado na biomassa morta (78%) indicia que o protoplasto, enquanto barreira, actua de forma diferenciada para o Zn(II) e o Cd(II), o mesmo podendo acontecer relativamente a outros iões. Estes resultados são consentâneos com estudos em que era colocada a possibilidade da acumulação intracelular de Zn^{2+} ser menor que a de iões tóxicos como o Cd^{2+} (Nieboer e Richardson, 1981; Brown e Beckett, 1984).

Tabela 7.26 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Cd(II) pela F. antipyretica – Exp. 6.

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	BCF	BEF
1,7 ± 0,1 [a]	1020	0,94
1,31 ± 0,06 [b]	1210	0,88

a) musgo vivo; b) musgo morto

Tabela 7.27 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Zn(II) pela F. antipyretica – Exp. 11.

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	BCF	BEF
$2,7 \pm 0,1$ [a]	1408	0,77
$2,6 \pm 0,1$ [b]	2500	0,72
$3,82 \pm 0,05$ [b]	2171	0,76

a) musgo vivo; b) musgo morto

A quantidade de metal eliminada registou valores elevados, especialmente para o Cd(II), expressa pelos factores de eliminação biológica (Tabela 7.26 e Tabela 7.27). Do uso de biomassa morta resultou um ligeiro aumento na quantidade de metal residual, de 6 para 12% e de 23 para 28% do valor de C_{mu}, para o Cd(II) e Zn(II), respectivamente. Este aumento do valor de C_{mr} não está directamente relacionado com o estado da biomassa, mas com a tendência, já referida anteriormente, de o valor de C_{mr} ser proporcional ao máximo acumulado no fim da fase de acumulação.

A elevada quantidade de cádmio eliminado pelo musgo, 94% e 88% para musgos vivos e mortos, respectivamente, é também consequência do pH ligeiramente ácido (5,8) a que decorreu a Exp. 6; a eliminação do Zn(II) realizou-se a pH próximo de 7,4. A pH baixo há mais iões H^+ a competir pelos locais a que se encontram ligados os catiões Cd(II), provocando mais facilmente a quebra dessas ligações e consequentemente a eliminação de metal. Na Exp.2, a pH 7,4, a eliminação biológica de metal permaneceu aproximadamente constante e foi de 0,65, o que está de acordo com a competição acima referida.

Relativamente à utilização de biomassa viva/morta, e à sua capacidade de remoção/recuperação de catiões de metais pesados, os estudos apontam em sentidos distintos consoante o tipo e a espécie de biomassa. De seguida apresentam-se alguns exemplos ilustrativos da situação.

Quanto ao uso de algas, diversos estudos têm apontado no mesmo sentido das conclusões deste trabalho, pois referem que a sorção de metais pesados por algas mortas ou inibidas das mais variadas formas é maior que por biomassa viva. A adsorção de urânio por biomassa seca

de *Scenedesmus obliquus* registou valores mais elevados que por células vivas (Zhang *et al.*, 1997). Células de *Microcystis aeruginosa*, submetidas a condições rigorosas (tratamento com formaldeído a 2% ou aquecimento até 80ºC), retiveram uma quantidade significativamente maior de Cu^{2+} que as células viáveis (Parker *et al.*, 1998). De igual modo, células secas de *Gloeothece magna* (cianobactéria) mostraram maior capacidade para estabelecer ligações com o Cd^{2+} que as células vivas, como ilustra a Figura 7.25 (Mohamed, 2001).

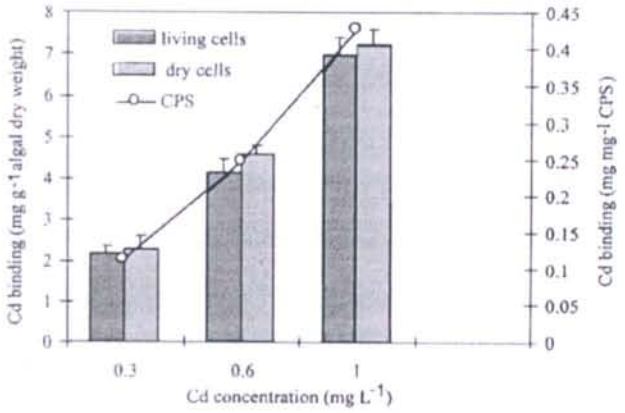


Figura 7.25 *Quantidade de cádmio adsorvido por células vivas e secas de Gloeothece magna (Mohamed, 2001).*

Algas vivas foram mais efectivas a remover cádmio do que mortas, resultado duma regeneração de grupos funcionais aniónicos na superfície da biomassa devido ao crescimento da alga (Sternberg e Dorn, 2002). A concentração de Cd^{2+} foi equivalente até um dado instante (12h), após o que as quantidades removidas divergiram, realçando deste modo a importância do metabolismo. O mecanismo de permuta iónica proposto para células inactivadas (Tsezos, 1984; Nakajima e Sakaguchi, 1986; Kuyucak e Volesky, 1989; Tobin *et al.*, 1989) permite explicar esta situação. O mecanismo assume que há um número definitivo e constante de locais de ligação na biomassa morta.

Brown e Bates (1972), estudaram a acumulação de Pb(II) em duas populações de *Grimmia doniana*, concluindo que a sua acumulação foi devida a um processo físico (passivo), sem entrada do chumbo no citoplasma. Não houve diferença na capacidade de acumulação pelas plantas vivas e mortas. Não ocorreu acumulação de Pb(II) no interior da célula, mesmo para exposição a concentrações de 10 mg l^{-1}, tendo-se observado a formação de ligações iónicas

extracelulares.

Num estudo de remoção de metais solúveis usando lamas activadas de uma ETAR, em que se pretendia avaliar as contribuições relativas da adsorção à superfície e da acumulação intracelular, Sterritt e Lester (1983) verificaram uma diminuição da remoção de metal pelas células inactivadas (tratadas com formaldeído) relativamente à biomassa activa, de 5% Cd^{2+}, 6% Co^{2+}, 12% Cu^{2+} e 30% Ni^{2+}. Estes resultados permitiram concluir ser a acumulação intracelular activa pouco significativa e que a maioria do metal retido foi devido a um processo de adsorção à superfície.

Pode acontecer que determinada biomassa seja mais eficiente na remoção de um dado metal quando morta, apresentando contudo comportamento contrário em relação a outro catião. Pode ainda ser determinante na escolha da biomassa (viva ou morta) o intervalo de concentrações de metal na água a tratar. Por ex., a acumulação de Zn^{2+} pela briófita *Cladonia thalli* viva foi maior que pela planta morta, mas o oposto ocorreu para o Pb^{2+} e o Cu^{2+} (Chettri *et al.*, 1997). Situação análoga foi descrita por Donmez e Aksu (2001) no estudo da bioacumulação de Cu^{2+} e Ni^{2+} por células da levedura *Candida* sp adaptada e não-adaptada. A maior remoção de Cu^{2+} (36,9 mg g^{-1}) e de Ni^{2+} (46,8 mg g^{-1}) foi registada para células adaptadas e não-adaptadas, respectivamente.

Um comportamento similar na acumulação de metais por plantas vivas e mortas é um argumento a favor da tese de que o processo dominante é a permuta externa (Gstoettner e Fisher, 1997), o que não corresponde inteiramente ao observado neste estudo.

Embora se reconheça que ocorre acumulação intracelular, de forma mais marcada no caso do Cd(II), a biomassa de musgos mortos permitiu um acréscimo significativo da permuta catiónica, traduzindo-se numa maior acumulação de Cd(II) e Zn(II).

7.8 Cinética de acumulação/eliminação: efeito da dureza da água

Como já foi reconhecido, a acumulação de metais por briófitas é essencialmente devida a um processo de permuta catiónica, pelo que a competição entre os catiões metálicos e o Ca^{2+} pelos mesmos locais de permuta é um aspecto importante a considerar.

7.8.1 Parâmetros cinéticos e de equilíbrio

O efeito da dureza da água na cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) pelo musgo *Fontinalis antipyretica* foi estudado para dois valores de C_w e dureza total da água no intervalo 104 – 155 mg $CaCO_3$ l^{-1} (Tabela A.53); a Figura 7.26 mostra a respectiva evolução ao longo do período em que decorreu a experiência.

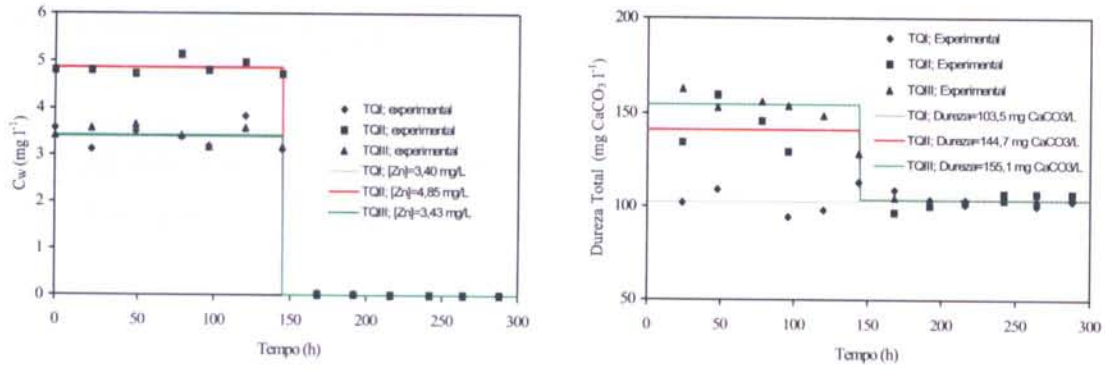


Figura 7.26 Evolução da concentração de Zn(II) e da dureza total da água durante a experiência 12.

O ajuste do modelo de transferência de massa de primeira ordem aos resultados experimentais obtidos para a acumulação/eliminação de Zn(II) pelo musgo (Tabelas A.54 a A.56) forneceu, para as constantes cinéticas (k_1, k_2) e as concentrações de equilíbrio para os períodos de contaminação e de descontaminação (C_{me}, C_{mr}), os valores registados na Tabela 7.28. As

concentrações de metal na planta previstas pelo modelo podem observar-se na Figura 7.27 (a, b, c), bem como os resultados experimentais; os valores de R^2 (Tabela 7.28) mostram que o modelo descreveu razoavelmente bem os dados experimentais. O parâmetro estatístico t_{exp}, para 8 graus de liberdade e uma probabilidade de 95%, mostrou que todos os parâmetros do modelo são significativamente diferentes de zero.

Tabela 7.28 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Zn(II) pela F. antipyretica – Exp. 12.

DT ± LC 95% (mg $CaCO_3$ l^{-1})	k_1 ± LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	k_2 ± LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	C_{mr} ± LC 95% (μg g^{-1})	t_{exp}
104 ± 6	130 ± 11	33,8	0,09 ± 0,02	11,6	1504 ± 152	23,4
145 ± 8	142 ± 11	29,7	0,12 ± 0,04	6,7	1538 ± 279	13,0
155 ± 7	98 ± 10	23,3	0,07 ± 0,01	17,4	1600 ± 94	40,4

R^2	C_{me} (μg g^{-1})	C_{mr} / C_{mu}
0,98	5227	0,29
0,97	5854	0,26
0,95	4867	0,33

TQ I [Zn] = 3,4 ± 0,2; TQ II [Zn] = 4,9 ± 0,1; TQ III [Zn] = 3,4 ± 0,2 mg l^{-1}
DT – Dureza Total da água
DT (fase de descontaminação) = 104 ± 1 mg $CaCO_3$ l^{-1}
t (α=0,05; df=8) = 2,306

A constante cinética de acumulação de Zn(II) pela biomassa viva, a C_W = 3,4 mg Zn(II) l^{-1}, registou uma descida acentuada (130 para 98 h^{-1}) em resposta a um aumento da concentração de Ca^{2+} no meio de 21 mg l^{-1} (Tabela 7.28). Tendência idêntica foi observada para a constante cinética de eliminação, de 0,09 para 0,07 h^{-1}. Para água com uma dureza similar (tanques II e III), a maior constante cinética de acumulação correspondeu, como era esperado, à maior concentração de metal na água (C_W = 4,9 mg l^{-1}).

A quantidade máxima de zinco acumulado (C_{mu}) registou um decréscimo de 12,0% (passou de 5422 para 4775 μg g^{-1}) pela adição de 20,8 mg Ca^{2+} l^{-1} (Tabelas A.54 e A.56).

O musgo, depois de exposto a água isenta de metal, não recuperou a sua concentração natural.

Contudo, o valor residual de Zn(II) não seguiu uma variação consentânea com as outras experiências, em que foi observada uma dependência do máximo acumulado para t = 144 h (fim da fase de acumulação).

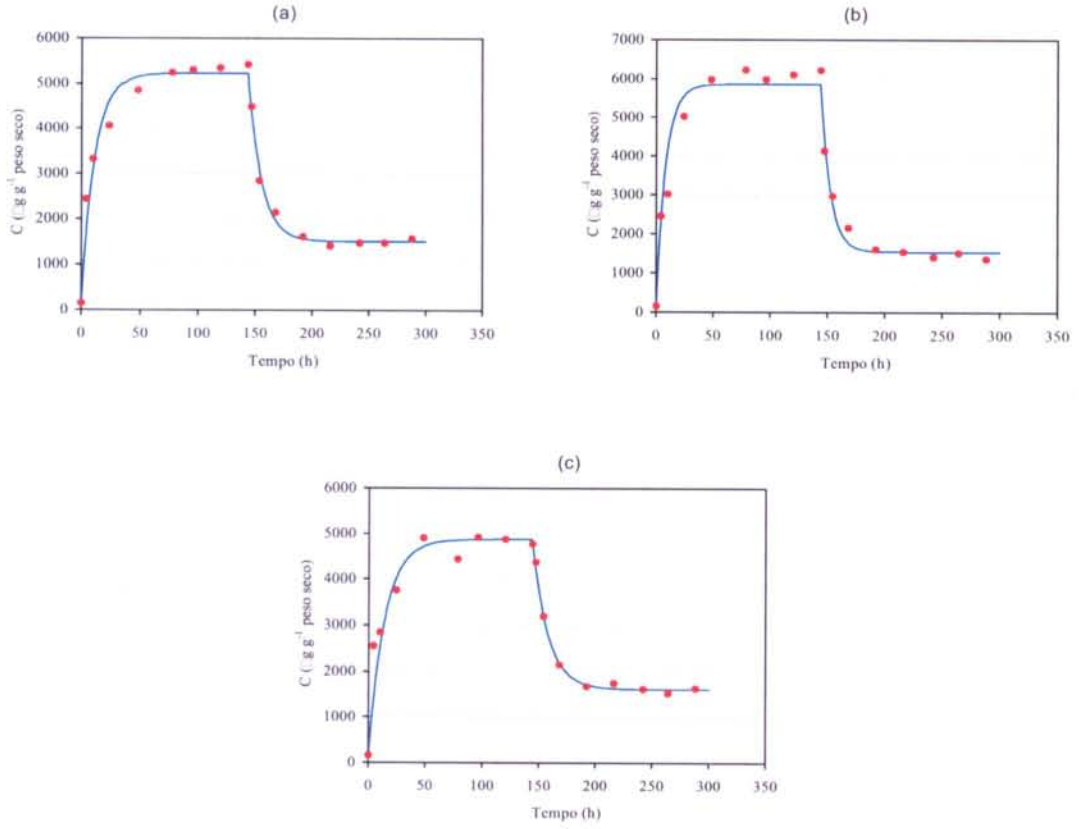


Figura 7.27 *Cinética de acumulação e libertação de zinco pela Fontinalis antipyretica: efeito da presença de Ca^{2+}. (a) Dureza Total = 104 mg $CaCO_3$ l^{-1} (C_W = 3,4 mg l^{-1}), (b) Dureza Total = 145 mg $CaCO_3$ l^{-1} (C_W = 4,9 mg l^{-1}), (c) Dureza Total = 155 mg $CaCO_3$ l^{-1} (C_W = 3,4 mg l^{-1}); (— modelo; • dados experimentais).*

A Tabela 7.29 mostra os factores de bioconcentração e de eliminação de Zn(II) para águas com diferentes valores de dureza.

O valor de BCF diminuiu de 1497 para 1377 como consequência do aumento da dureza da água de 104 para 155 mg $CaCO_3$ l^{-1}, indicando uma clara competição entre os catiões de

cálcio e de zinco pelos mesmos locais de permuta na parede das células.

Tabela 7.29 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Zn(II) pela F. antipyretica – Exp. 12.

$C_W \pm$ IC 95% (mg l^{-1})	Dureza ± LC 95% (mg $CaCO_3$ l^{-1})	BCF	BEF
3,4 ± 0,2	104 ± 6	1497	0,71
4,9 ± 0,1	145 ± 8	1177	0,74
3,4 ± 0,2	155 ± 7	1377	0,67

Diversos autores têm constatado os efeitos desta competição. Pickering e Puia (1969) observaram que a acumulação de Zn^{2+} por *Fontinalis antipyretica* registou uma diminuição considerável por adição de 10^{-4} M Ca^{2+} (Figura 7.28a), tendo Wehr *et al.* (1987) observado idêntica tendência para o musgo aquático *Rhynchostegium riparioides* (Figura 7.28b).

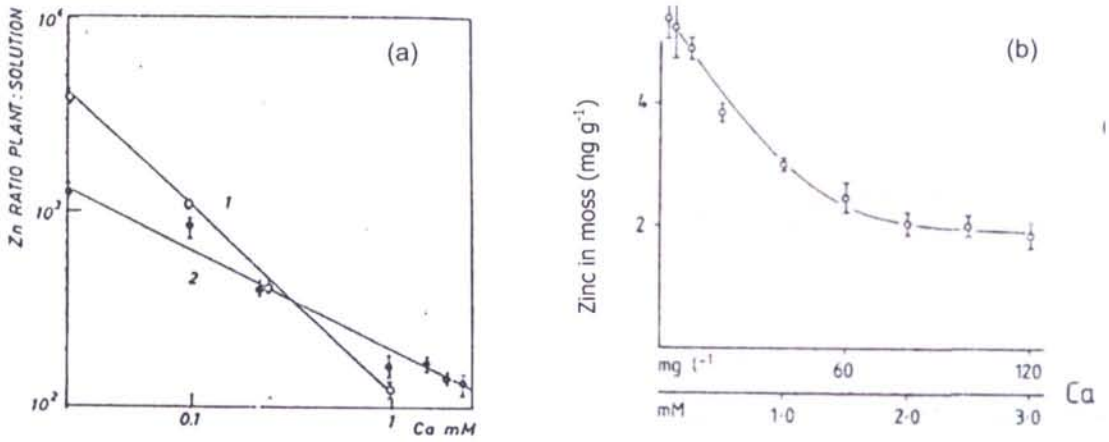


Figura 7.28 Efeito da concentração de Ca^{2+} em solução na acumulação de zinco por musgos aquáticos: (a) Fontinalis antipyretica (Pickering e Puia, 1969); (b) Rhynchostegium riparioides (Wehr et al., 1987).

Breuer e Melzer (1990a) verificaram uma diminuição de 40, 35 e 20% na acumulação de Cd^{2+} pelo musgo *Sphagnaceae* quando adicionadas concentrações equimolares de Ca^{2+}, Mg^{2+} e K^+ ou Na^+, respectivamente. Wells e Brown (1990) demonstraram existir competição entre Ca^{2+} e Mg^{2+} 10^{-5} M e o cádmio total acumulado, enquanto Gjengedal e Steinnes (1990) verificaram uma diminuição das velocidades de acumulação de Zn^{2+} e Cu^{2+} (mas não do Pb^{2+} e Cd^{2+}) na

presença de: Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} e Cl^- em solução.

Gstoettner e Fisher (1995) obtiveram para o musgo *Sphagnum papillosum* Lindle factores de concentração, usando água de um pântano, menores (10^3 para Cd^{2+} e Zn^{2+}; 10^2 para Cr^{6+}) que com água desionizada (10^4 para Cd^{2+} e Zn^{2+}; 10^3 para Cr^{6+}), possivelmente devido à competição com outros catiões importantes presentes na água do pântano (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+).

Os valores de BCF para concentrações de Zn(II) na água de 3,4 e 4,9 mg l^{-1} (1377 e 1177) reforçam as conclusões retiradas anteriormente, de que a concentração de metal acumulada pela planta tende para um valor de saturação quando C_w aumenta, o que se traduz num menor valor dos factores de bioconcentração.

A quantidade de metal eliminada pela planta, traduzida pelo factor de eliminação biológica, registou valores relativamente elevados (0,67 – 0,74), não sendo significativa a sua diferença.

Estes resultados vêm confirmar que a permuta catiónica desempenha um papel importante na acumulação de catiões metálicos pelas briófitas, não ignorando, porém, que há outros mecanismos em presença.

Comportamento distinto do verificado na acumulação de metais por plantas aquáticas é referido para o cálcio em vários estudos com animais. Wang e Fisher (1999) estudaram o efeito do cálcio na acumulação de metais traço (Ag^+, Cd^{2+}, Co^{2+}, Se^{2+} e Zn^{2+}) por bivalves marinhos (mexilhões e moluscos). Além da acumulação dos metais por processos de difusão, estes podem ainda ser conduzidos para o interior do organismo através de vários canais, incluindo canais de Ca^{2+} (Simkiss, 1996). Os resultados obtidos por Wang e Fisher (1999) sugerem que a concentração de Ca^{2+} não afectou significativamente a acumulação de metais pelos mexilhões nem pelos moluscos, tal como verificado noutros estudos (Bjerregaard e Depledge, 1994; Bervoets *et al.*, 1996). Contudo, um efeito significativo foi observado na acumulação, em estudos com outros invertebrados, presumivelmente devido à competição entre o Ca^{2+} e os metais pelo mesmo sistema de transporte de Ca^{2+} (Roesijadi e Unger, 1993; Hogstrand *et al.*, 1995a,b; Lucu e Obersnel, 1996). Tem sido mostrado que o transporte de

vários catiões bivalentes, incluindo Cd^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+} e Zn^{2+} ocorre por intermédio de canais de Ca^{2+} em vertebrados (por exemplo, peixes) (Spry e Wood, 1989).

7.9 Cinética de acumulação/eliminação: ciclos consecutivos

Nesta experiência foram realizados dois ciclos consecutivos de contaminação/ descontaminação. Deste modo pretende-se conhecer a resposta do musgo a uma situação provável num curso de água, que é a ocorrência de sucessivas descargas poluentes intercaladas por períodos sem poluição. Por outro lado, no caso de aplicação industrial na remoção de metais, este estudo permite avaliar a possibilidade de utilizar a biomassa em ciclos consecutivos, situação em que o processo sendo eficiente poderia ser atractivo.

7.9.1 Parâmetros cinéticos e de equilíbrio

A experiência foi efectuada para quatro concentrações de Zn(II) na água, em dois ciclos consecutivos de acumulação/eliminação de metal pela planta (Tabelas A.57 e A.58), cuja evolução pode ser observada na Figura 7.29.

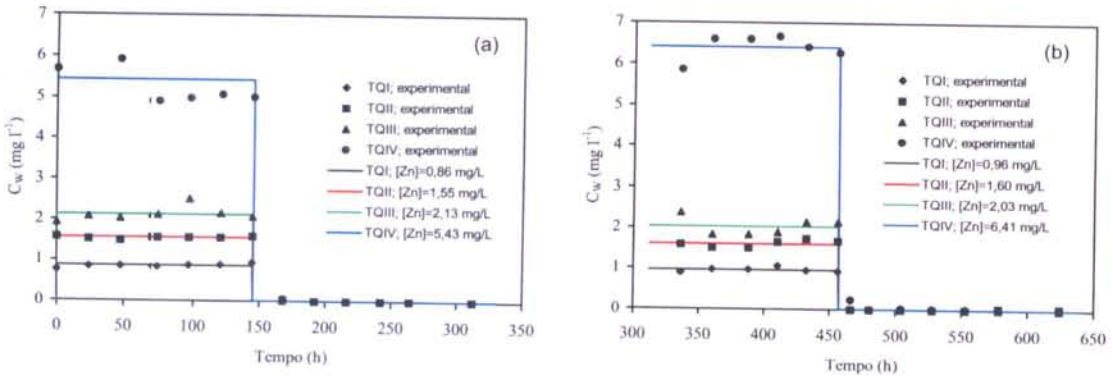


Figura 7.29 Evolução da concentração de zinco durante a experiência 13: (a) primeiro e (b) segundo ciclos de acumulação/eliminação.

O modelo de transferência de massa de primeira ordem foi ajustado aos dados experimentais para os 1º e 2º ciclos de acumulação/eliminação de Zn pelo musgo (Tabelas A.59 – A.66), sendo apresentados na Tabela 7.30 os correspondentes valores das constantes cinéticas,

concentrações de equilíbrio e parâmetros estatísticos. Os valores da concentração de metal na planta previstos pelo modelo cinético encontram-se representados nas Figuras 7.30 e 7.31, bem como os resultados experimentais.

A comparação dos valores de t_{exp} da Tabela 7.30 com os correspondentes valores de t crítico (df = 6 ou 8 e nível de confiança de 95%) leva a concluir que os parâmetros do modelo cinético (k_1, k_2 e C_{mr}) são estatisticamente significativos para a totalidade das concentrações de metal testadas. A observação das Figuras 7.30 e 7.31 associada aos valores dos coeficientes de correlação ($\geq 0,90$) mostra que os dados experimentais foram razoavelmente bem descritos pelo modelo adoptado.

A quantidade de Zn(II) acumulado pelo musgo mostra uma ligeira diferença quando se comparam os períodos de acumulação do 1º e 2º ciclo (Tabelas A.59 a A.66), com desvantagem para o 2º ciclo. Por exemplo, para concentrações de aproximadamente 0,9, 1,6 e 2,1 mg Zn(II) l^{-1} em solução registou-se um decréscimo de 3, 12 e 6,4% de metal acumulado no 2º ciclo, respectivamente.

Os resultados mostram que o musgo após ter sido sujeito a um ciclo de acumulação/eliminação de zinco, mantém intacta ainda uma grande capacidade para acumular o metal. Aliás, as Figuras 7.30 e 7.31 permitem visualizar um altura idêntica da secção da curva correspondente à fase de acumulação em ambos os ciclos, havendo no 2º ciclo um desfasamento da curva para cima devido ao valor residual de metal no fim do 1º ciclo de acumulação/eliminação.

A constante cinética de acumulação de Zn(II) no 1º ciclo teve comportamento idêntico ao registado em experiências anteriores, diminuindo para valores crescentes de C_W, não sendo contudo visível no 2º ciclo qualquer relação deste tipo.

Tabela 7.30 Constantes cinéticas e concentrações de equilíbrio para a acumulação/eliminação de Zn(II) pela F. antipyretica – Exp. 13.

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	$k_1 \pm$ LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	$k_2 \pm$ LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	$C_{mr} \pm$ LC 95% (µg g^{-1})	t_{exp}
1º Ciclo de Acumulação / Eliminação						
0,86 ± 0,04	166 ± 20	18,9	0,10 ± 0,05	4,4	785 ± 109	17,7
1,55 ± 0,03	97 ± 10	22,1	0,06 ± 0,05	2,9	932 ± 344	6,4
2,1 ± 0,1	107 ± 6	41,2	0,09 ± 0,05	4,3	1348 ± 148	21,6
5,4 ± 0,4	92 ± 6	36,3	0,09 ± 0,05	4,5	1682 ± 391	10,2

R^2	C_{me} (µg g^{-1})	C_{mu}
0,93	1688	1803
0,96	2798	3394
0,97	2720	2935
0,96	5515	4414

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	$k_1 \pm$ LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	$k_2 \pm$ LC 95% (h^{-1})	t_{exp}	$C_{mr} \pm$ LC 95% (µg g^{-1})	t_{exp}
2º Ciclo de Acumulação / Eliminação						
0,96 ± 0,05	64 ± 12	12,3	0,04 ± 0,03	2,5	1331 ± 274	12,5
1,60 ± 0,08	79 ± 5	37,1	0,05 ± 0,01	9,8	1157 ± 163	18,3
2,0 ± 0,2	80 ± 12	16,3	0,06 ± 0,04	4,3	1177 ± 381	8,0
6,4 ± 0,2	42 ± 5	20,0	0,04 ± 0,02	4,9	1964 ± 801	6,3

R^2	C_{me} (µg g^{-1})	C_{mu}
0,90	2439	2302
0,98	3528	3553
0,93	3969	3913
0,95	7835	8588

t (α=0,05; df=8) = 2,306
t (α=0,05; df=6) = 2,447

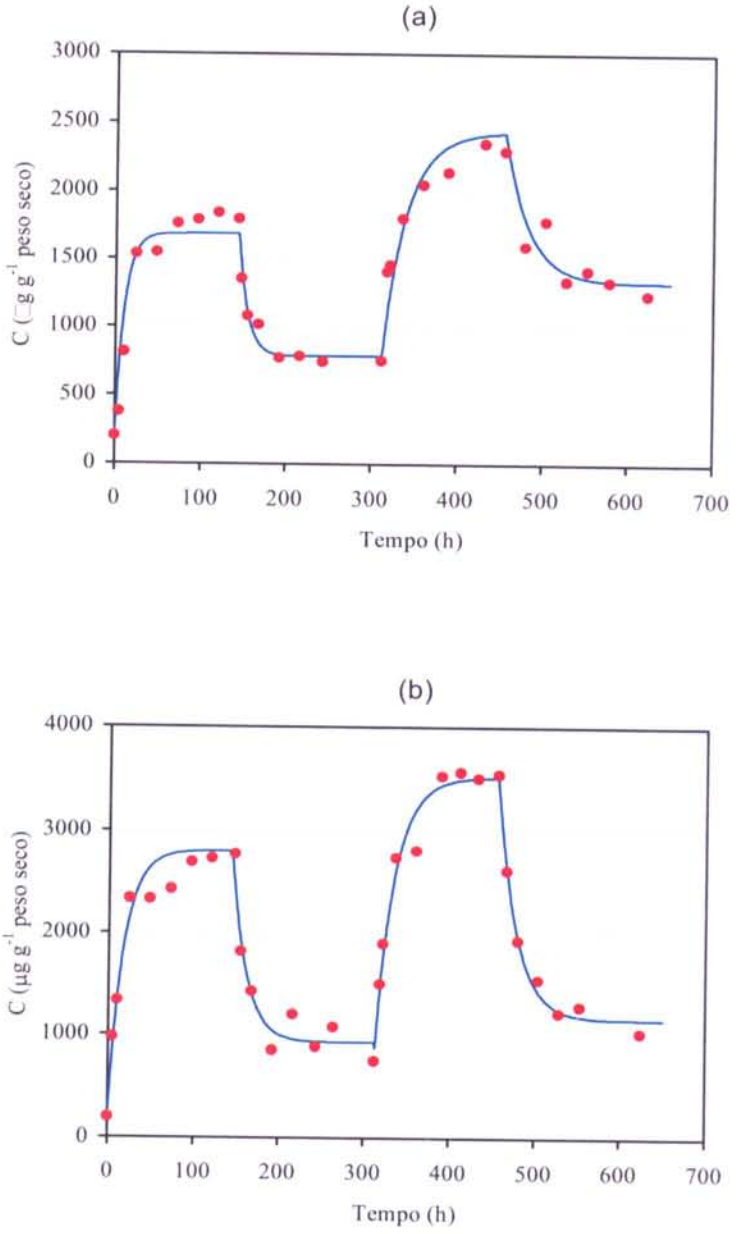


Figura 7.30 *Cinética de acumulação e libertação de zinco pela Fontinalis antipyretica: ciclos consecutivos. (a) C_W = 0,86/0,96 mg l^{-1}, (b) C_W = 1,55/1,60 mg l^{-1}; (— modelo; • dados experimentais).*

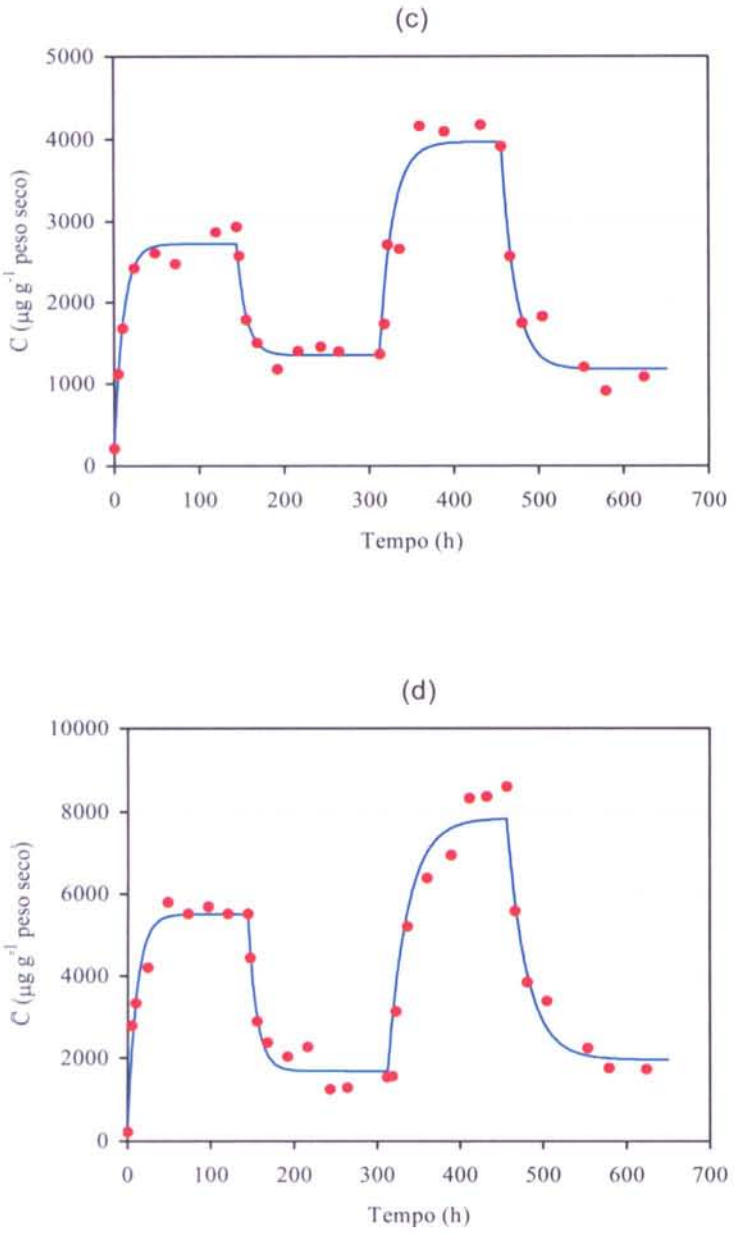


Figura 7.31 *Cinética de acumulação e libertação de zinco pela Fontinalis antipyretica: ciclos consecutivos. (c) C_W = 2,1/2,0 mg l^{-1}, (d) C_W = 5,4/6,4 mg l^{-1}; (— modelo; • dados experimentais).*

A constante cinética da fase de descontaminação, k_2, registou para o 1º ciclo valores no intervalo 0,06 a 0,10 h^{-1}, aproximadamente 1,5 vezes superiores aos obtidos para o 2º ciclo, 0,04 a 0,06 h^{-1}. Na acumulação são necessários maiores períodos de contacto para alcançar uma dada fracção da concentração de equilíbrio. De facto, para alcançar 90% de C_{me} no 1º ciclo, são necessários 24, 40, 25 e 25 h para concentrações de Zn(II) na água de 0,86, 1,55, 2,1 e 5,4 mg l^{-1}, respectivamente, sendo o tempo médio requerido de 29 h. Por outro lado, no 2º ciclo, os tempos equivalentes (média de 52 h) são 64, 50, 37 e 55 h para concentrações de Zn(II) de 0,96, 1,60, 2,0 e 6,4 mg l^{-1}, respectivamente. O segundo estágio de contaminação começou com as plantas já contaminadas muito acima da sua concentração natural (204,5 µg g^{-1}), influenciando negativamente as constantes cinéticas de acumulação e de eliminação de zinco.

A não existência de uma relação linear entre a concentração de metal na água e a quantidade acumulada, excepto numa gama muito baixa de C_W, justifica a diminuição de BCF para valores crescentes de metal em solução aquosa (Tabela 7.31). No intervalo de C_W estudado, aproximadamente 0,9 – 6,4 mg l^{-1}, os factores de bioconcentração variaram de 1756 a 978, permanecendo praticamente inalterados quando o musgo foi exposto a um segundo ciclo de contaminação/descontaminação. Assim, no 2º ciclo, o musgo, mesmo apresentando uma concentração inicial de Zn(II) entre 4 e 8 vezes superior (785 a 1682 mg g^{-1}) à de início do 1º ciclo (204,5 mg g^{-1}), manteve uma capacidade de acumulação idêntica.

No fim da fase de descontaminação, a extensão da eliminação de Zn(II) pelos musgos depende dos níveis máximos de Zn(II) alcançados no fim da fase de acumulação. A tendência que se vinha verificando de a proporção de metal retido (C_{mr}/C_{mu}) variar no mesmo sentido da quantidade acumulada durante a fase de acumulação, não é visível nesta experiência. Para o 1º estágio de acumulação/eliminação esta razão teve um comportamento errático na gama 0,31 – 0,50.

Os valores do factor de eliminação biológica (BEF) aumentaram ligeiramente com C_{mu} no 1º ciclo, variando de 0,50 a 0,69 ($1803 < C_{mu} < 4414$ µg g^{-1} peso seco); para o 2º ciclo

registaram valores consentâneos com a quantidade máxima de Zn(II) acumulada no fim da fase de acumulação, como havia sido observado nas restantes experiências. Para valores de C_W de 0,96, 1,60, 2,0 e 6,4 mg l^{-1} foram observados valores de C_{mu} de 2302, 3553, 3913 e 8588 mg Zn(II) g^{-1}, a que corresponderam valores de BEF de 0,45, 0,67, 0,70 e 0,75, respectivamente.

Tabela 7.31 Factores de bioconcentração (BCF) e de eliminação biológica (BEF) de Zn(II) pela F. antipyretica – Exp. 13.

$C_W \pm$ LC 95% (mg l^{-1})	BCF	BEF
1º Ciclo de Acumulação / Eliminação		
0,86 ± 0,04	1725	0,54
1,55 ± 0,03	1673	0,67
2,1 ± 0,1	1181	0,50
5,4 ± 0,4	978	0,69
2º Ciclo de Acumulação / Eliminação		
0,96 ± 0,05	1756	0,45
1,60 ± 0,08	1734	0,67
2,0 ± 0,2	1287	0,70
6,1 ± 0,2	984	0,75

De salientar que os resultados obtidos para a contaminação/descontaminação sequencial por Zn(II), não devem ser extrapolados para outros catiões metálicos. Por exemplo, Gonçalves e Boaventura (1998) usando a mesma espécie de musgo deste trabalho, para o Cu^{2+} e em condições um pouco diferentes, observaram um decréscimo significativo dos valores de BCF do 1º para o 2º ensaio de contaminação/descontaminação, na ordem dos 17 a 25%. Hu *et al.* (1996) registaram uma acumulação de 340 µg Cd^{2+} g^{-1} de algas marinhas secas, no 1º estágio de contaminação, tendo-se atingido um valor residual de 180 µg g^{-1} quando expostas a água isenta de metal. Para o 2º estágio, o nível final de acumulação aproximou-se do máximo detectado durante o primeiro período de exposição, o que dado o valor de contaminação inicial das algas representa uma redução da quantidade líquida acumulada para cerca de metade.

Estes resultados indiciam boas perspectivas quanto a uma possível utilização desta planta no

tratamento de águas residuais contaminadas por metais pesados. Além duma razoável capacidade de permuta catiónica, mostraram manter um nível considerável de eficiência de remoção em etapas consecutivas, ou seja a possibilidade de regeneração e reutilização numa sequência de ciclos (a determinar) com rendimento aceitável.

Capítulo 8

8. Resultados e Discussão: Ensaios em Adsorvedor Fechado

8.1 Cinética de biossorção

Foram realizados estudos cinéticos em adsorvedor fechado para avaliar o potencial do musgo como biossorvente de metais pesados em futuras aplicações industriais.

Para uma avaliação preliminar deste tipo de biossorvente, foi estudada a influência de alguns parâmetros operacionais como o tempo de contacto, a concentração inicial de metal (Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II)) e a massa de musgo usada, na cinética de remoção dos iões metálicos.

O potencial do musgo aquático como adsorvente depende do conteúdo em grupos funcionais polares, como ácidos, hidróxidos, aminas e amidas que possibilitam ligações químicas e podem ser responsáveis por fenómenos de permuta catiónica.

Dado que a biossorção dos iões metálicos pelo musgo fica completa ao fim de duas a três horas, a análise dos dados relativos ao tempo de contacto requer uma aproximação diferente da usada para processos controlados por difusão, que chegam a demorar vários dias até se atingir o equilíbrio.

8.1.1 Efeito do tempo de contacto e da concentração inicial de metal.

Para investigar o mecanismo de biossorção e a potencial etapa controlante – transferência de massa ou reacção química – têm sido utilizados diversos modelos cinéticos para ajuste dos resultados experimentais.

No presente estudo, foram ajustados aos resultados experimentais dos ensaios em adsorvedor fechado (Tabela B.1) os modelos de Lagergren, de pseudo-segunda ordem, de segunda ordem modificado de Ritchie, de Elovich e de Sorção Dinâmica, apresentados no Capítulo 5, por regressão não-linear, usando o software *Fig P 2.5 da Biosoft*. Nas Tabelas 8.1 a 8.5 são apresentados os parâmetros de cada modelo e respectivo intervalo de confiança para um nível de probabilidade de 95%. Parâmetros estatísticos como o coeficiente de correlação e a variância são igualmente apresentados para cada um dos ajustes. Os intervalos de confiança obtidos para um nível de 95% mostram que todos os parâmetros são estatisticamente significativos para todas as experiências realizadas (Tabelas 8.1 a 8.5).

Tabela 8.1 *Parâmetros do modelo de Lagergren para a biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) por musgos aquáticos (valor ± limite de confiança a 95%).*

Metal / Conc. (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	S^2
Cd 10	4,6± 0,2	0,12 ± 0,02	0,986	$4,0x10^{-2}$
Cd 100	27 ± 1	0,15 ± 0,04	0,971	2,58
Pb 10	4,7 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,974	$5,8x10^{-2}$
Pb 100	46 ± 3	0,3 ± 0,1	0,953	10,5
Cr 10	1,11 ± 0,04	0,5 ± 0,2	0,980	$2,3x10^{-2}$
Cr 100	10,0 ± 0,7	0,6 ± 0,4	0,923	$8,27x10^{-1}$
Zn 10	4,0 ± 0,3	0,17 ± 0,06	0,946	$1,08x10^{-1}$
Zn 100	14 ± 1,0	0,4 ± 0,2	0,926	1,51

Tabela 8.2 *Parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem para a biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) por musgos aquáticos (valor ± limite de confiança a 95%).*

Metal / Conc. (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})	k_2 (g $mg^{-1}min^{-1}$)	R^2	S^2	h (mg g^{-1} min^{-1})
Cd 10	4,80 ± 0,07	0,04 ± 0,02	1,00	$1,49x10^{-1}$	0,966
Cd 100	27,7 ± 0,6	0,010 ± 0,008	1,00	$1,1x10^{-2}$	7,66
Pb 10	4,79 ± 0,03	0,2 ± 0,1	1,00	$1,9x10^{-2}$	5,34
Pb 100	49,3 ± 0,3	0,007 ± 0,002	1,00	$2,6x10^{-4}$	16,5
Cr 10	1,15 ± 0,01	0,6 ± 0,4	0,999	6,13	0,779
Cr 100	11,4 ± 0,4	0,02 ± 0,01	0,999	$1,17x10^{-1}$	2,27
Zn 10	4,46 ± 0,09	0,04 ± 0,01	0,999	$2,90x10^{-1}$	0,693
Zn 100	15,1 ± 0,3	0,02 ± 0,01	0,999	$3,4x10^{-2}$	4,58

Tabela 8.3 *Parâmetros do modelo segunda ordem modificado de Ritchie para a biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) por musgos aquáticos (valor ± limite de confiança a 95%).*

Metal / Conc. (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})	k_{2Rm} (min^{-1})	β_2	R^2	S^2
Cd 10	4,9 ± 0,3	0,18 ± 0,07	1,0 ± 0,1	0,978	$7,2x10^{-2}$
Cd 100	28 ± 2	0,22 ± 0,08	1,0 ± 0,1	0,977	2,35
Pb 10	4,8 ± 0,1	0,9 ± 0,3	1,0 ± 0,1	0,991	$2,2x10^{-2}$
Pb 100	48 ± 2	0,6 ± 0,2	1,0 ± 0,1	0,991	2,38
Cr 10	1,13 ± 0,04	1,3 ± 0,7	1,0 ± 0,1	0,988	$1,3x10^{-2}$
Cr 100	10,4 ± 0,7	1,0 ± 0,8	1,0 ± 0,2	0,958	$5,15x10^{-1}$
Zn 10	4,3 ± 0,2	0,24 ± 0,07	1,0 ± 0,1	0,984	$3,5x10^{-2}$
Zn 100	14,3 ± 0,9	0,7 ± 0,4	1,0 ± 0,1	0,966	$7,82x10^{-1}$

BIBLIOTECA F.E. PORTO

Tabela 8.4 *Parâmetros do modelo de Elovich para a biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) por musgos aquáticos (valor ± limite de confiança a 95%).*

Metal / Conc. ($mg\ l^{-1}$)	a ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)	b ($g\ mg^{-1}$)	R^2	S^2
Cd 10	5 ± 3	1,5 ± 0,6	0,903	$2,53x10^{-1}$
Cd 100	67 ± 35	0,3 ± 0,1	0,918	6,62
Pb 10	879 ± 481	3 ± 1	0,956	$9,5x10^{-2}$
Pb 100	206 ± 87	0,17 ± 0,06	0,953	13,1
Cr 10	265 ± 160	11 ± 7	0,949	$6,4x10^{-2}$
Cr 100	683 ± 263	1,0 ± 0,6	0,975	$2,77x10^{-1}$
Zn 10	12 ± 3	1,9 ± 0,4	0,973	$4,8x10^{-2}$
Zn 100	101 ± 46	0,6 ± 0,2	0,949	1,22

Tabela 8.5 *Parâmetros do modelo de Sorção Dinâmica para a biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) por musgos aquáticos (valor ± limite de confiança a 95%).*

Metal / Conc. ($mg\ l^{-1}$)	K ($g\ l^{-1}$)	k'_1 ($l\ g^{-1}\ min^{-1}$)	R^2	S^2
Cd 10	0,19 ± 0,09	0,06 ± 0,01	0,986	$4,0x10^{-2}$
Cd 100	1,8 ± 0,2	0,039 ± 0,009	0,971	2,58
Pb 10	0,14 ± 0,09	0,19 ± 0,05	0,974	$5,8x10^{-2}$
Pb 100	0,2 ± 0,1	0,15 ± 0,05	0,953	10,5
Cr 10	7,0 ± 0,3	0,06 ± 0,02	0,978	$2,3x10^{-2}$
Cr 100	8,0 ± 0,7	0,06 ± 0,03	0,923	$8,27x10^{-1}$
Zn 10	0,5 ± 0,2	0,07 ± 0,02	0,946	$1,08x10^{-1}$
Zn 100	5,3 ± 0,5	0,06 ± 0,03	0,925	1,51

As Figuras 8.1 a 8.4 mostram os resultados experimentais e as curvas correspondentes aos vários modelos testados para a cinética de biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II), respectivamente, para concentrações iniciais de metal em solução de 10 e 100 mg l^{-1}.

No ajuste do modelo de Ritchie de segunda ordem modificado aos dados experimentais, $\beta_2 = 1$, o que indica que os dados experimentais obedecem a uma cinética de segunda ordem. Ora a cinética de Ritchie de segunda ordem, assenta no pressuposto de que dois sítios activos na superfície do adsorvente são ocupados por cada ião de adsorvato, hipótese similar à usada na dedução do modelo de pseudo segunda ordem. Assim, os dois modelos podem considerar-se equivalentes.

Dos resultados da Tabela B.1 e da observação das Figuras 8.1 a 8.4, pode afirmar-se que a concentração inicial de metal teve um efeito considerável na acumulação dos quatro iões estudados, sendo essa diferença mais acentuada nos casos do chumbo e do crómio, em que se registaram aumentos na quantidade total de metal acumulado aproximadamente proporcionais ao aumento da concentração inicial de metal (4,8 para 48,9 mg g^{-1} para o Pb(II) e 1,2 para 11,3 mg g^{-1} para o Cr(VI)).

A concentração inicial permite pois um importante gradiente para superar as resistências à transferência de massa dos catiões metálicos entre o meio aquoso e a fase sólida. Os resultados em apêndice (Tabela B.1) mostram claramente tal efeito. Quando a concentração inicial de Cd(II) e Zn(II) aumentou de 10 para 100 mg l^{-1}, a capacidade de remoção pelo musgo aumentou de 4,7 para 28,3 mg g^{-1} e de 4,4 para 15,2 mg g^{-1}.

Os resultados da Tabela 8.2 (ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais) mostram que a velocidade inicial de biossorção, h, aumenta com o aumento da concentração inicial de metal em solução. Os valores de h aumentaram de 0,966 para 7,66, para o Cd(II), de 0,779 para 2,27, para o Cr(VI), 5,34 para 16,5, para o Pb(II) e de 0,693 para 4,58 mg g^{-1} min^{-1}, para o Zn(II), quando se passou a concentração inicial de metal de 10 para 100 mg l^{-1}.

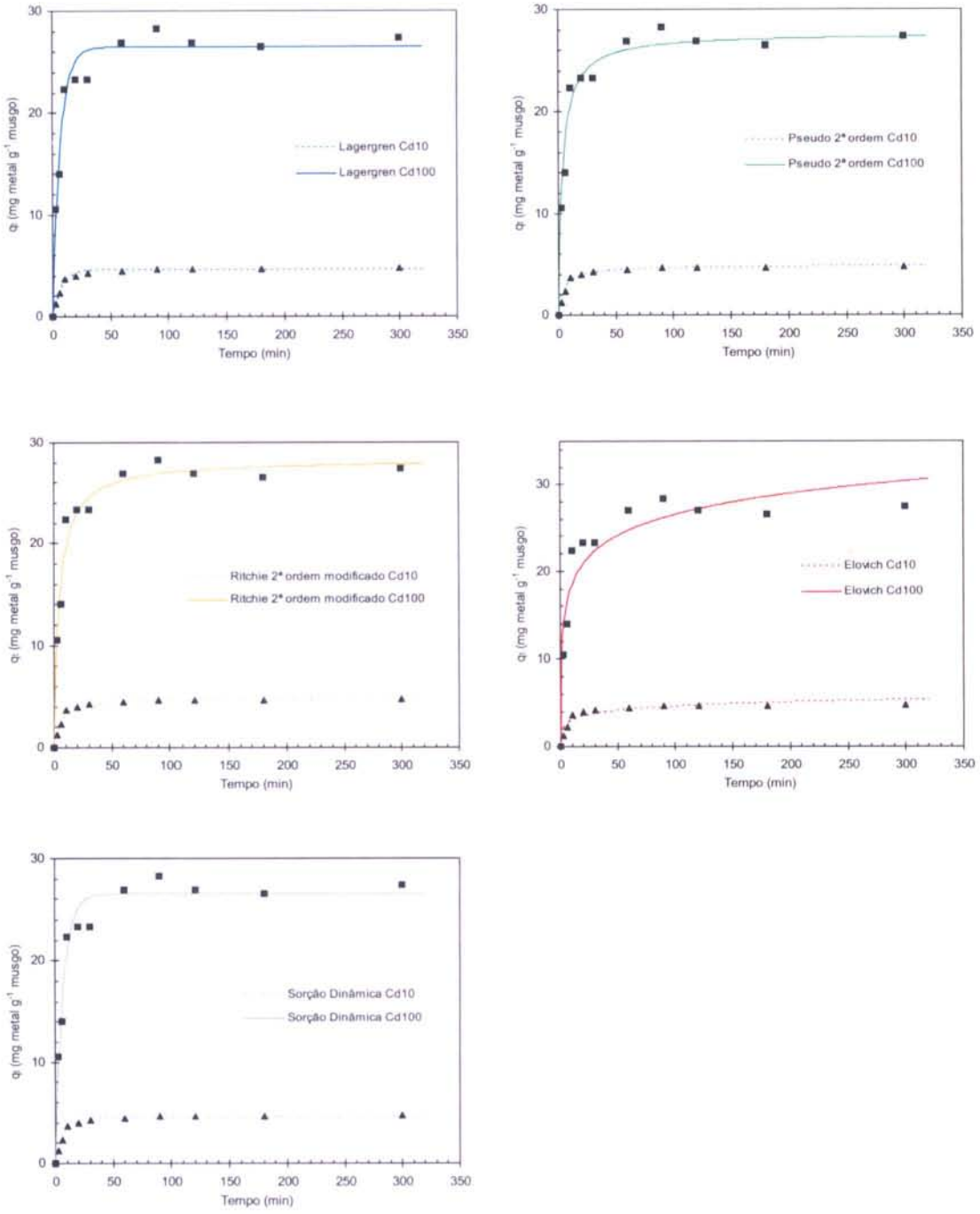


Figura 8.1 *Modelação da cinética de biossorção de Cd(II) por musgos aquáticos para concentração inicial de metal de 10 e 100 mg l^{-1}.*

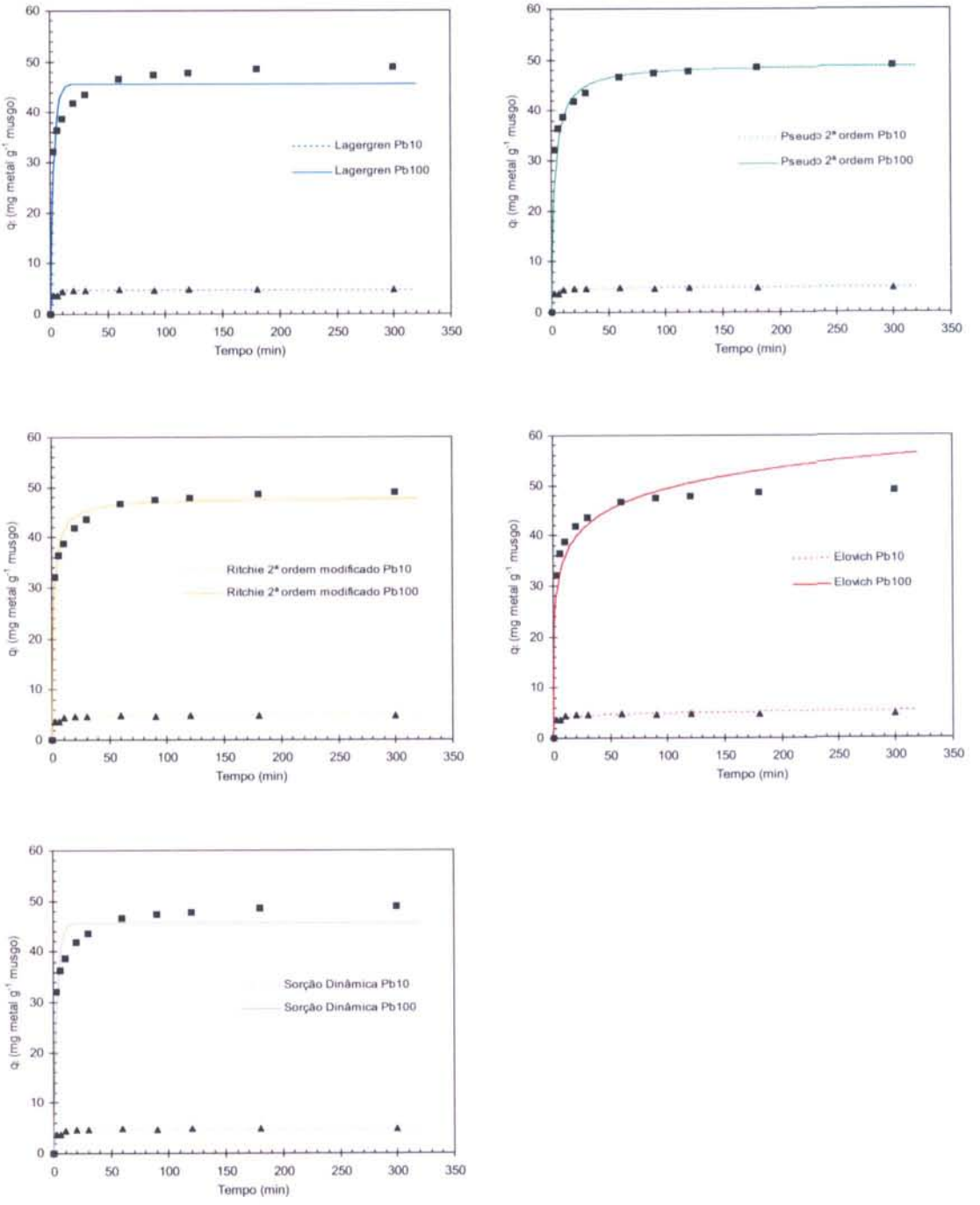


Figura 8.2 *Modelação da cinética de biossorção de Pb(II) por musgos aquáticos para concentração inicial de metal de 10 e 100 mg l^{-1}.*

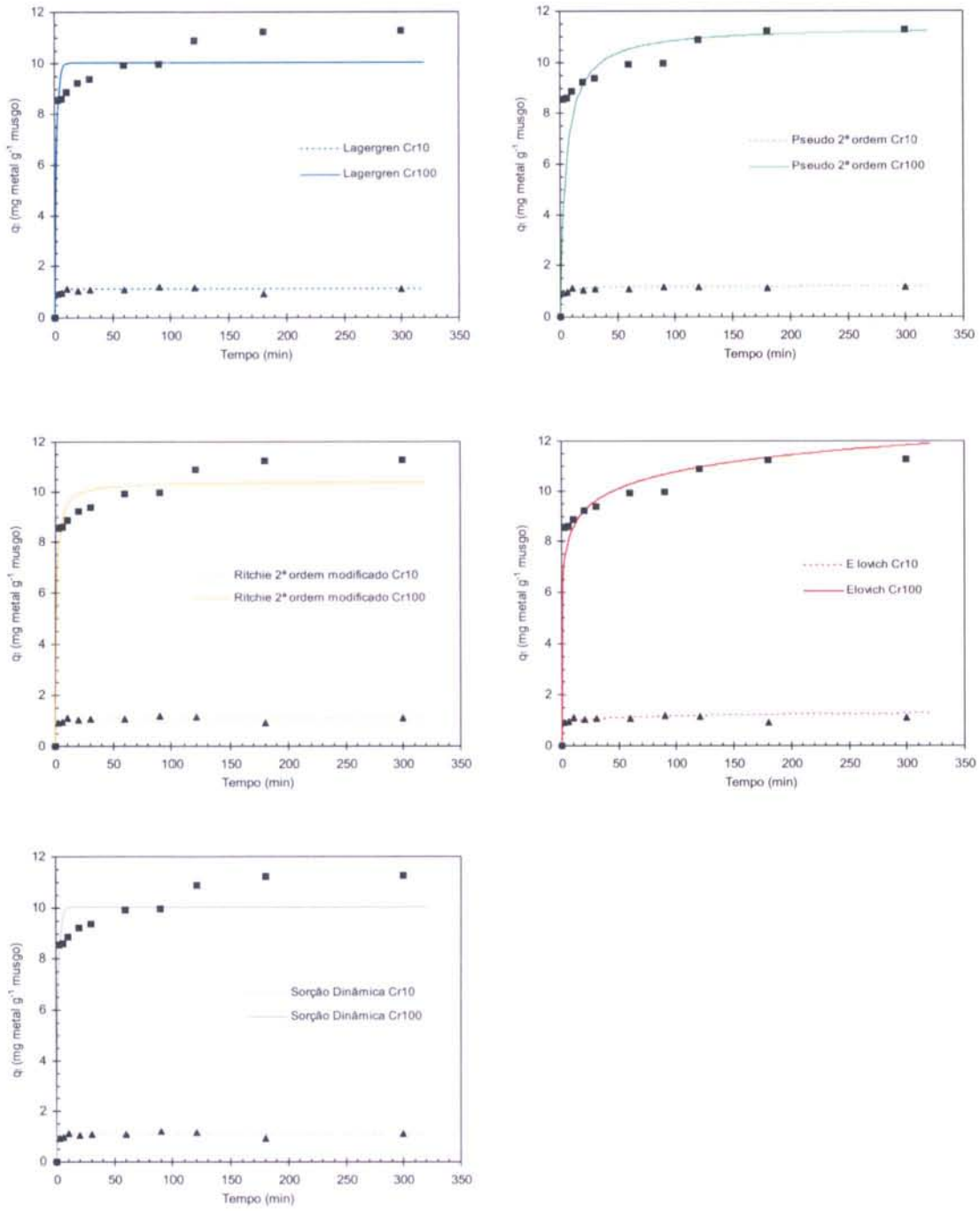


Figura 8.3 *Modelação da cinética de biossorção de Cr(VI) por musgos aquáticos para concentração inicial de metal de 10 e 100 mg l^{-1}.*

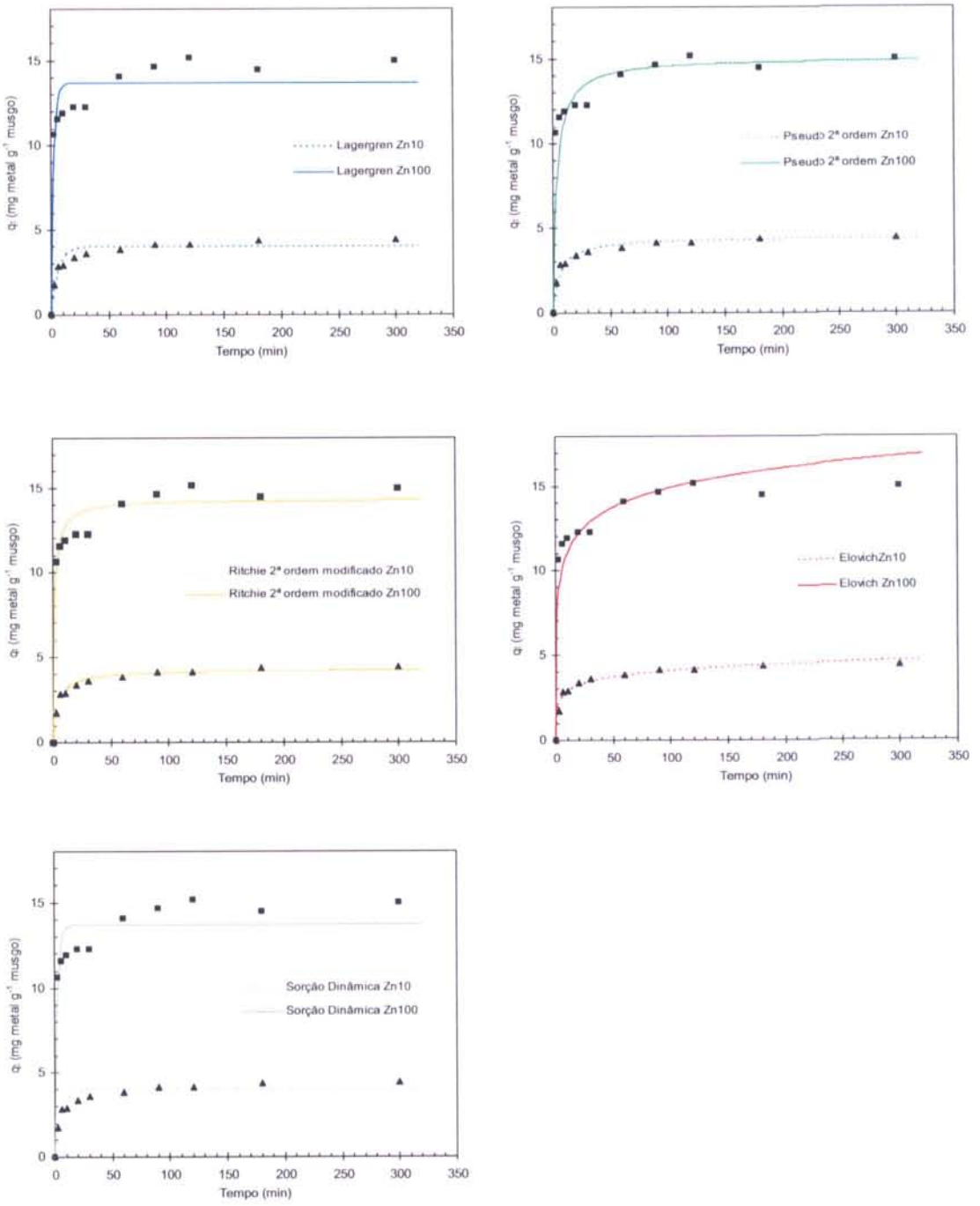


Figura 8.4 *Modelação da cinética de biossorção de Zn(II) por musgos aquáticos para concentração inicial de metal de 10 e 100 mg l^{-1}.*

A concentração inicial de metal pode influenciar de forma bastante acentuada o rendimento da biossorção (metal acumulado ao fim de 300 h / metal inicialmente disponível em solução), como mostra a Tabela 8.6. O rendimento da remoção de Zn(II) foi de 88% para uma concentração inicial de 10 mg l^{-1}, tendo baixado para 30% para 100 mg l^{-1}; situação similar ocorreu com o Cd(II), ao registar-se uma descida de 94% para 57%. O elevado rendimento da remoção observado para baixas concentrações iniciais de metal em solução está relacionado com a existência de um número constante de locais de fixação à superfície das partículas do adsorvente. Contudo, o chumbo foi insensível a esse efeito para a gama de concentrações estudada, certamente devido à sua elevada electronegatividade, que lhe confere uma afinidade elevada para os diferentes grupos funcionais disponíveis para a ligação do metal.

Tabela 8.6 Rendimento da biossorção em função da concentração inicial de metal em solução.

Metal/C (mg l^{-1})	Cd 10	Cd 100	Pb 10	Pb 100	Cr 10	Cr 100	Zn 10	Zn 100
Biossorção (%)	94	57	96	98	24	23	88	30

Low e Lee (1991) registaram também uma marcada influência da concentração inicial na acumulação de cádmio pelo musgo *Calymperes delessertii*. Tendências similares foram também observadas por investigadores que usaram, por exemplo, sub-produtos agrícolas, como casca de soja, semente de algodão, caule do arroz e bagaço da cana-de-açucar na adsorção de zinco (Marshall e Champagne, 1995), forragem de colza (Al-Asheh e Duvnjak, 1999) e folhas de chá usadas, tratadas quimicamente (Singh *et al.*, 1993), para remover iões de metais pesados em solução aquosa.

Os ensaios cinéticos mostram que o metal acumulado na planta ao fim de 2 horas é já praticamente o valor de saturação. A biossorção é relativamente rápida para a maior parte dos metais dissolvidos, pelo que é suficiente um período de contacto de 60 min para que uma percentagem muito significativa seja removida da solução, para concentrações iniciais até 100 mg l^{-1}. O pequeno período requerido para se atingir o equilíbrio é indicativo do potencial do musgo para uma rápida remoção de iões metálicos em solução.

Tem sido referido que na cinética de biossorção de iões metálicos é possível distinguir duas

fases: uma fase inicial em que a biossorção é rápida e a acumulação de metal significativa, e uma segunda fase lenta com uma contribuição relativamente pequena para o metal total adsorvido. As elevadas velocidades iniciais de biossorção registadas para a totalidade dos metais em análise sugerem que a adsorção ocorre principalmente na superfície do musgo.

A evolução da concentração com o tempo mostrada nas Figuras 8.1 a 8.4 denuncia a possibilidade duma adsorção dos iões metálicos em monocamada no musgo (Hasan *et al.*, 2000).

Estes resultados estão em consonância com estudos de biossorção usando vários tipos de biomassa. Na remoção de cádmio por um musgo, Low e Lee (1991) verificaram que o equilíbrio foi alcançado em cerca de 20 minutos, embora para concentrações iniciais bastantes menores que as do presente estudo. Hasan *et al.* (2000), usando cinzas de árvore-da-borracha, registaram uma adsorção significativa de Ni^{2+} ao fim de 60 min e o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 120 min para a gama 20 – 120 mg l^{-1}. Al-Asheh e Duvnjak (1997) observaram igualmente que o processo de sorção de diversos catiões metálicos (Cr^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}) foi muito rápido, já que a maioria dos iões metálicos adsorvidos se ligou ao sorvente nos primeiros cinco minutos do processo, seguindo-se um período em que a adsorção se tornou muito lenta. Na remoção de Cd^{2+} e Pb^{2+} pela planta aquática *Najas graminea*, Lee *et al.* (1999) registaram também curtos períodos de exposição antes de se alcançar o equilíbrio, aproximadamente 30 – 60 minutos para ambos os metais. Biomassa da cianobactéria *O. anguistissima* adsorveu quantidades apreciáveis de zinco, em solução aquosa, nos 15 min iniciais, sendo o equilíbrio atingido após 2 h (Ahuja *et al.*, 1999). Para biomassa de algas podiam referir-se também os estudos de Venkateswerlu e Stotzky (1989), Aksu e Kutsal (1990) e Akhtar *et al.* (1996) e muitos outros. Para materiais não-convencionais (casca de arroz e serradura) a quantidade de Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{6+} e Pb^{2+} adsorvido aumentou quando a concentração de metal em solução variou de 30 para 100 mg l^{-1}, tendo-se observado que o equilíbrio foi atingido ao fim de cerca de 150 min e foi independente da concentração inicial (Saravanane *et al.*, 2001). Uma sorção rápida de iões metálicos foi também observada por outros investigadores na adsorção de Cd^{2+} usando um carvão preparado a partir de cascas de amendoim (Periasamy e Namasivayam, 1994), na adsorção de Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} e Pb^{2+} por resíduos da produção de óleo de colza (Al-Asheh e Duvnjak, 1999) e na adsorção de Pb^{2+}

por bentonite (Naseem e Tahir, 2001). Factores como a área superficial das partículas de biomassa, a velocidade de agitação da mistura e mecanismos envolvidos na biossorção do metal, os quais podem depender do tipo de biomassa utilizada, podem influenciar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio.

Quanto à velocidade de remoção da solução, o Pb(II) foi o mais rápidamente removido, seguido do Cd(II) e Zn(II) e finalmente do Cr(VI), que foi adsorvido mais lentamente. Contudo, a quantidade total removida da solução registou o valor mais elevado para o chumbo. Para uma concentração inicial de 10 mg l^{-1}, foi removido 96% do Pb(II) em solução, e remoções de 94, 88 e 24% foram registadas para o Cd(II), Zn(II) e Cr(VI), respectivamente (Tabela 8.6). Quando a concentração inicial de metal em solução aumentou para 100 mg l^{-1}, a remoção de Pb(II) manteve-se elevada (98%) mas para o Cd(II) e Zn(II) caíu para, 57 e 30%, e para o Cr(VI) manteve-se em 24%. Assim, na gama 10 – 100 mg l^{-1}, a percentagem de Cd(II) e Zn(II) removido diminui quando a concentração inicial de metal em solução aumenta, enquanto que a percentagem de remoção de Cr(VI) e Pb(II) se mostrou independente da concentração inicial. A quantidade de catiões metálicos adsorvidos para uma dada concentração de equilíbrio aumenta na ordem Cr(VI) < Zn(II) < Cd(II) < Pb(II), o que pode ser explicado com base no peso atómico (Avery e Tobin, 1992).

A biossorção pode ainda estar directamente relacionada com a energia de hidratação, um parâmetro importante a ter em consideração na hidrólise dos catiões metálicos. De acordo com este parâmetro, bem como com a mobilidade iónica e o coeficiente de difusão (Tabela 8.7), os iões de Pb(II) têm um maior acesso à superfície de determinados poros que os restantes iões metálicos, o que pode conduzir a uma maior extensão do processo de adsorção. A menor extensão na sorção de Cd(II) ou Zn(II) em relação à de Pb(II) pode ser devido ao seu menor poder de polarização. Assim, as forças de interacção biomassa – Cd(II) (ou Zn(II)) são mais fracas que as correspondentes ao Pb(II), pelo que os catiões cádmio (ou zinco) serão somente retidos nos centros da superfície onde a densidade de cargas negativas seja maior do que a necessária para reter os catiões de Pb(II).

Tabela 8.7 Algumas propriedades dos catiões metálicos (Ricordel et al., 2001).

Catião	Mobilidade iónica ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)	Energia de hidratação (kcal/g-ião)	Coeficiente de difusão ($\Delta + 10^5\ cm^2\ s^{-1}$ a 25ºC)
Cd(II)	54,0	539	0,721
Pb(II)	70,0	362	0,930
Zn(II)	53,5	496	0,714

Foi usado por Ricordel *et al.* (2001) um carvão preparado a partir de cascas de amendoim na adsorção de Cd^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+} e Zn^{2+}. Em concordância com o presente estudo, os resultados mostraram que o Pb^{2+} tem uma maior afinidade para o carvão que os restantes catiões, tendo o autor suportado esses resultados com base nos parâmetros acima referidos.

A fraca remoção de Cr(VI), mesmo para uma concentração inicial de metal baixa, é explicada pelo facto de, a pH 5, a espécie em solução ser aniónica, de carga igual à dos grupos na superfície das células do adsorvente.

Duncan *et al.* (1994) concluíram que a biomassa apresenta especificidade em relação aos vários iões metálicos, em resultado da constituição polimérica da sua parede celular. Os iões metálicos estudados ligam-se certamente de forma distinta à biomassa de musgo, sendo mais um factor a ter em conta na explicação dos resultados obtidos.

8.1.2 Comparação estatística dos modelos

Na sequência do ajuste a cinco modelos cinéticos – Lagergren, pseudo-segunda ordem, Ritchie de segunda ordem modificado, de Elovich e Sorção Dinâmica – aos resultados experimentais, é importante averiguar qual dos modelos descreve melhor os valores observados.

Uma análise simplista, por comparação dos coeficientes de correlação dos diferentes ajustes para cada metal (Tabelas 8.1 a 8.5), permite constatar, que embora os valores sejam, em geral, elevados (> 0,90), os maiores correspondem ao modelo de pseudo-segunda ordem. Contudo, um bom coeficiente de correlação pode não ser sinónimo do melhor ajuste, o que levou a

recorrer a uma metodologia mais rigorosa para selecção do modelo que melhor prevê os dados experimentais.

A forma mais efectiva de comparar as melhorias significativas introduzidas por um modelo correlativo relativamente a um outro é usar um *Teste-F*. As variâncias para cada modelo foram determinadas simultaneamente com a estimativa dos parâmetros por regressão não-linear, usando o software comercial *Fig-P*, e são apresentadas na 3ª coluna das Tabelas 8.8 a 8.11.

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

$$F = \frac{S_A^2}{S_B^2} \tag{8.1}$$

A variância dos dados que é expectável produzirem o melhor ajuste ou uma melhoria significativa é colocada no denominador (S_B^2).

Nas Tabelas 8.8 a 8.11 apresentam-se os valores de F obtidos na comparação dos vários modelos para Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II), respectivamente. Este teste pode ser usado para saber se um dado modelo cinético é mais preciso que outro e, em segundo lugar, se existe uma diferença estatisticamente significativa na precisão dos dois modelos.

O modelo B ajustará melhor os dados experimentais que o modelo A, quando a razão das variâncias (Equação 8.1) for superior à unidade. A significância da melhoria conseguida por qualquer dos modelos é avaliada comparando os valores calculados de F com os valores de F crítico para um dado nível de probabilidade e para os graus de liberdade do sistema, para o numerador e o denominador. O valor de F crítico para um nível de probabilidade de 95% e para os graus de liberdade de cada sistema (10:10) é 2,98.

Tabela 8.8 *Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado à biossorção de Cd(II); graus de liberdade 10:10; Fcrítico = 2,98.*

Modelo	Ião/C (mg l^{-1})	Variância (S^2)	*F* calculado			
Lagergren (L)						
	Cd 10	$4,0x10^{-2}$				
Pseudo 2ª ordem (P)			P/L			
		$1,49x10^{-1}$	3,73			
Ritchie 2ª ord. mod. (Rm)			Rm/L	P/Rm		
		$7,3x10^{-2}$	1,83	2,04		
Elovich (E)			E/L	E/P	E/R	
		$2,53x10^{-1}$	6,33	1,70	3,47	
Sorção Dinâmica (SD)			SD/L	P/SD	R/SD	E/SD
		$4,0x10^{-2}$	1,00	3,73	1,83	6,33
Lagergren (L)						
	Cd 100	2,58				
Pseudo 2ª ordem (P)			L/P			
		$1,1x10^{-2}$	235			
Ritchie 2ª ord. mod. (Rm)			L/Rm	Rm/P		
		2,35	1,10	214		
Elovich (E)			E/L	E/P	E/Rm	
		6,62	2,57	602	2,82	
Sorção Dinâmica (SD)			L/SD	SD/P	SD/Rm	E/SD
		2,58	1,00	235	1,10	2,57

Tabela 8.9 *Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado à biossorção de Pb(II); graus de liberdade 10:10; Fcrítico = 2,98.*

Modelo	Ião/C (mg l^{-1})	Variância (S^2)	*F* calculado			
Lagergren (L)						
	Pb 10	$5,8x10^{-2}$				
Pseudo 2ª ordem (P)			L/P			
		$1,9x10^{-2}$	3,05			
Ritchie 2ª ord. mod. (Rm)			L/Rm	Rm/P		
		$2,2x10^{-2}$	2,64	1,16		
Elovich (E)			E/L	E/P	E/Rm	
		$9,5x10^{-2}$	1,64	5,00	4,32	
Sorção Dinâmica (SD)			SD/L	SD/P	SD/Rm	E/SD
		$5,8x10^{-2}$	1,00	3,05	2,64	1,64
Lagergren (L)						
	Pb 100	10,5				
Pseudo 2ª ordem (P)			L/P			
		$2,6x10^{-4}$	$403x10^{2}$			
Ritchie 2ª ord. mod. (Rm)			L/Rm	Rm/P		
		2,38	4,41	$915x10^{1}$		
Elovich (E)			L/E	E/P	E/Rm	
		13,1	0,80	$504x10^{2}$	5,50	
Sorção Dinâmica (SD)			L/SD	SD/P	SD/Rm	E/SD
		10,5	1,00	$403x10^{2}$	4,41	1,25

Tabela 8.10 Teste-F para um nivel de confiança de 95% aplicado à biossorção de Cr(VI); graus de liberdade 10:10; Fcrítico = 2,98.

Modelo	Ião/C (mg l^{-1})	Variância (S^2)	*F* calculado			
Lagergren (L)						
	Cr 10	$2,3x10^{-2}$				
Pseudo 2ª ordem (P)			P/L			
		6,13	267			
Ritchie 2ª ord. mod. (Rm)			L/Rm	P/Rm		
		$1,3x10^{-2}$	1,77	472		
Elovich (E)			E/L	P/E	E/Rm	
		$6,4x10^{-2}$	2,78	96	4,92	
Sorção Dinâmica (SD)			L/SD	P/SD	SD/Rm	E/SD
		$2,3x10^{-2}$	1,00	267	1,77	2,78
Lagergren (L)						
	Cr 100	$8,27x10^{-1}$				
Pseudo 2ª ordem (P)			L/P			
		$1,17x10^{-1}$	7,07			
Ritchie 2ª ord. mod. (Rm)			L/Rm	Rm/P		
		$5,15x10^{-1}$	1,61	4,40		
Elovich (E)			L/E	E/P	Rm/E	
		$2,77x10^{-1}$	2,99	2,37	1,86	
Sorção Dinâmica (SD)			L/SD	SD/P	SD/Rm	SD/E
		$8,27x10^{-1}$	1,00	7,07	1,61	2,99

Tabela 8.11 Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado à biossorção de Zn(II); graus de liberdade 10:10; Fcrítico = 2,98.

Modelo	Ião/C (mg l^{-1})	Variância (S^2)	*F* calculado			
Lagergren (L)						
	Zn 10	$1,08x10^{-1}$				
Pseudo 2ª ordem (P)			P/L			
		$2,90x10^{-1}$	2,69			
Ritchie 2ª ord. mod. (Rm)			L/Rm	P/Rm		
		$3,5x10^{-2}$	3,09	8,29		
Elovich (E)			L/E	P/E	E/Rm	
		$4,8x10^{-2}$	2,25	6,04	1,37	
Sorção Dinâmica (SD)			L/SD	P/SD	SD/Rm	SD/E
		$1,08x10^{-1}$	1,00	2,69	3,09	2,25
Lagergren (L)						
	Zn 100	1,51				
Pseudo 2ª ordem (P)			L/P			
		$3,4x10^{-2}$	44,4			
Ritchie 2ª ord. mod. (Rm)			L/Rm	Rm/P		
		$7,82x10^{-1}$	1,93	23,0		
Elovich (E)			L/E	E/P	E/Rm	
		1,22	1,24	35,9	1,56	
Sorção Dinâmica (SD)			L/SD	SD/P	SD/Rm	SD/E
		1,51	1,00	44,4	1,93	1,24

Uma conclusão preliminar diz respeito aos modelos cinéticos de Lagergren e de Sorção Dinâmica, que ajustaram de forma idêntica os dados experimentais na totalidade dos ensaios efectuados. Assim, para simplificar, as conclusões relativas ao modelo de Lagergren serão válidas para o modelo de Sorção Dinâmica, excepto quando dito algo em contrário.

Uma análise aos valores do *Teste-F* para concentração de Cd(II) em solução de 10 mg l^{-1} (Tabela 8.8), mostra que dos cinco modelos cinéticos usados, o que melhor ajusta os dados experimentais é o de Lagergren. O modelo de Lagergren não tem contudo uma precisão significativamente maior, para um nível de probabilidade de 95%, que o modelo de Ritchie de segunda ordem. Já para concentrações elevadas (100 mg l^{-1}), o melhor ajuste corresponde ao modelo de pseudo-segunda ordem, sendo significativa a melhoria proporcionada por este modelo face aos restantes.

Para o chumbo é o modelo de pseudo-segunda ordem que fornece o melhor ajuste dos dados experimentais (Tabela 8.9). Se, para concentrações elevadas, as melhorias deste ajuste são significativas para um nível de probabilidade de 95% face aos restantes modelos, o mesmo não acontece para concentrações baixas, em que não é significativa a diferença relativamente ao modelo de Ritchie.

A Tabela 8.10 mostra que, para Cr(VI) = 10 mg l^{-1}, o modelo de Ritchie de segunda ordem permite o melhor ajuste, mas não é significativa a melhoria conseguida quando comparado com o modelo de Lagergren. Para Cr(VI) = 100 mg l^{-1}, o modelo de pseudo-segunda ordem ajusta melhor os dados, não sendo contudo significativa essa melhoria quando este modelo é comparado com o de Elovich.

Para o zinco, a concentração elevada, o melhor ajuste foi proporcionado pelo modelo de pseudo-segunda ordem, sendo significativa a sua precisão relativamente aos restantes (Tabela 8.11). Para a concentração mais baixa foi o modelo de segunda ordem de Ritchie que melhor ajustou os dados experimentais, sem contudo ser significativa a sua precisão, para uma probabilidade de 95%, em relação ao modelo de Elovich.

Atendendo à similitude entre os modelos de pseudo-segunda ordem e de segunda ordem de Ritchie, pode dizer-se que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor ajustou os

dados experimentais. Estes resultados vêm suportar a proposta de que a quimissorção é a etapa limitante no processo global de biossorção de metais pelo musgo *Fontinalis antipyretica*, e simultaneamente que o mecanismo se traduz por um modelo de reacção de pseudo-segunda ordem (Ho, 2003).

O modelo de pseudo-segunda ordem tem sido aplicado com sucesso à sorção de iões metálicos, corantes e substâncias orgânicas em solução aquosa por diversos materiais, conforme se pode verificar na Tabela 8.12.

Tabela 8.12 Referências na literatura à aplicação com sucesso do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Adsorvente	Adsorvato	Referência
Alga marinha *Sargassum*	Cd(II)	Cruz *et al.* (2004)
Argila activada	Vermelho básico 18, azul ácido 9	Ho *et al.* (2001)
Arundo canes	Cd(II), Ni(II)	Basso *et al.* (2002)
Aspergillus niger	Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II)	Kapoor *et al.* (1999)
Aspergillus niger	Azul básico 9	Fu e Viraraghavan (2000)
Aspergillus niger	Azul ácido 29	Fu e Viraraghavan (2001)
Aspergillus niger	Vermelho do congo	Fu e Viraraghavan (2002)
Carvão activado	Cd(II), Co(II), Hg(II), Pb(II)	Krishnan e Anirudhan (2002, 2003)
Chlorella vulgaris	Cd(II)	Aksu (2001)
Feto de árvore	Cu(II	Ho (2003)
Grãos de cevada	Cd(II), Pb(II)	Low *et al.* (2000)
Fermento de padeiro	Cd(II)	Vasudevan *et al.* (2003)
Planta aquática *C. demersum*	Cu(II), Pb(II), Zn(II)	Keskinkan *et al.* (2004)
Polissacarídeos	Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II)	Reddad *et al.* (2002)
Quitina	Cd(II)	Benguella e Benaissa (2002)
Quitina, *Rhizopus arrhizus*	Cu(II), Cr(VI)	Sag e Aktay (2002b)
Resíduos de pneu	Cr(VI)	Hamadi *et al.* (2001)
Resíduos de tâmara	Azul de metileno	Banat *et al.* (2003)
Silica modificada	Cu(II), Pb(II)	Chiron *et al.* (2003)
Talo de banana	Hg(II)	Shibi e Anirudhan (2002)
Turfa	Pb(II)	Ho *et al.* (2001)
Turfa do musgo *Sphagnum*	Cu(II), Ni(II), Pb(II)	Ho e McKay (2000)

As curvas apresentadas nas Figuras 8.1 a 8.4 mostram uma variação da concentração de metal com o tempo, numa primeira etapa de biossorção, que está relacionada com o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido, β_L (Weber e Morris, 1962). Esta transferência de massa externa é caracterizada por uma taxa de adsorção inicial do soluto, que pode ser calculada a partir do declive inicial da representação de C_t / C_0 em função de t (Figura 8.5 e Figura 8.6). Para o cálculo destes declives podem ser considerados os primeiros 6 minutos, período em que a relação foi considerada linear, procedimento utilizado por outros autores (Keskinkan *et al.*, 2004).

Os ajustes lineares forneceram, para uma concentração inicial de metal de 10 mg l^{-1}, taxas de adsorção inicial de 0,123, 0,0957, 0,0957 e 0,0323 min^{-1} para Pb(II), Cd(II), Zn(II) e Cr(VI), respectivamente. Para uma concentração inicial de 100 mg l^{-1}, as taxas iniciais foram de 0,121, 0,0429, 0,0385 e 0,0287 min^{-1}. Os resultados mostram que a difusão no filme foi significativa para concentrações baixas de cádmio e zinco, o que é atestado pela variação da taxa inicial de adsorção quando a concentração inicial de metal aumentou de 10 para 100 mg l^{-1}. Aos valores elevados da concentração inicial de metal em solução correspondeu um maior gradiente de concentração, que fez diminuir a resistência à transferência de massa externa.

Os valores das taxas de adsorção inicial foram razoavelmente concordantes com os registados por Keskinkan *et al.* (2003, 2004) para adsorção de Pb^{2+}, Zn^{2+} e Cu^{2+} em macrófitas aquáticas. Outros resultados idênticos foram obtidos por Vasudevan *et al.* (2003), Sag e Aktay (2000) e Jansson-charrier *et al.* (1996) para a adsorção de Cd^{2+} em fermento de padeiro e Cr^{6+} em quitina, respectivamente.

Acontece ainda que, em muitas situações, é possível que a difusão nas partículas de adsorvente seja a etapa limitante do processo de adsorção, o que pode ser determinado pela Equação 5.85.

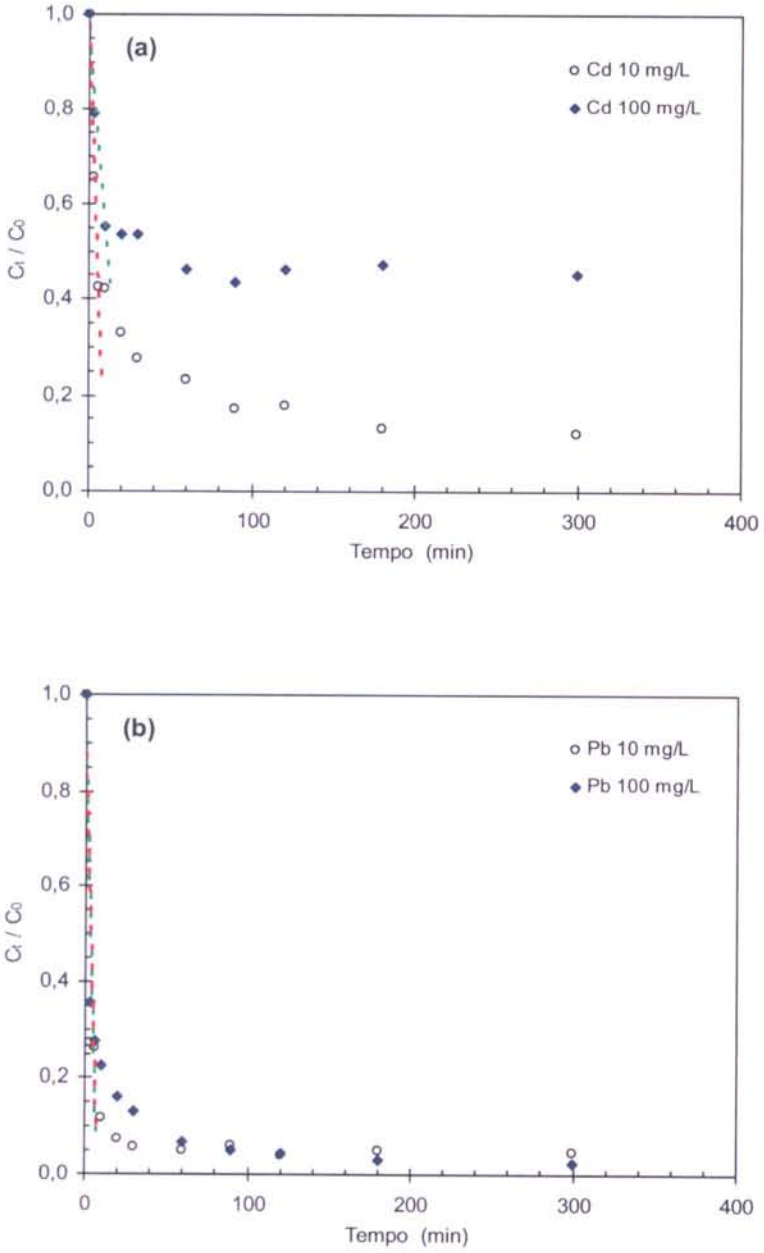
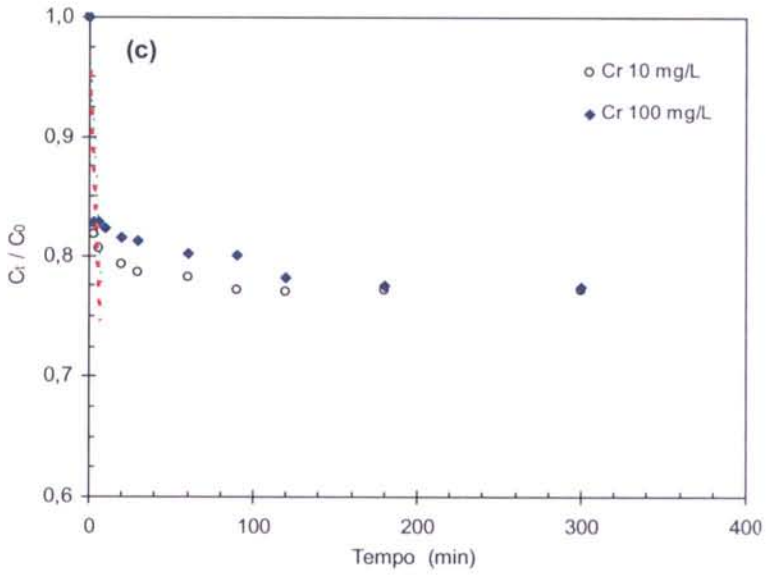


Figura 8.5 *Variação de C_t / C_0 com o tempo para (a) cádmio e (b) chumbo, e ajuste linear dos valores iniciais ($t < 6$ min).*



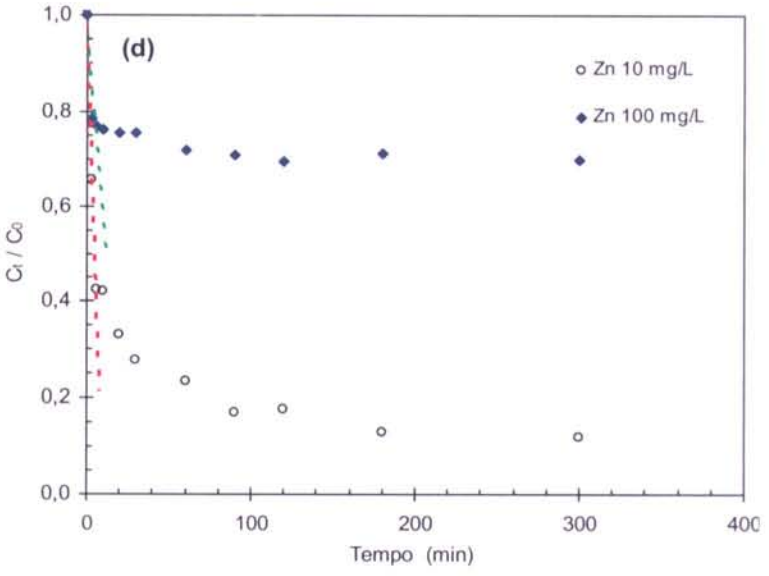


Figura 8.6 *Variação de C_t / C_0 com o tempo para (c) crómio e (d) zinco,* e ajuste linear dos valores iniciais (t < 6 min).

A Figura 8.7 mostra uma relação linear para o sistema biossorvente – Cr(VI) durante todo o processo, o que indica que a difusão intraparticular está envolvida no processo de adsorção deste catião; mas, como a linha não passa pela origem, a difusão intraparticular não é a etapa limitante (Weber e Morris, 1963). O maior declive do ajuste linear para a concentração inicial de 100 mg Cr(VI) l^{-1} face à de 10 mg Cr(VI) l^{-1}, é demonstrativo do maior contributo da difusão intraparticular para o metal adsorvido pelo musgo a concentrações iniciais elevadas, como era esperado.

Para biossorção de zinco a uma concentração inicial elevada, 100 mg l^{-1}, só a difusão intraparticular surge envolvida no processo, como atesta a relação linear obtida para a totalidade do período de sorção, não sendo contudo a etapa que governa o processo (Figura 8.7b).

Na biossorção de Zn(II) com concentração inicial de 10 mg l^{-1} e de Cd(II) e Pb(II) (concentrações de 10 e 100 mg l^{-1}), as linhas obtidas apresentam uma parte curva e outra aproximadamente linear, o que sugere a existência de dois tipos de difusão neste processo (Figura 8.7). Taty-Costodes *et al.* (2003) registaram resultados similares ao estudarem a sorção de cádmio e chumbo por serradura de *Pinus sylvestris*. Outros autores, Keskinkan *et al.* (2003, 2004), Kandah (2001), Ho *et al.* (1996) e Fernandez *et al.* (1996) referiram igualmente este tipo de não-linearidade.

A porção recta inicial representa a difusão no filme, sendo que a porção linear subsequente é característica de uma difusão intraparticular. Assim, o declive da porção linear final pode ser usado para obter a constante de difusão intraparticular, k_{dp}.

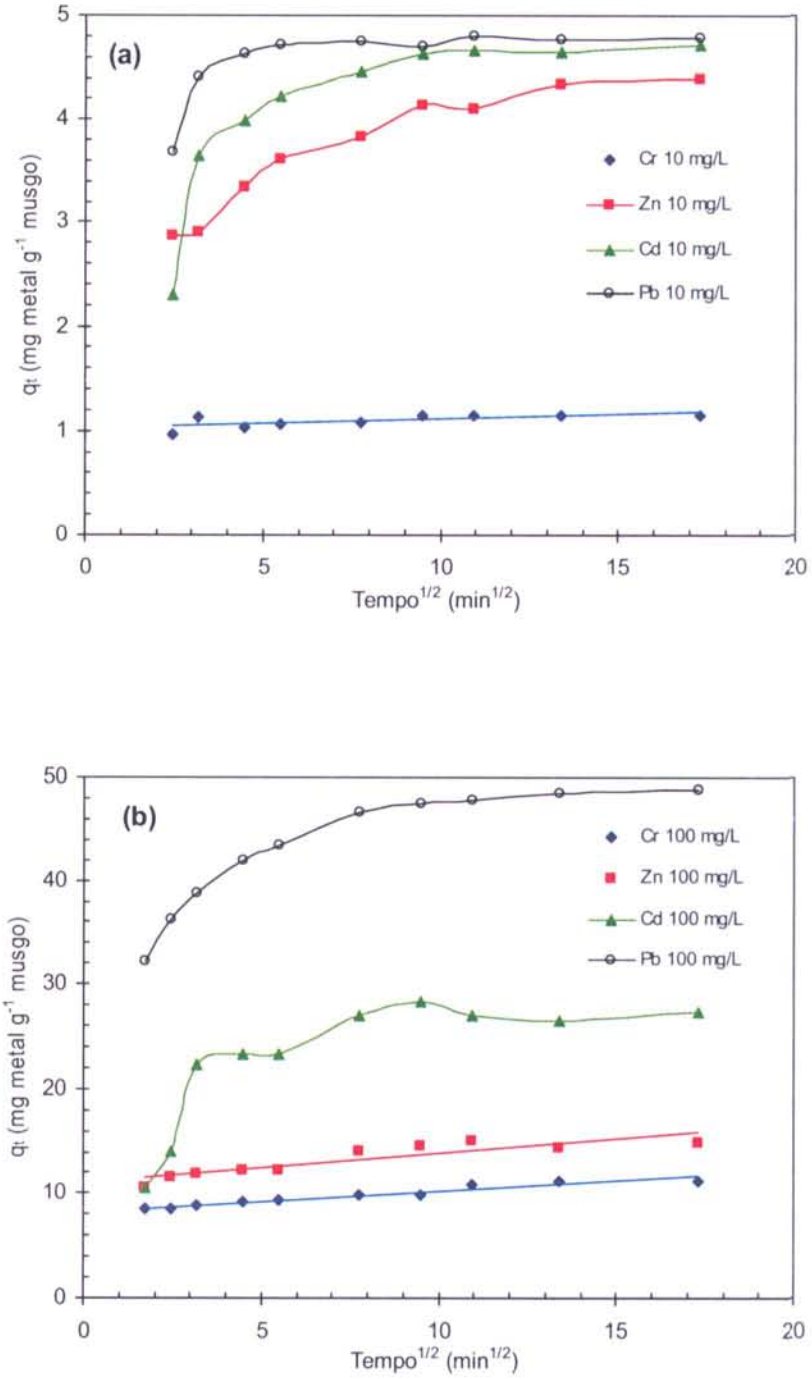


Figura 8.7 *Curvas da difusão intraparticular para cádmio, chumbo, crómio e zinco em biomassa do musgo Fontinalis antipyretica.*

Segundo uma metodologia apresentada por Ho *et al.* (1996) e também aplicada por Keskinkan *et al.* (2003, 2004), é ainda possível obter uma velocidade de acumulação inicial do metal, *j*, por ajuste aos valores entre 6 min e o instante em que deixou de ser possível assumir a linearidade da relação. Na Tabela 8.13 são apresentados os valores desse parâmetro.

Tabela 8.13 Valores da velocidade inicial j para cada metal e diferentes concentrações iniciais de metal em solução.

Ião metálico	C (mg l^{-1})	j (mg g^{-1} $min^{-1/2}$)	R^2
Cádmio	10	1,1123	0,939
Zinco	10	1,1394	0,986
Chumbo	10	1,4220	0,996
Cádmio	100	6,7472	0,973
Chumbo	100	15,521	0,966

De salientar que embora esta velocidade inicial tenha unidades de mg g^{-1} $min^{-1/2}$, não corresponde a uma quantificação directa da velocidade de difusão na partícula, podendo contudo ser interpretada em termos relativos. A equação teórica de difusão de Weber e Morris (1963) refere que, no caso da difusão na partícula ser a única etapa determinante no processo de adsorção, a taxa relaciona-se directamente com a raiz quadrada da concentração inicial de metal (Ho *et al.*, 1996). Admitindo, então, que:

$$j = (C_0)^n \tag{8.2}$$

e usando os valores de *j* da Tabela 8.13, obtiveram-se para *n* valores de 0,046 (Cd 10), 0,057 (Zn 10), 0,153 (Pb 10), 0,829 (Cd 100) e 1,191 (Pb 100). Estes valores confirmam que a difusão na partícula não é o único mecanismo envolvido, além de que não é a etapa limitante do processo de adsorção.

Como conclusão do estudo cinético efectuado pode afirmar-se que, estando ou não envolvidos mecanismos de difusão no filme e/ou na partícula, o que depende do catião metálico e da concentração inicial em solução, a quimissorção foi a etapa limitante no processo global de biossorção de metais pelo musgo *Fontinalis antipyretica*, de acordo com o mecanismo de reacção de pseudo-segunda ordem.

A biossorção dos catiões metálicos ocorre provavelmente por uma reacção de permuta à superfície, até que todos os grupos funcionais na superfície fiquem ocupados. Então, os iões difundem-se para o interior dos poros do adsorvente para nova reacção. Conclusões similares foram obtidas por Ho e McKay (1999) para a adsorção do corante vermelho básico 22 numa casca, seguindo um mecanismo de reacção química de pseudo-segunda ordem. *Banat et al.* (2003) registaram resultados idênticos na adsorção de azul metileno por casca de tâmara. Na remoção de iões de Cu^{2+} por fetos, a taxa de adsorção pareceu ser controlada por um processo químico, de acordo com um mecanismo de reacção de pseudo-segunda ordem (Ho, 2003). Nos três casos referidos, os adsorventes usados são parcialmente compostos por lenhina, componente que contém grupos ácidos permutáveis (ácidos húmicos e fúlvicos), que podem permutar com os iões metálicos ou do corante e deste modo levar a que um mecanismo de adsorção química seja predominante no sistema global de sorção.

8.1.3 Efeito da concentração de biossorvente

O efeito da concentração de musgo, X_{ads}, foi estudado para uma concentração inicial de metal em solução de 10 mg l^{-1} (Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II)) e 500 mg de musgo em 50 ml de solução (Tabela B.2), sendo os resultados comparados com a concentração habitual de musgo (2 g l^{-1}). Para o ião Zn(II) foi ainda estudada uma solução com a concentração de 100 mg l^{-1} em contacto com uma massa de biossorvente de 250 mg em 50 ml de solução (5 g l^{-1}), embora os resultados sejam apenas apresentados no Anexo B.

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 8.8, bem como o respectivo ajuste pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Os parâmetros do modelo (q_e, k_2), o respectivo coeficiente de correlação (R^2) e a velocidade de biossorção inicial (h) para as concentrações de biomassa usadas constam da Tabela 8.14. Os intervalos de confiança obtidos, para um nível de confiança de 95%, mostram que todos os parâmetros são estatisticamente significativos. Os coeficientes de correlação dos ajustes são superiores a 0,999 para todos os sistemas, com uma única excepção, indicando uma vez mais que o processo de biossorção dos quatro iões metálicos estudados parece ser controlado quimicamente, de acordo com um

mecanismo de reacção de pseudo-segunda ordem.

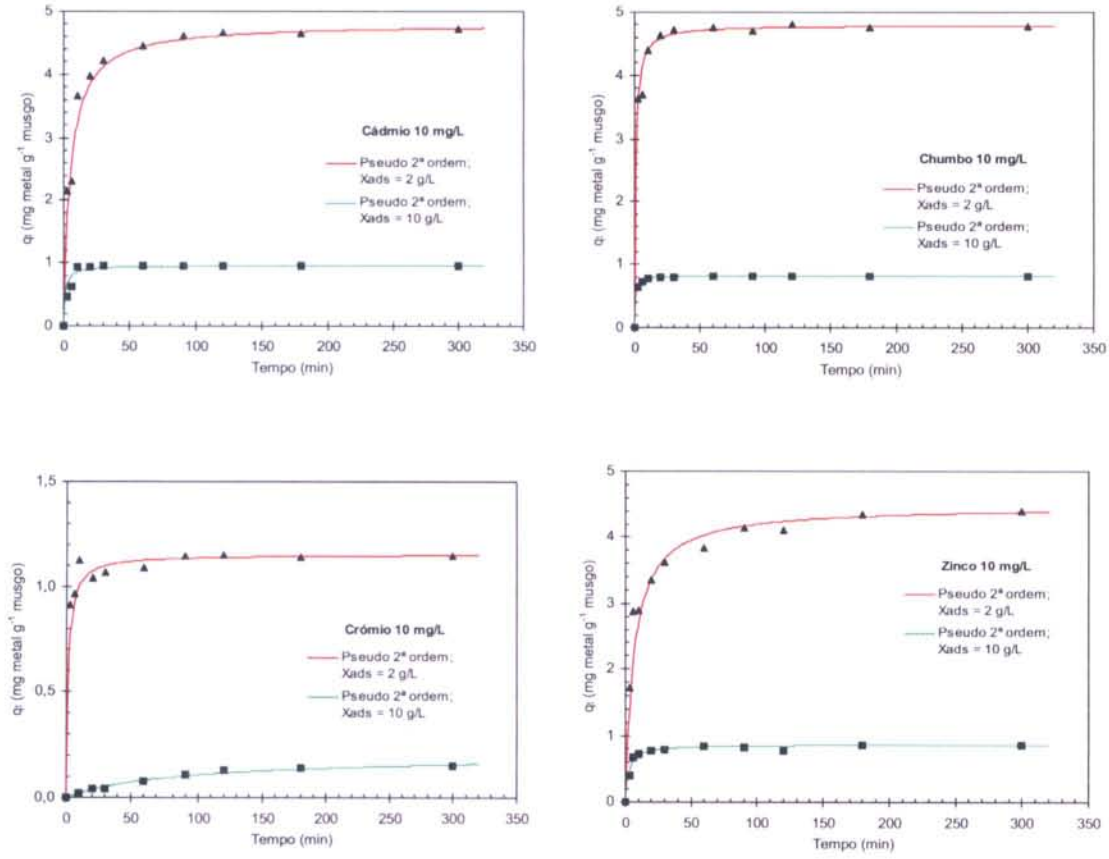


Figura 8.8 *Cinética de pseudo-segunda ordem para a biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) na F. antipyretica, em diferentes concentrações.*

Os valores da capacidade de biossorção no equilíbrio, q_e, variaram inversamente com a massa de adsorvente. Registou um decréscimo de 4,78 para 0,96, 4,79 para 0,815, 1,15 para 0,20 e 4,46 para 0,866 mg g^{-1}, quando a dose de musgo aumentou de 2 para 10 g l^{-1}, para o Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II), respectivamente. No entanto, a massa total de metal acumulada é praticamente independente da concentração de musgo.

Tabela 8.14 Parâmetros de ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem para a biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II), usando diferentes concentrações de musgo.

Metal / C (mg l^{-1})	X_{ads} (g l^{-1})	q_e (mg g^{-1})	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	R^2	h (mg g^{-1} min^{-1})
Cd 10	2	4,78 ± 0,04	0,05 ± 0,01	1,00	1,14
	10	0,96 ± 0,01	0,8 ± 0,7	1,00	0,737
Pb 10	2	4,79 ± 0,03	0,2 ± 0,1	1,00	4,59
	10	0,815 ± 0,002	2,1 ± 0,1	1,00	1,39
Cr 10	2	1,15 ± 0,01	0,6 ± 0,4	0,999	0,793
	10	0,20 ± 0,03	0,06 ± 0,04	0,972	0,0009
Zn 10	2	4,46 ± 0,09	0,04 ± 0,01	0,999	0,796
	10	0,866 ± 0,006	0,5 ± 0,2	1,00	0,375

Para X_{ads} = 10 g l^{-1}, a concentração de metal na fase líquida (C_e) em equilíbrio com a concentração no musgo (q_e) foi calculada por balanço material ($C_0V = C_eV + mq_e$) obtendo-se os valores de 0,49, 1,85, 8,0 e 1,43 mg l^{-1} para Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II), respectivamente. Os valores de q_e não foram limitados pelo esgotamento do metal em solução.

A partir do balanço global ao metal e dos valores de q_e da isotérmica de Langmuir (Tabelas 8.16, 8.17, 8.21, 8.28 e 8.29), é possível calcular para a concentração inicial de metal de 10 mg l^{-1} e X_{ads} = 2 e 10 g l^{-1}, os valores C_{et} e q_{et} dados pela isotérmica (Tabela 8.15).

As concentrações de equilíbrio obtidas pelas duas metodologias registam, nalguns casos, diferenças relativas significativas. Uma vez que as condições operatórias (pH inicial, temperatura e composição da água) foram idênticas, as diferenças estão provavelmente relacionadas com a heterogeneidade do material e o facto dos musgos mortos utilizados serem provenientes de amostras colhidas no rio em épocas diferentes do ano. Além disso, os erros associados à determinação experimental das concentrações na fase líquida fazem com que, pequenas variações dessas concentrações, se possam traduzir em variações significativas de q_e.

Tabela 8.15 *Concentrações de equilíbrio de metal no líquido e no musgo, obtidas através do modelo de pseudo-segunda ordem (C_e, q_e)* e isotérmica de Langmuir *(C_{et}, q_{et}).*

Metal / C (mg l^{-1})	X_{ads} (g l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})	C_{et} (mg l^{-1})	q_{et} (mg g^{-1})
Cd 10	2	0,40	4,78	1,81	4,1
	10	0,49	0,96	0,38	0,97
Pb 10	2	0,42	4,79	0,083	4,98
	10	1,85	0,815	0,016	1,02
Cr 10	2	7,7	1,15	7,3	1,33
	10	8,0	0,20	3,5	0,65
Zn 10	2	1,08	4,46	2,35	3,83
	10	1,34	0,866	0,46	0,953

Autores como Venkataraman *et al.* (1988) e Sampedro *et al.* (1995) apontam ainda como possível explicação um aumento da resistência difusional associada à diminuição acentuada da concentração de metal em solução. Um ensaio adicional realizado com uma concentração inicial de 100 mg Zn(II) l^{-1} conduziu a capacidades de adsorção no equilíbrio de 15,1 e 8,7 mg g^{-1} para concentrações de musgo de 2 e 5 g l^{-1}, respectivamente. Tal corresponde a um aumento da quantidade de metal acumulado, pelo que, para concentrações iniciais de metal elevadas, é menor o efeito da resistência ao transporte por difusão.

Garg *et al.* (2004) e Padmavathy *et al.* (2003) registaram uma tendência idêntica à deste estudo para a adsorção de Cr^{6+} por serradura tratada e de Ni^{2+} por fermento de padeiro, respectivamente. Igualmente Sampedro *et al.* (1995) e Venkataraman *et al.* (1988), usando biomassa microbiana, observaram que uma menor quantidade de massa de células permitiu obter maior acumulação de Cd^{2+} por unidade de massa de biossorvente.

Existem, contudo, trabalhos em que foi registado um aumento da capacidade de sorção com o aumento da dosagem de adsorvente (Selvaraj *et al.*, 1997; Benguella e Benaissa, 2002; Chegrouche e Bensmaili, 2002; Selvaraj *et al.*, 2003).

A Figura 8.8, mostra também que a massa de musgo tem influência sobre o tempo requerido para alcançar o equilíbrio. Para o ião Cd(II), a uma concentração de musgo baixa (2 g l^{-1}) o equilíbrio parece ter sido alcançado após 100 minutos, enquanto que a uma concentração

elevada (10 g l^{-1}) o equilíbrio foi atingido ao fim de 10 – 20 minutos. Os iões de Pb(II) e Zn(II) apresentaram uma tendência no mesmo sentido. Para os iões Cr(VI), a influência fez-se sentir em sentido oposto, o que pode ser devido ao facto de as experiências com $Cr_2O_7^{2-}$ terem sido realizadas a pH superior ao óptimo. Relativamente à constante de sorção de pseudo-segunda ordem, k_2, o Cr(VI) apresenta também um comportamento diferente dos outros três iões metálicos (Tabela 8.14). Padmavathy *et al.* (2003), na biossorção de Ni(II) por fermento de padeiro, obtiveram resultados similares aos deste estudo para Cd(II), Pb(II) e Zn(II). Um período de contacto menor para alcançar o equilíbrio com a diminuição da dose de adsorvente, como observado neste estudo para o Cr(VI), foi registado para a remoção de Cd^{2+} por quitina (Benguella e Benaissa, 2002).

Conclusões idênticas às obtidas no presente trabalho foram ainda registadas por Ho *et al.* (2000), no estudo da biossorção de iões de Pb(II) por turfa. Quando a dose de turfa aumentou de 4 para 32 g l^{-1}, a capacidade de sorção de equilíbrio diminuiu de 24 para 3 mg g^{-1}. Para a mesma variação da concentração de adsorvente, a constante de pseudo-segunda ordem aumentou de 8,88 x 10^{-3} para 2,14 g mg^{-1} min^{-1}, mostrando claramente uma diminuição do tempo de contacto requerido para alcançar a saturação. Ho (2003) obteve resultados similares para a remoção de iões de Cu(II) em solução aquosa por fetos.

Para os iões Cd(II), Pb(II) e Zn(II), enquanto k_2 aumentou, a velocidade de sorção inicial apresentou uma variação em sentido contrário, para concentrações de adsorvente, X_{ads}, de 2 e 10 g l^{-1}. Comportamento oposto foi registado por Vasudevan *et al.* (2003), ao estudarem a biossorção de Cd^{2+} por fermento de padeiro. Na biossorção de Cr(VI), a velocidade de sorção inicial diminuiu quando a concentração de adsorvente aumentou de 2 para 10 g l^{-1}.

Dado que a concentração de adsorvente usada afecta o tempo de contacto para alcançar o equilíbrio, no projecto de equipamento para remoção de metais pesados deve ter-se em conta este aspecto.

8.2 Isotérmicas de biossorção

Foram realizados ensaios de equilíbrio em sistema fechado para estudar a biossorção de Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II) por biomassa do musgo aquático *Fontinalis antipyretica*. A partir dos estudos de equilíbrio de sorção é possível conhecer a capacidade do adsorvente. Por outro lado, foi avaliada a influência da concentração inicial de ião metálico, pH inicial, temperatura, dureza da água e natureza do sal de metal usado no processo de biossorção.

A capacidade de biossorção é descrita por uma isotérmica de biossorção caracterizada por certos parâmetros, cujos valores reflectem as propriedades da superfície e afinidade do biossorvente. Uma descrição matemática precisa da isotérmica de equilíbrio, de preferência baseada no mecanismo de sorção correcto, é indispensável para o projecto de sistemas de sorção. Nesta perspectiva, foram usados os modelos das isotérmicas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Langmuir-Freundlich (Capítulo 5) para descrever o equilíbrio de biossorção. Os modelos foram ajustados aos dados experimentais por regressão não-linear usando o software comercial *Fig P* da Biosoft.

8.2.1 Efeito do pH inicial na biossorção

Estudos recentes de biossorção de iões metálicos em solução aquosa têm mostrado que o pH é um parâmetro que afecta significativamente este processo (Lee *et al.*, 1998; Yetis *et al.*, 2000; Aksu, 2001; Cossich *et al.*, 2002; Bishnoi *et al.*, 2004). Verificou-se que a acumulação de Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II) pelo musgo aquático *Fontinalis antipyretica* também é função do pH inicial da solução (Tabela C.1 a C.15).

O efeito do pH na biossorção dos iões metálicos foi estudado para concentrações iniciais de metal de 10, 20, 60 e 100 mg l^{-1}, concentração de biossorvente de 2 g l^{-1} (seleccionada a partir do estudo cinético) e uma temperatura de 20ºC. Foi utilizada a fracção granulométrica de partículas com diâmetro no intervalo 150 – 300 μm.

Como pode ser visto na Figura 8.9, a capacidade de biossorção dos iões Cd(II), Pb(II) e Zn(II)

no equilíbrio exibiu um comportamento idêntico na gama de pH estudada (3 – 6). A quantidade de cádmio e chumbo acumulado no equilíbrio aumentou até pH 4 e depois manteve-se praticamente constante, enquanto para o zinco esse aumento se prolongou até valores de pH próximos de 5. Para concentração inicial em solução de 100 mg l^{-1}, o valor acumulado no equilíbrio foi 23,7, 48,6 e 13,6 mg g^{-1} a pH 5,0 ± 0,1, para Cd(II), Pb(II) e Zn(II), respectivamente. A capacidade de biossorção diminui drasticamente para valores de 4,2 mg g^{-1} (Zn) e 11,1 mg g^{-1} (Cd) quando o pH diminui para 3.

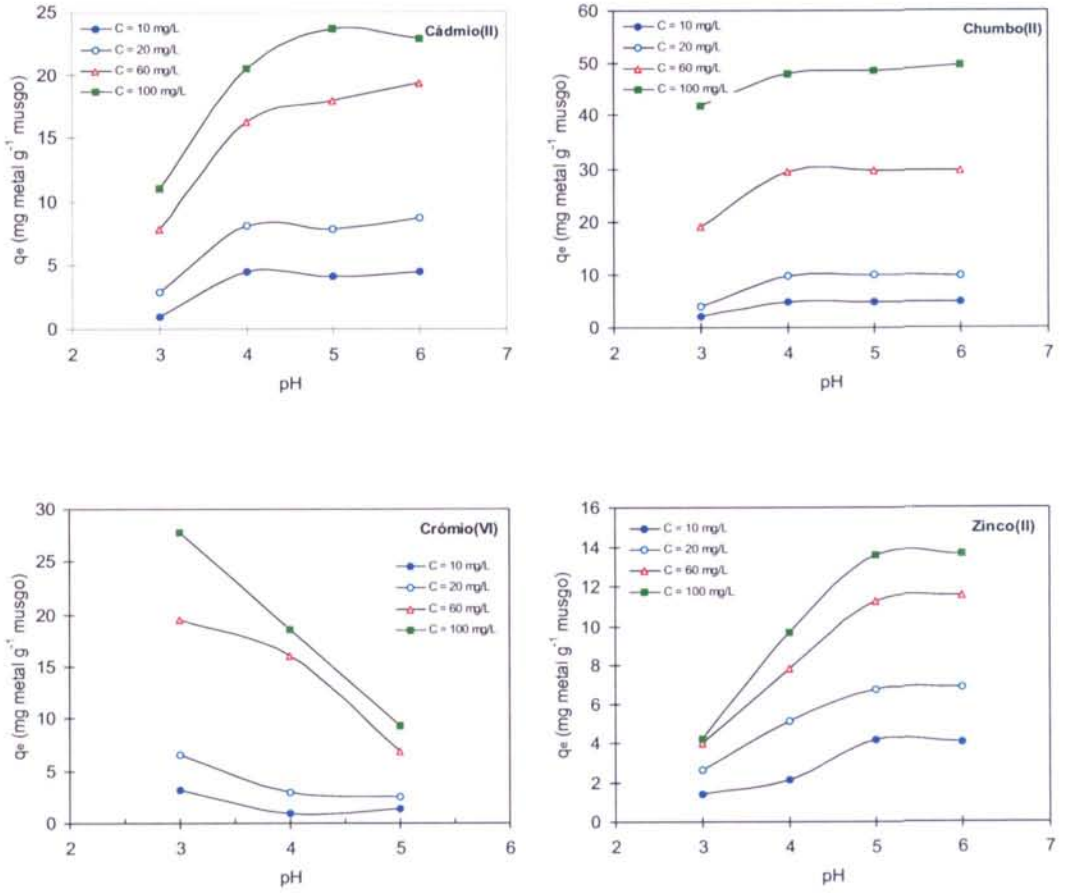


Figura 8.9 *Efeito do pH na biossorção por Fontinalis antipyretica a diferentes concentrações iniciais de metal em solução.*

A acumulação de iões de Cd(II), Pb(II) e Zn(II) mostra uma clara tendência para valores negligenciáveis quando o pH inicial da solução é inferior a 3, o que indica da possibilidade de

usar água acidificada para a eluição do metal e consequente regeneração da biomassa.

Uma tendência contrária foi registada para a biossorção de crómio, que diminui quando o pH aumentou de 3 para 5. Para uma concentração inicial de crómio de 100 mg l^{-1} registou-se uma capacidade de sorção no equilíbrio de 27,7 a pH 3,0 ± 0,1. Esta capacidade diminui para 9,3 mg g^{-1} quando o pH se aproximou de 5.

Várias razões podem ser apontadas como possível explicação para o comportamento do musgo na biossorção de iões metálicos relativamente ao pH. A parede das células de *Fontinalis antipyretica* contém um considerável número de grupos funcionais superficiais, principalmente carboxílicos. A dependência da acumulação de metal do pH pode estar basicamente relacionada com estes grupos funcionais e ainda com a química (especiação) dos iões metálicos em solução aquosa (Yetis *et al.*, 2000; Cho e Kim, 2003; Zouboulis *et al.*, 2004). Os iões metálicos sofrem fenómenos de hidrólise, dependendo as espécies hidrolisadas em solução do pH, podendo cada uma delas exibir uma afinidade diferente para os grupos funcionais na parede das células. Para valores de pH menores que 5, metais pesados como o chumbo, cádmio e zinco estão presentes em solução na forma iónica livre, pelo que o aumento da biossorção de metal mostrado na Figura 8.9 para valores de pH no intervalo 3 a 4 – 5 não pode ser explicado pela especiação metálica. Serão provavelmente o tipo e estado iónico dos grupos funcionais na parede das células de musgo os responsáveis pela extensão da biossorção.

Os musgos contêm essencialmente grupos funcionais ácidos fracos e básicos. Da teoria do equilíbrio ácido-base, na gama de pH 2,5 – 5, a ligação de catiões de metais pesados é, em primeira instância, função do estado de dissociação dos grupos ácidos fracos. Os grupos carboxílicos (-COOH) são os mais determinantes no processo de acumulação de metais por materiais biológicos (Kratochvil e Volesky, 1998; Norton *et al.*, 2004). Daqui infere-se que o estado iónico dos grupos funcionais na parede das células pode explicar a dependência do pH da biossorção.

Na literatura têm sido apresentados para as constantes de ionização (pK_a) de vários grupos carboxílicos valores em torno de 4 – 5 (Segel, 1976), o que está de acordo com o valor de 3,7 obtido para o musgo por titulação potenciométrica. Deste modo, a biossorção de iões

metálicos depende da protonação ou desprotonação dos grupos carboxílicos, tendo como referencial o seu pK_a, em torno de 3,7. Para valores de pH baixos, os ligandos na parede das células estão intimamente associados aos iões H^+ que restringem o acesso aos ligandos por parte dos iões metálicos, como resultado de forças repulsivas geradas. Esta repulsão é mais forte para valores de pH baixos. Quando o valor de pH aumenta, mais ligandos carregados negativamente podem ficar expostos e consequentemente ocorre um incremento da atracção de iões carregados positivamente.

No caso do chumbo, é de acrescentar o facto de se tratar de iões altamente solúveis em meio ácido, o que diminui a eficiência da sua adsorção. Assim, quando o pH aumenta, a solubilidade do Pb(II) diminui promovendo a adsorção, a repulsão electrostática entre o metal e os grupos funcionais na parede das células diminui também, favorecendo a complexação, e à formação de espécies hidrolisadas corresponde um aumento do tamanho iónico que facilita o contacto entre os sítios activos e o metal (Yetis *et al.*, 2000).

A Figura 8.9 permite observar um patamar a partir de pH 4 no caso do cádmio e chumbo e a partir de 5 para o zinco; este é alcançado quando os grupos funcionais na parede das células estão completamente dissociados, a que corresponde uma quantidade de metal biossorvida constante.

A influência do pH reflecte-se ainda no efeito da competição entre os hidrogeniões e os catiões metálicos. Os iões metálicos passíveis de se associarem aos ligandos na parede das células têm de competir com o H^+ pelos mesmos sítios activos. Assim, a valores de pH baixos, a concentração de H^+ excede em muito a concentração de iões metálicos (Cd(II), Pb(II), Zn(II)) e, deste modo, ocupam os sítios de ligação na parede das células, ficando os iões metálicos não ligados. Um acréscimo do pH, diminui o efeito de competição do H^+ (Puranik *et al.*, 1995; Chang *et al.*, 1997; Matheickal *et al.*, 1999) e os iões metálicos (carregados positivamente) passam a dispor de mais locais de ligação livres (Kefala *et al.*, 1999; Yin *et al.*, 1999; Matheickal *et al.*, 1999). Em consequência a acumulação de metal aumenta, como se verificou para os iões Cd(II), Pb(II) e Zn(II).

Um comportamento similar ao obtido neste estudo para Cd(II), Pb(II) e Zn(II), em que a capacidade de biossorção aumentou até determinado valor de pH após o que permaneceu

praticamente constante, foi observado em vários trabalhos com biomassa de algas (Aksu e Kutsal, 1991; Garnham *et al.*, 1993; Holan *et al.*, 1993; Matheickal *et al.*, 1999; Aksu, 2001; Kaewsarn, 2002), leveduras (Cho e Kim, 2003; Vasudevan *et al.*, 2003), resíduos agrícolas (Singh *et al.*, 1993; Namasivayam e Kadirvelu, 1999; Hasan *et al.*, 2000; Low *et al.*, 2000; Mohan e Singh, 2002; Vázquez *et al.*, 2002; Ajmal *et al.*, 2003; Abia *et al.*, 2003), biomassa de fungos (Kapoor *et al.*, 1999; Mameri *et al.*, 1999; Yin *et al.*, 1999; Say *et al.*, 2001), bactérias (Esposito *et al.*, 2001; Pagnanelli *et al.*, 2001; Tangaromsuk *et al.*, 2002), lamas de estações de tratamento de águas residuais (Norton *et al.*, 2004) e musgos aquáticos (Low e Lee, 1987; Gjengedal e Steinnes, 1990; Low e Lee, 1991).

Um comportamento ligeiramente diferente foi observado por Naseem e Tahir (2001) ao estudar o efeito do pH na remoção de Pb^{2+} por bentonite. Para uma concentração inicial de 100 mg Pb^{2+} l^{-1}, o metal adsorvido aumentou de 30% para 94,5% com um aumento no pH da solução de 1,4 para 3,4 e depois diminui para 40% para pH 5,0. Os autores associaram esta diminuição na adsorção de Pb^{2+} a uma provável redução na quantidade de cargas negativas na superfície da argila. Idêntica tendência foi observada na remoção de cobalto pelo fungo *Rhizopus* spp (Suhasini *et al.*, 1999). A capacidade de acumulação de cobalto aumentou para valores de pH a variar de 2 a 7 e depois diminuiu. Os resultados mostraram uma capacidade máxima de acumulação do biossorvente de 190 mg g^{-1} a pH 7 e uma capacidade mínima a pH 8 (140,8 mg g^{-1}).

A capacidade de biossorção de crómio pelo musgo foi afectada negativamente pelo aumento de pH (Figura 8.9). A interacção entre a matriz do musgo e os iões de crómio foi determinada pelo grau de protonação dos grupos funcionais na parede das células que, por sua vez, depende do pH da solução. Dá-se a neutralização dos grupos carboxílicos carregados negativamente na estrutura do musgo por iões H^+, desta forma reduzindo o impedimento à difusão dos iões dicromato para os sítios activos na superfície (Samanta *et al.*, 2000). A biossorção foi favorecida pelas forças de atracção electrostática entre os grupos funcionais à superfície do biossorvente altamente protonados e as principais espécies de crómio em solução ($HCrO_4^-$). Para a gama de pH estudada o valor óptimo de sorção foi 3; contudo, a Figura 8.9 mostra que a capacidade de biossorção poderá ser maior para valores de pH inferiores. Aumentando o pH ocorre uma diminuição da concentração da espécie $HCrO_4^-$. Tal

permite concluir que a forma activa de Cr(VI) que é adsorvida preferencialmente pelo musgo é $HCrO_4^-$. Outra provável razão está associada a uma redução parcial do Cr(VI) a Cr(III) na superfície do biossorvente ($Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \Leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$), que é favorecida a pH baixo (Ranganathan, 2000), sendo a sua quelatação responsável por uma diminuição das forças de repulsão entre o Cr(III) e sítios activos à superfície, como grupos $-NH_3^+$. Quando o pH aumenta, parece que as paredes das células do musgo exibem um maior número de grupos funcionais carregados negativamente, os quais tendem a repelir os aniões, com a consequente diminuição da quantidade biossorvida no equilíbrio.

Uma remoção elevada de Cr(VI) a valores de pH próximos de 3 e menor para valores crescentes de pH, como se obteve neste trabalho, tem sido referida por vários autores usando os adsorventes mais diversificados: *Chlorella vulgaris* e *Cladophora crispata* (Nourbakhsh *et al.*, 1994), carvão preparado a partir de folhas de *Casurina equisetifolia* (Ranganathan, 2000), algas verdes *Spirogyra* (Gupta *et al.*, 2001), biomassa de *Rhizopus nigricans* (Bai e Abraham, 2001), resíduos de soja (Daneshvar *et al.*, 2002), quitina, quitosana e *Rhizopus arrhizus* (Sağ e Aktay, 2002), lã, resíduos de azeitona, serradura, agulhas de pinheiro, casca de amêndoa e folhas de cacto (Dakiky *et al.*, 2002), lama de uma destilaria (Selvaraj *et al.*, 2003), carvão activado de cascas de arroz (Bishnoi *et al.*, 2004), sementes de *Ocimum basilicum* (Melo e D'Souza, 2004) e serradura tratada (Garg *et al.*, 2004). Sharma e Forster (1993) registaram uma adsorção máxima de Cr^{6+} em turfa de musgo a pH 3.

Neste estudo os valores de pH só foram ajustados antes da adição do biossorvente à solução de metal. Uma análise à sua variação durante o período de contacto (24 horas) mostrou valores finais de 5,4 – 5,8 para soluções de Cd(II), Pb(II) e Zn(II) com valores iniciais de 5,0 ± 0,1. Medições dos valores de pH antes e após os ensaios com a solução de Cr(VI) mostraram uma variação de 3,0 para 4,2 – 4,4. Este acréscimo do pH da solução pode ser explicado pela hidrólise do musgo na água, o que permite a criação na superfície do biossorvente de sítios com carga positiva a que se ligam os iões $HCrO_4^-$:

$$\equiv OH_2^+ + HCrO_4^- \Leftrightarrow \equiv OH_2^+(HCrO_4^-) \qquad (8.3)$$

A variação de pH foi significativa no caso do Cr(VI), pelo que o controlo do pH no valor

inicial teria seria benéfico em termos da remoção de crómio alcançada. Estes resultados evidenciam que o mecanismo de remoção de Cr(VI) pelo musgo a valores de pH óptimo não inclui a permuta iónica; já para os catiões Cd(II), Pb(II) e Zn(II), o aumento da quantidade adsorvida para valores crescentes de pH indica que a permuta iónica é um dos mecanismos do processo de biossorção global.

Resumindo, pode dizer-se que o pH da solução teve um efeito significativo na quantidade de metal biossorvido no equilíbrio, registando-se valores óptimos (dentro da gama estudada) de 5 – 6 para Cd(II) e Zn(II), 4 – 5 para o Pb(II) e 3 para o Cr(VI). Para possibilitar uma mais fácil e correcta comparação com a capacidade de biossorção de outros materiais, o desempenho da *Fontinalis antipyretica* foi avaliado a partir da isotérmica de Langmuir para o valor óptimo de pH. Uma análise mais detalhada, considerando outros modelos de equilíbrio e a isotérmica que melhor ajusta os resultados experimentais, será efectuada quando for avaliado o efeito da temperatura.

As isotérmicas de biossorção a pH óptimo, apresentadas na Figura 8.10, seguem razoavelmente bem o modelo de Langmuir, como mostram os valores elevados dos coeficientes de correlação (R^2) apresentados na Tabela 8.16. A capacidade máxima de biossorção a pH 5 é de 14, 29 e 68 mg metal g^{-1} de musgo seco para Zn(II), Cd(II) e Pb(II), respectivamente. A pH 3 a quantidade máxima biossorvida de Cr(VI) é de 58 mg g^{-1}. Assim, a pH óptimo, a capacidade máxima de biossorção variou na ordem Pb(II) > Cr(VI) > Cd(II) > Zn(II). Ricordel *et al.* (2001) e Budinova *et al.* (1994) referiram uma relação similar para a adsorção dos mesmos metais em carvão activado obtido a partir de diferentes materiais residuais. A constante de Langmuir K_L é um indicador do progresso da acumulação na região de baixas concentrações de metal em solução, reflectindo deste modo a afinidade do biossorvente para os iões metálicos (Gupta *et al.*, 2001). De acordo com os valores de K_L apresentados na Tabela 8.16, o musgo apresentou a afinidade mais elevada para o Pb(II) (0,95 l mg^{-1}) e a menor para o Cr(VI) (0,02 l mg^{-1}). A afinidade do biossorvente pelo Pb(II) pode ser devida à elevada electronegatividade deste ião, enquanto que o menor raio iónico do cromato é possivelmente o responsável pelo baixo valor observado.

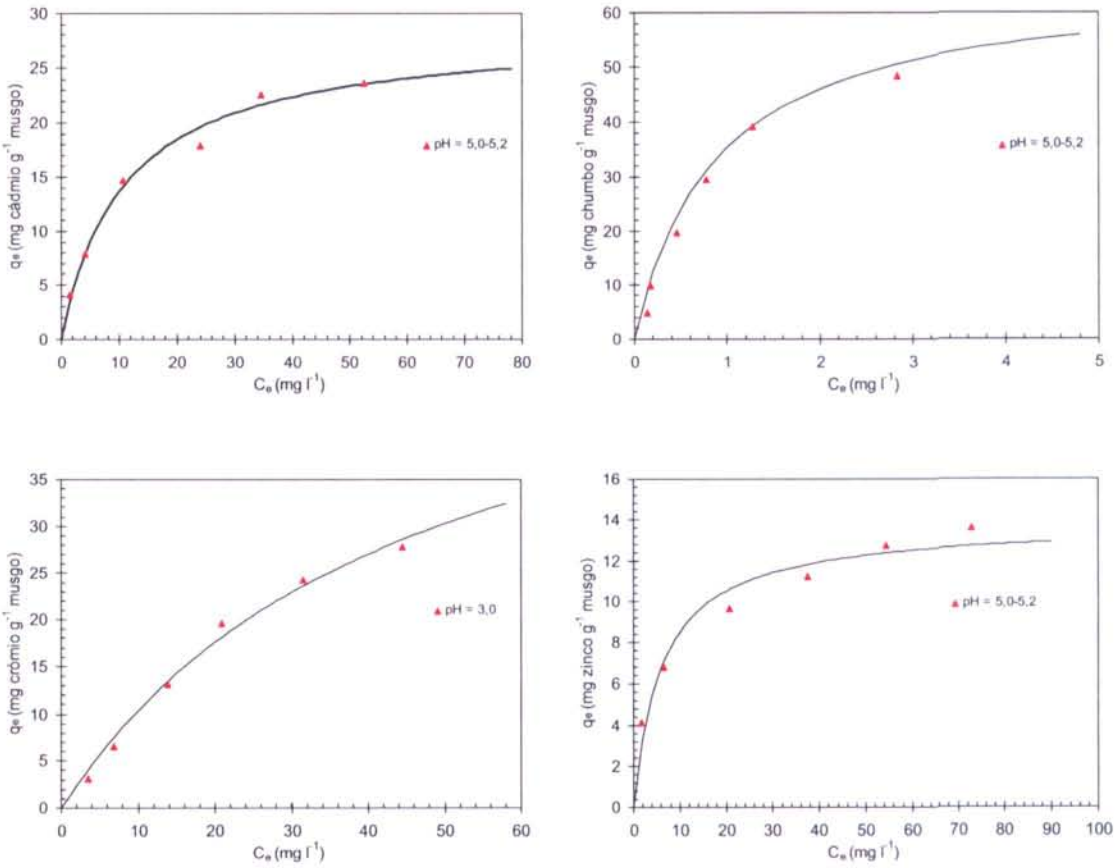


Figura 8.10 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção para Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) a pH óptimo (X_{ads} = 2 mg ml^{-1}; T = 20ºC; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir.*

Tabela 8.16 *Parâmetros da isotérmica de Langmuir (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) pela Fontinalis antipyretica a pH óptimo.*

Metal	pH	q_m (mg g^{-1})	K_L (l mg^{-1})	R_L	R^2
Cádmio	5,0 - 5,2	29 ± 4	0,09 ± 0,04	0,52	0,991
Chumbo	5,0 - 5,2	68 ± 12	1,0 ± 0,4	0,10	0,993
Crómio	3,0	58 ± 21	0,02 ± 0,01	0,82	0,993
Zinco	5,0 - 5,2	14 ± 2	0,2 ± 0,1	0,38	0,973

Dakiky *et al.* (2002) registaram para um conjunto alargado de biossorventes (lã, resíduos de

azeitona, serradura, agulhas de pinheiro, casca de amêndoa e folhas de cacto) afinidades para o Cr(VI) bem menores que a do presente estudo, variando entre $5{,}44\times10^{-3}$ e $11{,}50\times10^{-3}$ l mg^{-1}, e capacidades máximas de biossorção no intervalo 7 – 41 mg g^{-1}, igualmente abaixo do valor encontrado. Selvaraj *et al.* (2003) obtiveram para q_m um valor de 5,7 mg Cr(VI) g^{-1} de lama e Sharma e Forster (1994) registaram capacidades máximas de sorção no intervalo 3,23 – 11,8 mg g^{-1}, a pH 3, usando vários resíduos orgânicos, bastante menores que o valor obtido no presente estudo (58 mg g^{-1}).

Contudo, há materiais que mostraram uma capacidade de biossorção bastante elevada. Aksu *et al.* (2002a), registaram para a biossorção de Cr(VI) por lama activada um valor máximo de 294,1 mg g^{-1}, embora a pH 1,0.

Uma comparação mais exaustiva da capacidade máxima de adsorção dos iões metálicos pela *Fontinalis antipyretica* com a de outros adsorventes será efectuada na secção seguinte.

Os valores do factor de separação, R_L, obtidos, usando a Equação 5.4, para a adsorção dos iões metálicos estão no intervalo $0 < R_L < 1$ (Tabela 8.16), o que indica uma adsorção favorável dos iões metálicos pelo musgo para as concentrações iniciais estudadas, 10 – 100 mg l^{-1} (Cooney, 1998).

8.2.2 Efeito da temperatura na biossorção

Nas Tabelas C.16 – C.31 estão registados os resultados dos ensaios em adsorvedor fechado realizados para estudar o efeito da temperatura na remoção dos iões Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) em solução. Os ensaios foram realizados a 5ºC, 10ºC, 20ºC e 30ºC para concentrações iniciais de metal no intervalo 10 – 100 mg l^{-1}, um valor inicial de pH ≈ 5, uma concentração de biomassa de 2 g l^{-1} e um tempo de contacto de 24 horas. Refira-se que o valor de pH usado nos ensaios de biossorção do Cr(VI) não corresponde ao valor óptimo anteriormente encontrado (pH 3). Deste modo, embora os resultados que se venham a obter reflictam a influência da temperatura, estes não corresponderão à capacidade máxima de biossorção de crómio (VI) pelo musgo.

Os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Langmuir-Freundlich (apresentados no Capítulo 5) foram ajustados aos resultados experimentais de equilíbrio, por regressão não-linear, usando o software comercial *Fig P* da Biosoft. As isotérmicas de equilíbrio de biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) são apresentadas nas Figuras 8.11 a 8.14, 8.15 a 8.18, 8.19 a 8.22 e 8.23 a 8.26 e os parâmetros de equilíbrio e respectivos intervalos de confiança para um nível de probabilidade de 95% são apresentados nas Tabelas 8.17 – 8.20, 8.21 – 8.24, 8.25 – 8.28 e 8.29 – 8.32, respectivamente. Apresentam-se ainda o coeficiente de correlação do ajuste (R^2) e variância estimada (S^2).

Uma análise aos parâmetros e respectivos intervalos de confiança a 95% (Tabelas 8.17 a 8.32) mostra a existência de vários parâmetros estatisticamente não-significativos (sombreados a cinza). Os modelos de equilíbrio de Redlich-Peterson e Langmuir-Freundlich, embora proporcionado algumas vezes coeficientes de correlação melhores que os de Langmuir e Freundlich, conduziram quase invariavelmente a parâmetros que englobam no seu intervalo o valor nulo, para um grau de confiança de 95%. Tais parâmetros são pois estatisticamente não-significativos, pelo que estes dois modelos não serão considerados daqui em diante. Contudo, do ponto de vista do mero ajuste aos dados experimentais têm utilidade, pelo que foram apresentadas as curvas correspondentes.

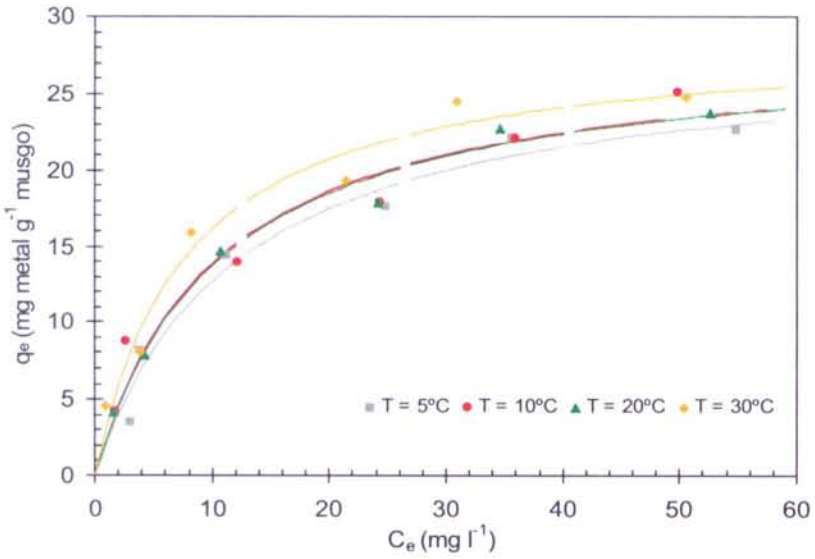


Figura 8.11 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de cádmio a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir.*

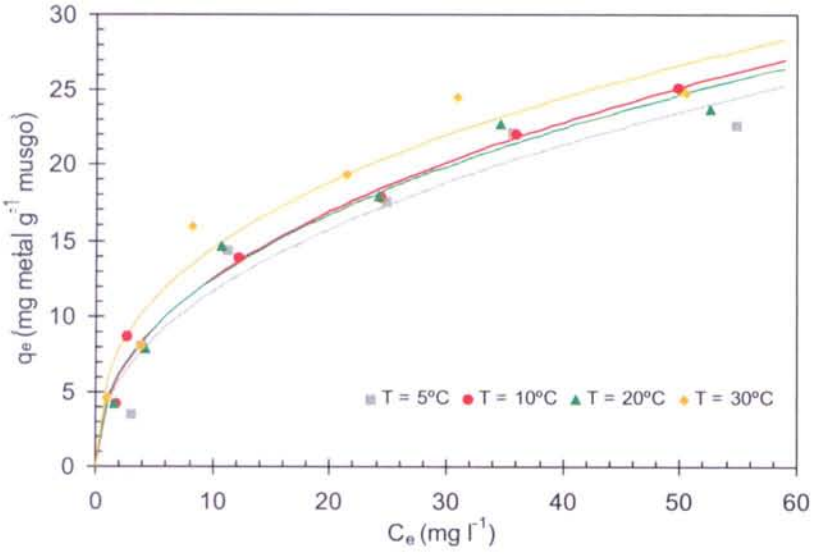


Figura 8.12 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de cádmio a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Freundlich.*

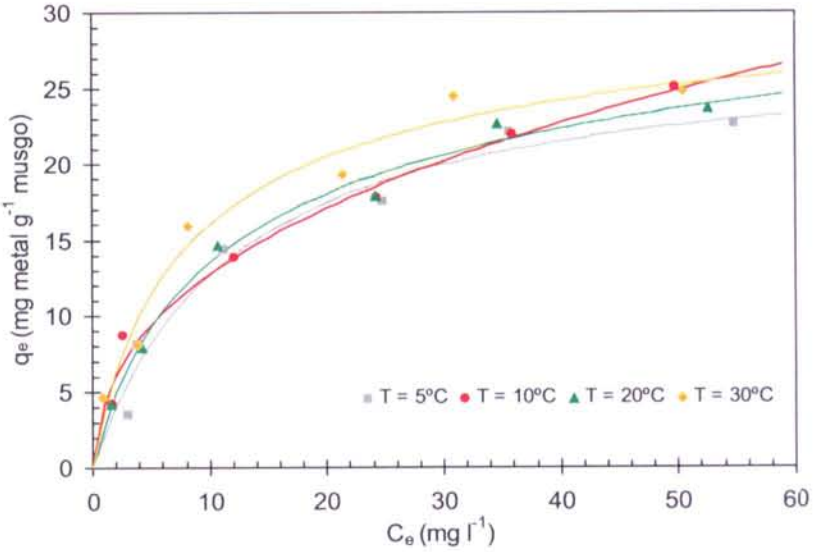


Figura 8.13 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de cádmio a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Redlich-Peterson.*

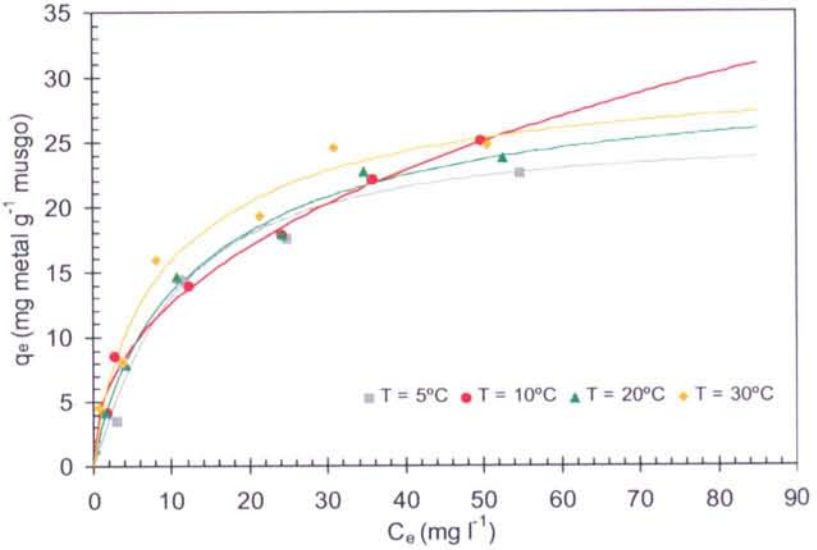


Figura 8.14 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de cádmio a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir-Freundlich.*

Tabela 8.17 *Parâmetros da isotérmica de Langmuir (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cd(II) pela Fontinalis antipyretica a diferentes temperaturas.*

T (°C)	q_m (mg g^{-1})	K_L (l mg^{-1})	R^2	S^2
5	28 ± 6	0,08 ± 0,05	0,977	$2,19x10^{-6}$
10	28 ± 7	0,10 ± 0,08	0,970	$3,35x10^{-6}$
20	28 ± 4	0,09 ± 0,04	0,991	$9,11x10^{-7}$
30	29 ± 5	0,13 ± 0,08	0,981	$2,32x10^{-6}$

Tabela 8.18 *Parâmetros da isotérmica de Freundlich (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cd(II) pela Fontinalis antipyretica a diferentes temperaturas.*

T (°C)	K_F ((mg g^{-1}) (l $mg^{-1})^{1/n}$)	n	R^2	S^2
5	4 ± 3	2 ± 1	0,951	$4,79x10^{-6}$
10	5 ± 1	2,3 ± 0,5	0,989	$1,14x10^{-6}$
20	5 ± 2	2,4 ± 0,7	0,978	$2,26x10^{-6}$
30	6 ± 3	3 ± 1	0,964	$4,21x10^{-6}$

Tabela 8.19 *Parâmetros da isotérmica de Redlich-Peterson (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cd(II) pela Fontinalis antipyretica a diferentes temperaturas.*

T (°C)	K_{RP} ((mg g^{-1}) (l mg-1))	a_{RP} ((l $mg^{-1})^{\beta}$)	β	R^2	S^2
5	2 ± 3	0,1 ± 0,3	1,0 ± 0,7	0,977	2,74
10	15 ± 98	3 ± 21	0,6 ± 0,4	0,990	1,36
20	3 ± 3	0,2 ± 0,4	0,9 ± 0,4	0,992	$9,98x10^{-1}$
30	4,2 ± 5,7	0,2 ± 0,7	0,9 ± 0,5	0,981	2,84

Tabela 8.20 Parâmetros da isotérmica de Langmuir-Freundlich (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cd(II) pela Fontinalis antipyretica a diferentes temperaturas.

T (°C)	K_{LF} ((mg g^{-1}) (l mg^{-1}))	a_{LF} (l mg^{-1})	n	R^2	S^2
5	2 ± 3	0,07 ± 0,09	0,9 ± 0,7	0,978	2,61
10	5 ± 2	0,1 ± 0,3	2 ± 2	0,989	1,42
20	3 ± 2	0,10 ± 0,06	1,2 ± 0,7	0,992	1,02
30	5 ± 5	0,1 ± 0,1	1 ± 1	0,981	2,70

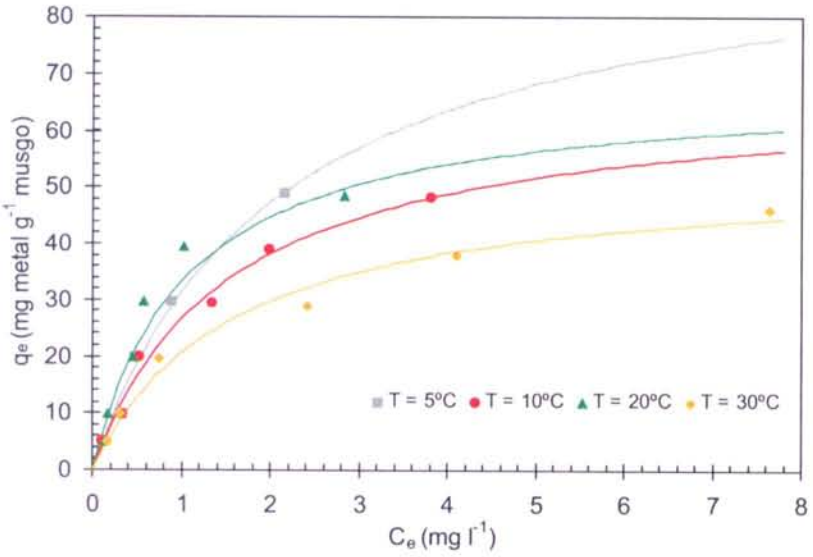


Figura 8.15 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de chumbo a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir.*

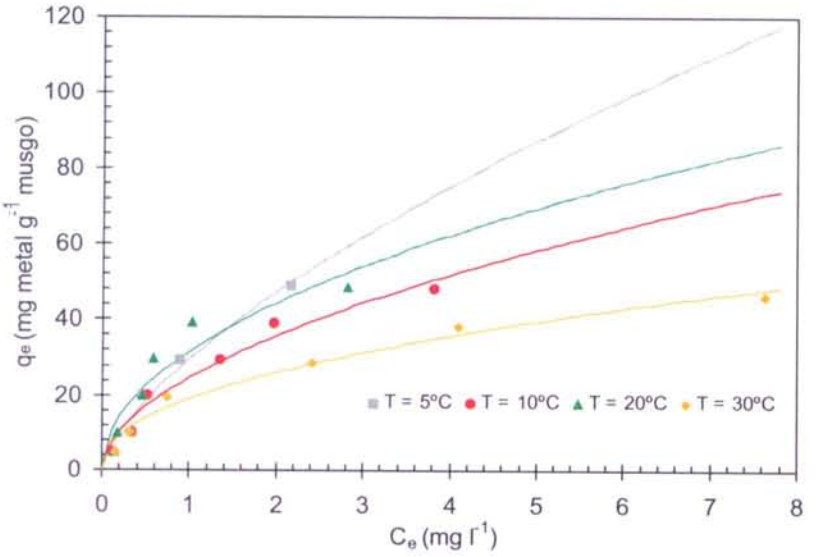


Figura 8.16 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de chumbo a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Freundlich.*

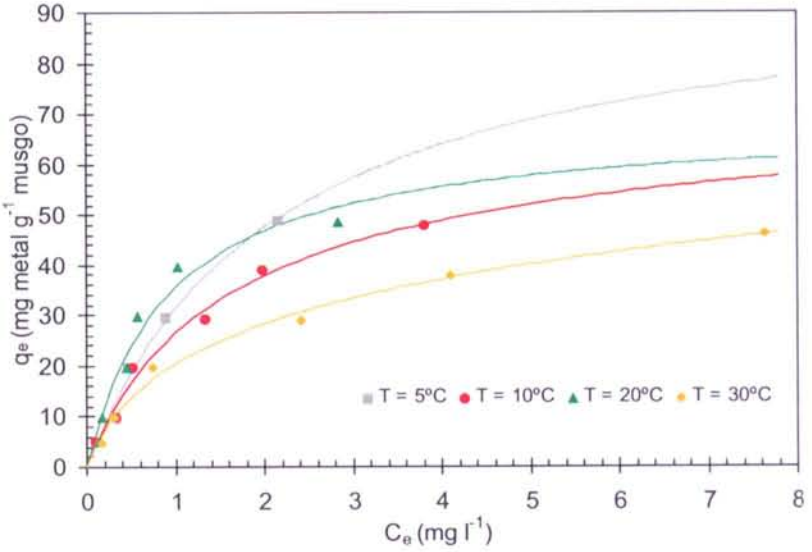


Figura 8.17 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de chumbo a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Redlich-Peterson.*

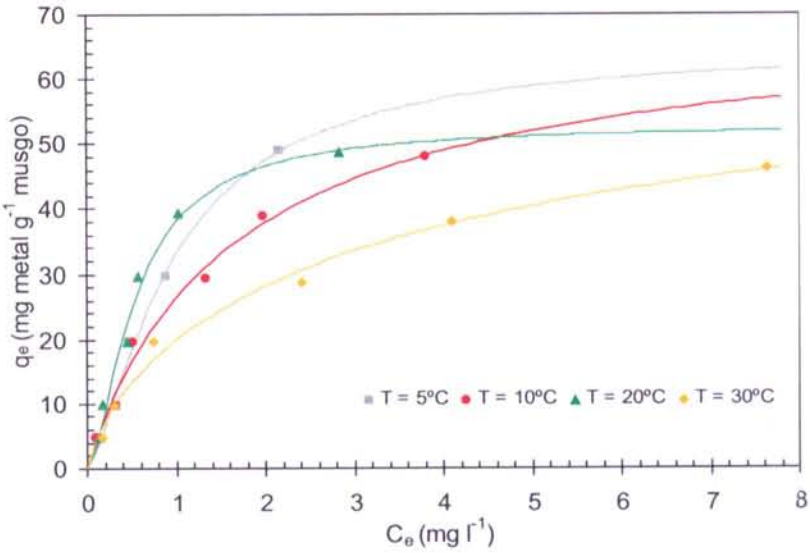


Figura 8.18 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de chumbo a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir-Freundlich.*

Tabela 8.21 *Parâmetros da isotérmica de Langmuir (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Pb(II) pela Fontinalis antipyretica a diferentes temperaturas.*

T (°C)	q_m (mg g^{-1})	K_L (l mg^{-1})	R^2	S^2
5	97 ± 56	0,5 ±0,4	0,988	5,88
10	68 ± 14	0,7 ± 0,3	0,991	3,52
20	68 ± 12	1,0 ± 0,4	0,993	3,14
30	54 ± 9	0,6 ± 0,3	0,987	4,81

Tabela 8.22 *Parâmetros da isotérmica de Freundlich (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Pb(II) pela Fontinalis antipyretica a diferentes temperaturas.*

T (°C)	K_F ((mg g^{-1}) (l mg-1)$^{1/n}$)	n	R^2	S^2
5	30 ± 6	1,5 ± 0,6	0,980	9,34
10	25 ± 4	1,9 ± 0,5	0,978	$9,05 \times 10^{-6}$
20	30 ± 5	1,9 ± 0,7	0,958	17,2
30	19 ± 3	2,2 ± 0,5	0,984	6,14

Tabela 8.23 *Parâmetros da isotérmica de Redlich-Peterson (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Pb(II) pela Fontinalis antipyretica a diferentes temperaturas.*

T (°C)	K_{RP} ((mg g^{-1}) (l mg-1))	a_{RP} ((l mg-1)$^{\beta}$)	β	R^2	S^2
5	46 ± 126	1 ± 5	1 ± 6	0,990	4,87
10	46 ± 37	1 ± 1	1,0± 0,7	0,991	4,34
20	74 ± 97	1 ± 3	1 ± 1	0,973	14,4
30	53 ± 56	2 ± 3	0,8 ± 0,3	0,994	2,88

Tabela 8.24 Parâmetros da isotérmica de Langmuir-Freundlich (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Pb(II) pela Fontinalis antipyretica a diferentes temperaturas.

T (°C)	K_{LF} ((mg g^{-1}) (l mg^{-1}))	a_{LF} (l mg^{-1})	n	R^2	S^2
5	67 ± 122	1 ± 3	1 ± 1	0,991	6,36
10	43 ± 24	0,6 ± 0,7	1,0 ± 0,6	0,991	4,35
20	137 ± 103	3 ± 2	0,6 ± 0,3	0,989	5,52
30	28 ± 13	0,4 ± 0,5	1,4 ± 0,8	0,992	3,61

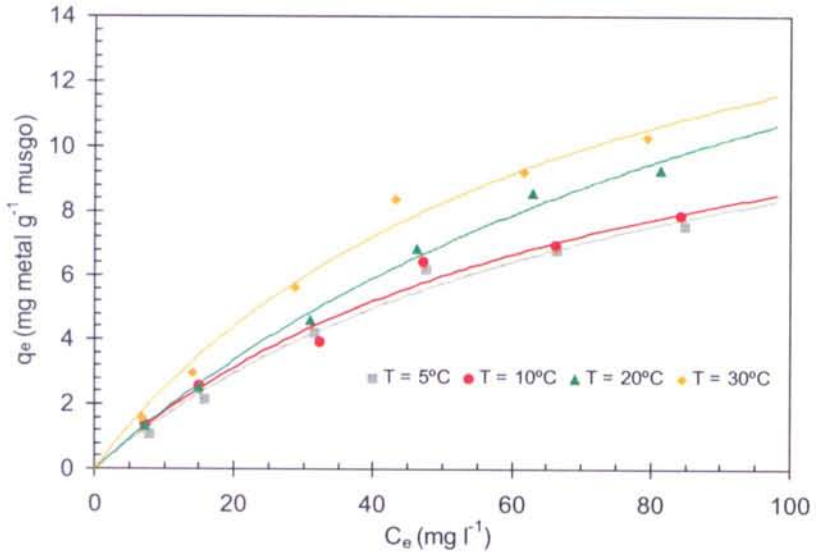


Figura 8.19 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de crómio a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir.*

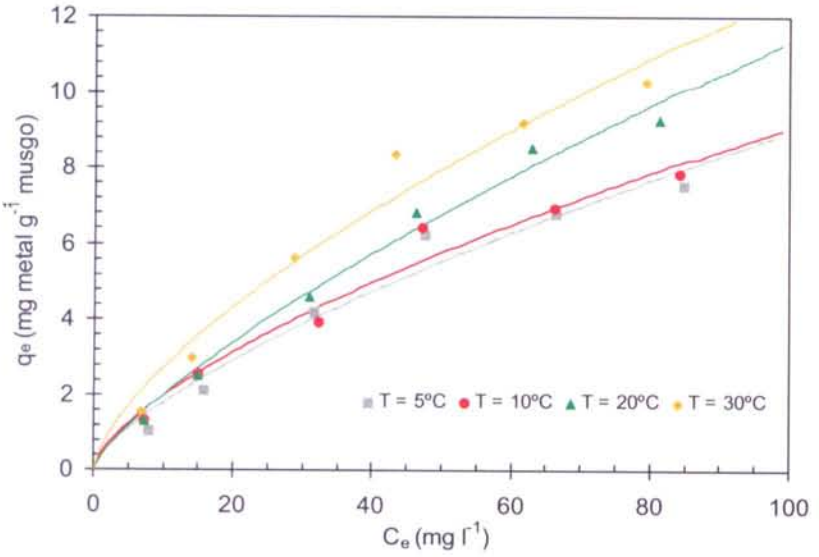


Figura 8.20 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de crómio a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Freundlich.*

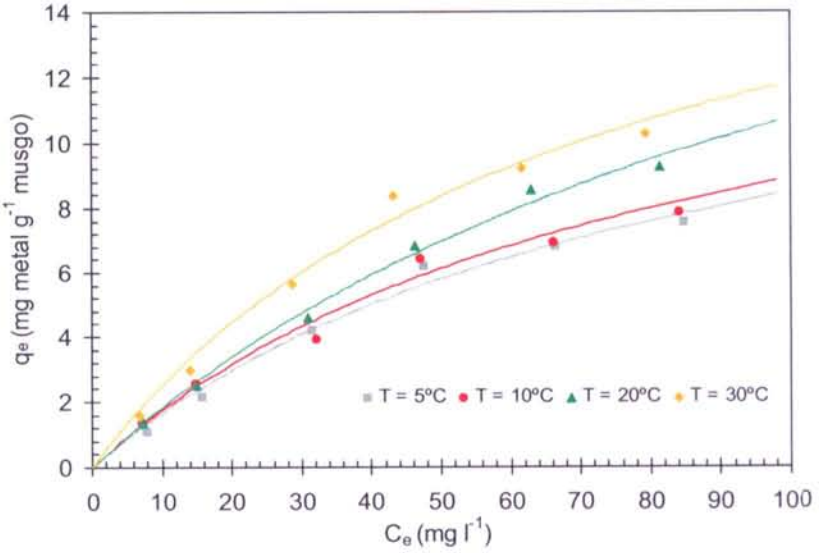


Figura 8.21 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de crómio a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Redlich-Peterson.*

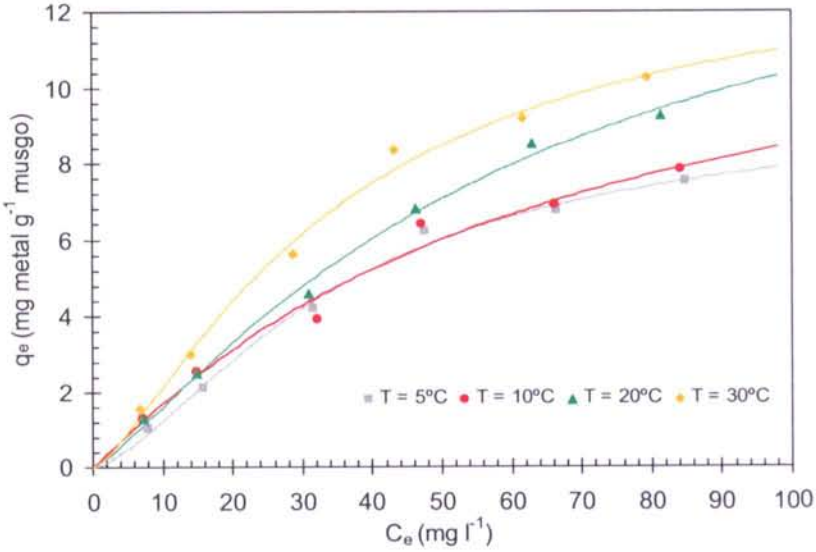


Figura 8.22 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de crómio a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir-Freundlich.*

Tabela 8.25 *Parâmetros da isotérmica de Langmuir (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção Cr(VI) pela Fontinalis antipyretica a diferentes temperaturas.*

T (°C)	q_m (mg g^{-1})	K_L (l mg^{-1})	R^2	S^2
5	15 ± 7	0,012 ± 0,009	0,989	$1,23x10^{-1}$
10	15 ± 7	0,013 ± 0,009	0,986	$1,50x10^{-1}$
20	24 ± 9	0,008 ± 0,005	0,995	$7,80x10^{-2}$
30	20 ± 7	0,015 ± 0,009	0,991	$1,75x10^{-1}$

Tabela 8.26 *Parâmetros da isotérmica de Freundlich (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cr(VI) pela Fontinalis antipyretica a diferentes temperaturas.*

T (°C)	K_F ((mg g^{-1}) (l mg-1)$^{1/n}$)	n	R^2	S^2
5	0,4 ± 0,3	1,4 ± 0,5	0,976	$2,64x10^{-1}$
10	0,4 ± 0,3	1,5 ± 0,4	0,980	$2,15x10^{-1}$
20	0,4 ± 0,2	1,3 ± 0,3	0,990	$1,68x10^{-1}$
30	0,6 ± 0,5	1,5 ± 0,4	0,979	$4,19x10^{-1}$

Tabela 8.27 *Parâmetros da isotérmica de Redlich-Peterson (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cr(VI) pela Fontinalis antipyretica a diferentes temperaturas.*

T (°C)	K_{RP} ((mg g^{-1}) (l mg-1))	a_{RP} ((l mg-1)$^{\beta}$)	β	R^2	S^2
5	0,2 ± 0,2	0,01 ± 0,13	1 ± 2	0,989	$1,57x10^{-1}$
10	0,2 ± 0,2	0,01 ± 0,15	1 ± 2	0,986	$2,20x10^{-1}$
20	0,2 ± 0,2	0,01 ± 0,09	1 ± 2	0,995	$9,82x10^{-2}$
30	0,3 ± 0,3	0,01 ± 0,12	1 ± 2	0,991	$2,27x10^{-1}$

Tabela 8.28 Parâmetros da isotérmica de Langmuir-Freundlich (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cr(VI) pela Fontinalis antipyretica a diferentes temperaturas.

T (°C)	K_{LF} ((mg g^{-1}) (l mg^{-1}))	a_{LF} (l mg^{-1})	n	R^2	S^2
5	0,04 ± 0,07	0,005 ± 0,007	0,7 ± 0,3	0,996	$5,66x10^{-2}$
10	0,2 ± 0,4	0,01 ± 0,02	0,9 ± 0,8	0,986	$1,86x10^{-1}$
20	0,1 ± 0,2	0,007 ± 0,006	0,8 ± 0,3	0,996	$7,19x10^{-2}$
30	0,1 ± 0,2	0,01 ± 0,01	0,7 ± 0,3	0,995	$1,21x10^{-1}$

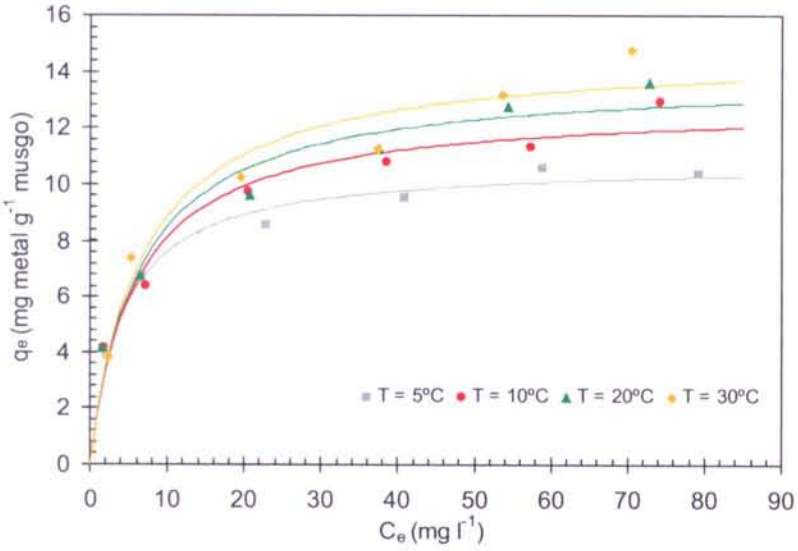


Figura 8.23 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de zinco a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir.*

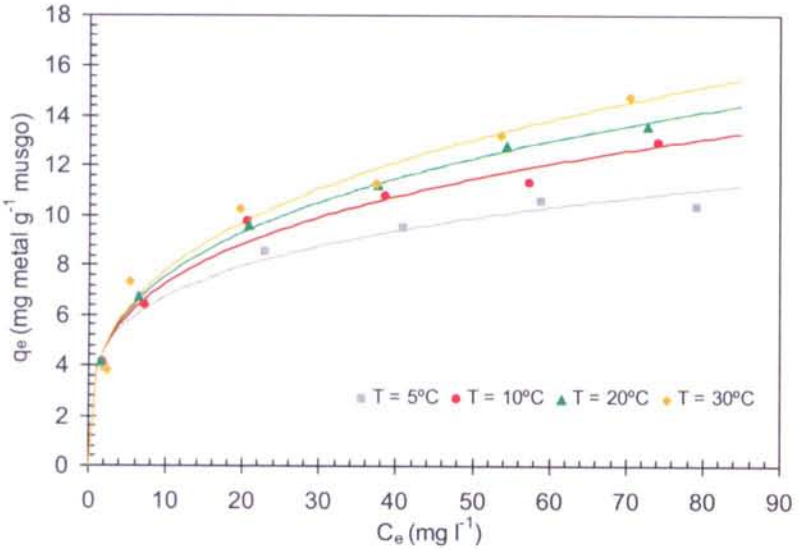


Figura 8.24 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de zinco a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Freundlich.*

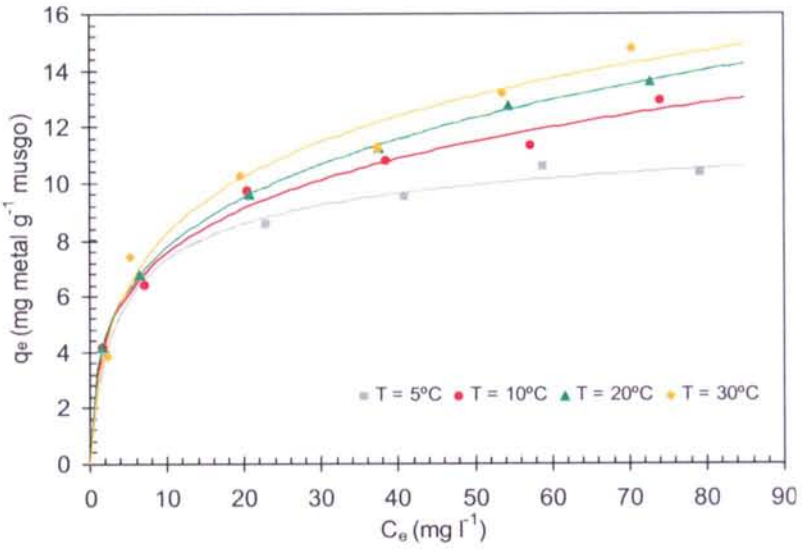


Figura 8.25 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de zinco a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Redlich-Peterson.*

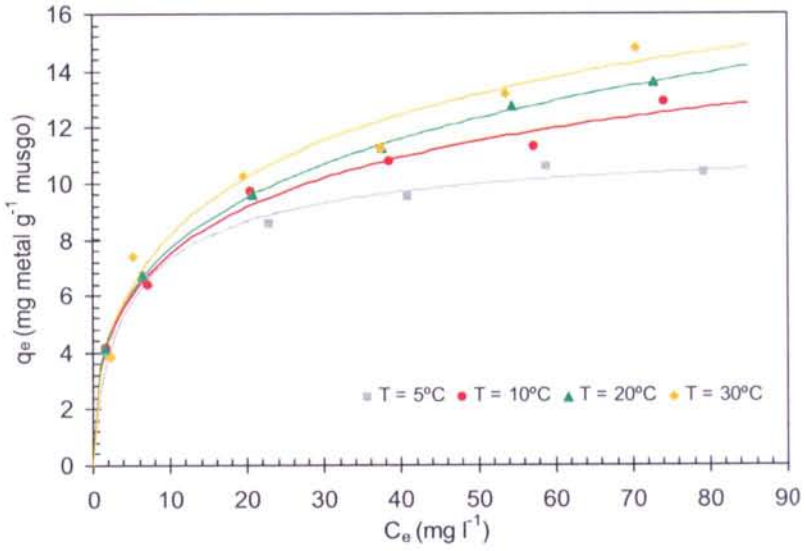


Figura 8.26 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de zinco a diferentes temperaturas (X_{ads} = 2 g l^{-1}; pH = 5; Dureza da água = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir-Freundlich.*

Tabela 8.29 *Parâmetros da isotérmica de Langmuir (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Zn(II) pela Fontinalis antipyretica a diferentes temperaturas.*

T (ºC)	q_m (mg g^{-1})	K_L (l mg^{-1})	R^2	S^2
5	11 ± 1	0,24 ±0,08	0,992	$1,41x10^{-7}$
10	13 ± 2	0,2 ± 0,1	0,975	$6,71x10^{-7}$
20	14 ± 2	0,2 ± 0,1	0,975	$7,86x10^{-7}$
30	15 ± 2	0,2 ± 0,1	0,973	$8,92x10^{-7}$

Tabela 8.30 *Parâmetros da isotérmica de Freundlich (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Zn(II) pela Fontinalis antipyretica a diferentes temperaturas.*

T (ºC)	K_F ((mg g^{-1}) (l $mg^{-1})^{1/n}$)	n	R^2	S^2
5	4 ± 1	4 ± 1	0,981	$3,79x10^{-7}$
10	3,8 ± 0,9	3,6 ± 0,8	0,991	$2,39x10^{-7}$
20	3,8 ± 0,3	3,3 ± 0,2	0,999	$3,26x10^{-8}$
30	4 ± 1	3,1 ± 0,9	0,982	$6,06x10^{-7}$

Tabela 8.31 *Parâmetros da isotérmica de Redlich-Peterson (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Zn(II) pela Fontinalis antipyretica a diferentes temperaturas.*

T (ºC)	K_{RP} ((mg g^{-1}) (l mg^{-1}))	a_{RP} ((l $mg^{-1})^{\beta}$)	β	R^2	S^2
5	4 ± 3	0,44 ± 0,02	0,9 ± 0,1	0,996	$7,50x10^{-2}$
10	8 ± 19	2 ± 5	0,8 ± 0,2	0,993	$2,24x10^{-1}$
20	14 ± 11	3 ± 3	0,74 ± 0,03	1,000	$1,09x10^{-2}$
30	5 ± 12	1 ± 3	0,8 ± 0,3	0,986	$5,72x10^{-1}$

Tabela 8.32 *Parâmetros da isotérmica de Langmuir-Freundlich (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Zn(II) pela Fontinalis antipyretica a diferentes temperaturas.*

T (°C)	K_{LF} ((mg g^{-1}) (l mg^{-1}))	a_{LF} (l mg^{-1})	n	R^2	S^2
5	3 ± 2	0,3 ± 0,1	1,3 ± 0,8	0,994	$1,30x10^{-7}$
10	4 ± 1	0,2± 0,2	2 ± 2	0,993	$2,11x10^{-7}$
20	3,9 ± 0,3	0,10 ± 0,08	2,6 ± 0,6	1,000	$1,41x10^{-8}$
30	4 ± 2	0,2 ± 0,3	2 ± 3	0,984	$6,84x10^{-7}$

Os modelos das isotérmicas de equilíbrio que proporcionaram parâmetros estatisticamente significativos, modelos de Langmuir e de Freundlich, foram comparados para seleccionar o que melhor descreve o sistema para cada metal. A metodologia usada corresponde à realização de um *Teste F*, anteriormente apresentado, na secção 8.1.2.

Na Tabela 8.33 são mostrados os valores de *F* (Variância modelo de Freundlich / Variância modelo de Langmuir) para os vários sistemas ião metálico – temperatura, calculados usando as variâncias apresentadas nas Tabelas 8.17 a 8.32. Cada isotérmica foi ajustada usando 6 pontos experimentais, o que corresponde a 5 graus de liberdade para o numerador e o denominador e, consequentemente, a um *F crítico* de 4,28.

Para o ião Cd(II) a 5, 20 e 30°C, o modelo de Langmuir ajustou melhor os resultados experimentais do que o de Freundlich. Contudo, a diferença entre os modelos não é estatisticamente significativa, já que os valores de *F* são menores que o valor de *F crítico* (Tabela 8.33). A 10°C, o ajuste foi melhor com o modelo de Freundlich mas a diferença entre os modelos continua a não ser estatisticamente significativa.

Comportamento similar ao do Cd(II) foi registado para o Pb(II), verificando-se contudo diferenças estatisticamente significativas a 10 e 20°C.

O modelo de Langmuir revelou-se melhor no ajuste dos dados experimentais da biossorção de Cr(VI) para as quatro temperaturas consideradas ($F > 1$), sem contudo ser estatisticamente significativa a diferença face ao modelo de Freundlich ($F < 4,28$).

Na biossorção de Zn(II), os dados experimentais a 10, 20 e 30ºC foram melhor descritos pelo modelo de Freundlich. Contudo, somente a 20ºC a diferença entre os modelos foi estatisticamente significativa ($F = 24,1$).

Tabela 8.33 Teste-F para um nível de confiança de 95%; graus de liberdade 5:5; $F_{crítico} = 4,28$.

Sistema Ião – Temperatura	Valor *de F* (Freundlich/Langmuir)
Cádmio 5	2,19
Cádmio 10	0,34
Cádmio 20	2,48
Cádmio 30	1,82
Chumbo 5	1,59
Chumbo 10	$2,56 \times 10^{-6}$
Chumbo 20	10,6
Chumbo 30	1,28
Crómio 5	2,14
Crómio 10	1,43
Crómio 20	2,15
Crómio 30	2,40
Zinco 5	2,69
Zinco 10	0,35
Zinco 20	0,041
Zinco 30	0,68

Assim, para a generalidade dos dados experimentais de biossorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(VI), o modelo de equilíbrio de Langmuir revelou-se melhor que o de Freundlich, não sendo contudo estatisticamente significativa a diferença entre eles. Já para o Zn(II), o modelo de Freundlich proporcionou um ajuste melhor, mas uma vez mais não é estatisticamente significativa a melhoria alcançada relativamente ao modelo de Langmuir.

A análise dos coeficientes de correlação, R^2, (Tabelas 8.17 a 8.32) mostra valores maiores ou iguais a 0,97, 0,99, 0,99 e 0,98 para cádmio, chumbo, crómio e zinco, respectivamente; isto

indica uma boa correlação entre os dados experimentais e os previstos pelos modelos de Langmuir e de Freundlich, podendo afirmar-se que ambos os modelos descrevem adequadamente a biossorção dos iões metálicos pelo musgo. No caso concreto do crómio e do zinco, os melhores coeficientes de correlação correspondem ao modelo de Langmuir-Freundlich, mas não foi considerado pelos motivos já expostos.

Para a gama de concentrações de metal adoptada (10 – 100 mg l^{-1}), foram obtidas percentagens de remoção a 20ºC, de 23,7 a 41,9, 48,6 a 49,3, 9,3 a 13,3 e 13,6 a 41,7 para Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II), respectivamente. Na generalidade, estes valores estão de acordo com os obtidos nos estudos cinéticos (Tabela B.1), sendo que algumas pequenas variações podem ser devidas à heterogeneidade do material biológico, bem como à distribuição de tamanhos e geometria das partículas.

A biomassa de musgo mostrou uma razoável e aproximadamente constante capacidade de biossorção para o cádmio (cerca de 28 mg $Cd \cdot g^{-1}$ musgo ou 0,249 mM g^{-1}) enquanto que a capacidade de acumulação de zinco aumentou ligeiramente com a temperatura e alcançou um valor máximo de 15 mg $Zn \cdot g^{-1}$ (0,228 mM g^{-1}) musgo a 30ºC (segundo a isotérmica de Langmuir). Esta ordem de acumulação é concordante com a obtida por Lee e Low (1989) usando o musgo *Claymperes delessertii* em estudos de sorção: $Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$ (base molar). Contudo, Al-Asheh and Duvnjak (1997) registaram capacidades máximas similares para o Cd^{2+} e Zn^{2+} (10,00 e 9,87 mg g^{-1}, respectivamente) usando uma mistura de musgos aquáticos como adsorvente. Por outro lado, com resíduos de folhas de chá obtiveram-se (Tee e Khan, 1988) capacidades máximas de acumulação de cádmio e zinco (31,48 e 11,77 $mg \cdot g^{-1}$, respectivamente) mais comparáveis com as obtidas no presente estudo. Cascas de avelã (Cimino *et al.*, 2000) também provaram ser mais eficientes a acumular Cd^{2+} que Zn^{2+}, mas as capacidades máximas são muito baixas (5,42 e 1,78 $mg \cdot g^{-1}$, respectivamente). Em estudos com bactérias (Panchanadikar e Das, 1993) e com algas (Kuyucak e Volesky, 1988) não foi observada uma diferença significativa na biossorção de zinco no intervalo de temperatura 25 – 45ºC a pH 5, um pouco na linha do registado no presente trabalho. Resultado bem diferente foi registado na remoção de Zn^{2+} por biomassa de bactérias acidófilicas, *Thiobacillus thiooxidans* (Liu *et al.*, 2004). As capacidades máximas de biossorção de Zn^{2+} foram 95 e 172 mg g^{-1} para 30 e 40ºC, respectivamente. Esposito *et al.*

(2001), usando biomassa de bactérias *Sphaerotilus natans,* registaram uma capacidade máxima para a biossorção de Cd^{2+} ligeiramente superior à obtida neste estudo (43,8 mg g^{-1}).

Resultados obtidos por Benguella e Benaissa (2002) usando casca de caranguejo (quitina) como adsorvente, mostraram que um aumento de temperatura no intervalo 10 – 30ºC conduz a um aumento da capacidade de sorção de cádmio no equilíbrio, 5,54 mg g^{-1} a 10ºC e uma capacidade próxima de 12,5 mg g^{-1} para 20 – 30ºC. Contudo, acima de 30ºC foi registada uma redução na capacidade de acumulação de Cd^{2+} no equilíbrio, 10,48 mg g^{-1} a 40ºC e 8,01 mg g^{-1} a 50ºC. A redução da quantidade de metal removido no intervalo 30 – 50ºC significa que a biossorção de cádmio é exotérmica, como acontece com a maioria dos processos de adsorção de gases. Cruzes et al. (2004), ao estudarem a biossorção de Cd^{2+} pela alga marinha castanha *Sargassum* sp observaram um decréscimo da capacidade máxima de remoção com a temperatura. Para temperaturas de 25, 40 e 55ºC foram registadas capacidades máximas de acumulação de 120, 103 e 98 mg Cd^{2+} por grama de alga.

O aumento da temperatura pode produzir também um efeito de expansão na estrutura interna do musgo, permitindo aos iões metálicos penetrarem mais internamente (Asfour *et al.*, 1985; Ho *et al.*, 2002).

A capacidade de sorção dos iões Zn(II) pelo musgo pode ser avaliada pela constante de Freundlich, K_F, que permaneceu praticamente independente com a temperatura, 4 (mg g^{-1}).(l mg^{-1})$^{1/n}$ (Tabela 8.30). Os valores da constante de equilíbrio de adsorção (n) variaram entre 3,1 e 4, mostrando uma boa adsorção do Zn(II) pela biomassa de *Fontinalis antipyretica* (Raji e Anirudham, 1998; Ranganathan, 2000).

A capacidade máxima de biossorção de Cr(VI) pelo musgo (Tabela 8.25) aumentou com a temperatura entre 10 e 20ºC, obtendo-se um máximo de 24 mg Cr por g de biomassa seca a 20ºC. Contudo, este valor não corresponde à capacidade máxima alcançável pelo musgo, já que foi obtido a pH 5, que não corresponde ao valor óptimo deste parâmetro. Assim, em termos comparativos com outros adsorventes, deve ser considerada a capacidade máxima da isotérmica de Langmuir a pH 3 (Figura 8.10), que foi de 58 mg Cr(VI) g^{-1} de musgo (Tabela 8.16).

Baseada mais em propriedades físicas que químicas, pode ser apresentada uma possível explicação para a influência da temperatura na biossorção de crómio. Dado que a baixas temperaturas (10ºC) a energia cinética dos aniões de crómio é baixa, tal reduz o contacto entre estes e os sítios de ligação no musgo, acarretando um decréscimo na eficiência de adsorção (15 mg g^{-1}). A temperatura elevada (30ºC) verificou-se igualmente um decréscimo no crómio adsorvido, agora devido à energia cinética dos aniões de crómio ser superior ao potencial de atracção entre os aniões $Cr_2O_7^{2-}$ e os sítios activos na estrutura do musgo (Daneshvar *et al.*, 2002). Esta diminuição da capacidade de acumulação de Cr a temperatura elevada também pode ser explicada pela deterioração de certos locais na superfície do musgo, disponíveis para a biossorção de iões metálicos (Puranik e Paknikar, 1999).

A variação da capacidade máxima de biossorção de Pb(II) com a temperatura indica que temperaturas baixas favorecem a sua remoção pelo musgo. O ajuste ao modelo de Langmuir proporcionou capacidades máximas de 97 a 54 mg g^{-1} para uma variação da tamperatura entre 5 e 30ºC (Tabela 8.21). Este efeito sugere que o mecanismo de biossorção do Pb(II) pelo musgo é governado somente por fenómenos físicos (Benguella e Benaissa, 2002).

Uma tendência oposta foi registada para a remoção de chumbo por folhas de chá usadas, tratadas quimicamente com H_2SO_4 e HCHO (Singh *et al.*, 1993). A uma concentração inicial de 100 mg Pb^{2+} l^{-1} e temperaturas na gama 25 – 70ºC corresponderam valores crescentes da capacidade de sorção no equilíbrio entre 43,62 e 60,50 mg g^{-1}.

Uma análise atenta dos dados disponíveis na literatura, quanto ao efeito da temperatura na biossorção, para diferentes sistemas metal – biomateriais, mostra resultados díspares.

A temperatura do meio pode ser um factor importante em mecanismos de biossorção dependentes da energia. Mecanismos independentes da energia são menos afectados pela temperatura, uma vez que neste caso os processos responsáveis pela biossorção são maioritariamente de natureza físico-química, forças electrostáticas, como parece ser a caso da biossorção de Cd(II). Uma situação idêntica foi descrita por Zouboulis *et al.* (2004), em que a quantidade de Cd^{2+} acumulada no equilíbrio por biomassa da bactéria *Bacillus licheniformis* não foi significativamente influenciada pela temperatura na gama 25 – 50ºC.

A afinidade do biossorvente, expressa pelo produto $q_m.K_L$, mostra, para Cd(II) e Cr(VI), um aumento com a temperatura, até um máximo a 30ºC (3,77 l g^{-1} e 0,30 l g^{-1}, respectivamente), mas parece não depender da temperatura para o Zn(II). Quanto ao ião Pb(II), a afinidade apresenta uma tendência decrescente com o aumento da temperatura, pelo que parece razoável suspeitar do valor obtido a 20ºC.

Dado que a biossorção dos iões metálicos é bem descrita pelo modelo de Langmuir, a quantidade de catiões adsorvidos correspondente à cobertura da superfície em monocamada pode ser usada para determinar a área superficial específica, A_S, de acordo com a Equação (8.4) (Ho *et al.*, 2002; Özer *et al.*, 2004):

$$A_S = \frac{q_m NA}{M} \tag{8.4}$$

onde A_S é a área superficial especifica, m^2 g^{-1} musgo; q_m a capacidade de sorção da monocamada, g metal g^{-1} de musgo; N o número de Avogadro, 6,023 x 10^{23}; A a área da secção do ião metálico, m^2; e M o peso molecular do metal. Aos catiões Cd(II), Pb(II) e Zn(II) correspondem pesos moleculares de 112,4, 207,2 e 65,4 g mol^{-1} e áreas da secção de 2,96, 4,52 e 1,72 $Å^2$, respectivamente. As áreas superficiais específicas calculadas para os iões metálicos são apresentadas na Tabela 8.34.

Tabela 8.34 Áreas superficiais específicas para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) (m^2 g^{-1}musgo).

Metal	q_m (mg metal g^{-1} musgo)	A_S (m^2 g^{-1} musgo)
Zn(II)	15	2,38
Cd(II)	29	4,60
Pb(II)	97	12,74

Na Tabela 8.35 são apresentados valores de áreas específicas para a planta aquática *Myriophyllum spicatum* (Keskinkan *et al.*, 2003) e para um feto (Ho *et al.*, 2002). A comparação das áreas superficiais especificas para a biossorção de Zn^{2+} mostra valores idênticos para a planta aquática e o musgo aquático *Fontinalis antipyretica*, sendo sensivelmente o dobro do obtido para o feto. Para a biossorção de chumbo, o musgo evidencia

uma área superficial específica máxima bastante maior que a da planta aquática e do feto. Isto indica que os diferentes grupos funcionais na superfície do musgo, exibem uma clara preferência por um determinado ião metálico.

Tabela 8.35 Áreas superficiais específicas para Zn^{2+} e Pb^{2+} (m^2 g^{-1}musgo) duma planta aquática (Myriophyllum spicatum) e dum feto.

Metal	q_m (mg metal g^{-1} *M. spicatum*)	A_S (m^2 g^{-1} *M. spicatum*)	q_m (mg metal g^{-1} feto)	A_S (m^2 g^{-1} feto)
Zn^{2+}	15,59	2,46	7,58	1,20
Pb^{2+}	46,49	7,51	39,8	6,43

Como foi referido no Capítulo 5, a natureza da adsorção pode ser expressa em termos do factor de separação adimensional R_L. Os valores de R_L a 5, 10, 20 e 30ºC para Pb(II), Cd(II), Zn(II) e Cr(VI) variaram nas gamas 0,10 – 0,17, 0,44 – 0,54, 0,81 – 0,87 e 0,87 – 0,93, respectivamente, mostrando uma adsorção favorável destes iões pelo musgo (Ajmal *et al.*, 2000; Namasivayam e Kavita, 2002). Enquanto que para os iões Pb(II) os valores de R_L indicam uma biossorção quase irreversível, os valores próximos da unidade sugerem que a adsorção do Cr(VI) é a menos favorável. A adsorção favorável destes iões é também confirmada pelos valores da constante n da isotérmica de Freundlich, já que foram sempre superiores à unidade.

A partir das Tabelas 8.18, 8.26 e 8.30, é possível verificar que os valores de *1/n* variaram pouco com a temperatura na adsorção de Cd(II), Cr(VI) e Zn(II). Relativamente ao Pb(II), observou-se um decréscimo com a temperatura, diminuindo de 0,67 e 0,45 quando a temperatura subiu de 5 para 30ºC (Tabela 8.22). Tem sido proposto o valor de *1/n* como indicativo do mecanismo de sorção (Dilek *et al.*, 2002). A valores de *1/n* próximos da unidade corresponde um mecanismo de sorção de partição constante, em que o adsorvato pode penetrar facilmente no adsorvente. Assim, dado que para Cd(II), Cr(VI) e Zn(II) não houve uma variação significativa dos valores de *1/n* no intervalo de temperaturas 5 – 30ºC, pode concluir-se que o mecanismo de biossorção foi similar para os três iões nesta gama de temperatura. Para o Pb(II) terá ocorrido uma mudança apreciável no mecanismo de biossorção na gama de temperaturas estudada. A ordem de grandeza dos valores de *1/n* para Pb(II) (0,67 – 0,45), Cd(II) (0,44 – 0,38) e Zn(II) (0,25 – 0,32) é concordante com as

capacidades máximas de biossorção registadas, o que confirma a relação entre os valores de *1/n* e a facilidade para os iões se ligarem nos sítios activos do biossorvente.

Para as condições óptimas de pH, temperatura e concentração de biossorvente a capacidade máxima de biossorção seguiu a ordem Pb(II) > Cr(VI) > Cd(II) > Zn(II), registando valores de 97, 58, 29 e 15 mg de metal g^{-1} de musgo, respectivamente. Ordenação idêntica foi obtida por Singh *et al.* (2001), na sorção de metais pesados (Cd^{2+}, Pb^{2+} e Zn^{2+}) em solução aquosa por argila fosfatada. Budinova *et al.* (1994) e Ricordel *et al.* (2001) registaram uma relação similar quando foi usado como adsorvente carvão activado obtido de diferentes matérias-primas. Resultados obtidos com soluções puras indicaram que a capacidade de fixação de metais pesados por cascas de cacau seguiu a seguinte ordem: $Pb^{2+} > Cr^{6+} > Cd^{2+} = Cu^{2+} = Fe^{2+} > Zn^{2+} = Co^{2+} > Mn^{2+} = Ni^{2+} = Al^{3+}$ (Meunier *et al.*, 2003). Os resultados do presente estudo enquadram-se nesta sequência. Outros investigadores (Mattuschka *et al.*, 1993; Lesuch *et al.*, 1995; Suh *et al.*, 1997; Kim, 2003) têm encontrado resultados semelhantes.

As capacidades de remoção registadas são bastante interessantes, pelo que é promissora a utilização do musgo como biossorvente para a remoção e recuperação de metais pesados de efluentes industriais. As capacidades máximas de biossorção de Pb(II), Cr(VI), Cd(II) e Zn(II) são comparadas com valores da literatura para outros biossorventes nas Tabelas 8.36, 8.37, 8.38 e 8.39, respectivamente. Estes dados vêm complementar os apresentados no Capítulo 4 (Tabelas 4.3 a 4.9).

Tabela 8.36 Capacidade máxima de biossorção de Pb(II) por diferentes adsorventes.

Tipo de biomassa	q_m (mg g^{-1})	Referência
Macrófita aquática (*Ceratophyllum demersum*)	44,8	Keskinkan *et al.*, 2004
Macrófita aquática (*Myriophyllum spicatum*)	46,7	Keskinkan *et al.*, 2003
Macrófita aquática (*Myriophyllum spicatum*)	55,6	Wang *et al.*, 1996
Macrófita aquática (*Potamogeton lucens)*	141	Schneider *et al.*, 1999
Casca de cacau	6,23	Meunier *et al.*, 2003
Grão de cevada	35,5	Low *et al.*, 2000
Carvão de casca de amendoim	114	Ricordel *et al.*, 2001
Serradura de *Pinus sylvestris*	22,2	Taty-Costodes *et al.*, 2003
Phanerochaete chryssosporium (células mortas)	61,4	Yetis *et al.*, 2000
Musgo aquático (*Fontinalis antipyretica*)	97	Este estudo

Tabela 8.37 Capacidade máxima de biossorção de Cr(VI) por diferentes adsorventes.

Tipo de biomassa	q_m (mg g^{-1})	Referência
Algas marinhas em pó	225	Lee *et al.*, 2000
Serradura de faia (*Fagus orientalis*)	16,1	Acar e Malkoc, in press
Carvão activado de pneus	58,5	Hamadi *et al.*, 2001
Carvão activado de lã	87,6	Selomulya *et al.*, 1999
Chlorella vulgaris	33,8	Dönmez *et al.*, 1999
Spirogyra sp.	14,7	Gupta *et al.*, 2001
Myxococcus xanthus (células mortas)	14,0	Omar *et al.*, 1997
Lama de destilaria	5,7	Selvaraj *et al.*, 2003
Musgo aquático (*Fontinalis antipyretica*)	58	Este estudo

Tabela 8.38 Capacidade máxima de biossorção de Cd(II) por diferentes adsorventes.

Tipo de biomassa	q_m (mg g^{-1})	Referência
Cascas de caranguejo (quitina)	15,3	Benguella e Benaissa, 2002
Sargassum sp.	120	Cruz *et al.*, 2004
Chlorella vulgaris	111	Aksu, 2001
Planta aquática (*Najas graminea*)	28,0	Lee *et al.*, 1999
Carvão de casca de amendoim	50,6	Ricordel *et al.*, 2001
Serradura de *Pinus sylvestris*	19,1	Taty-Costodes *et al.*, 2003
Grão de cevada	17,3	Low *et al.*, 2000
Musgo aquático (*Fontinalis antipyretica*)	29	Este estudo

Tabela 8.39 Capacidade máxima de biossorção de Zn(II) por diferentes adsorventes.

Tipo de biomassa	q_m (mg g^{-1})	Referência
Macrófita aquática (*Ceratophyllum demersum*)	14,0	Keskinkan *et al.*, 2004
Macrófita aquática (*Myriophyllum spicatum*)	15,6	Keskinkan *et al.*, 2003
Macrófita aquática (*Myriophyllum spicatum*)	13,5	Wang *et al.*, 1996
Macrófita aquática (*Potamogeton lucens*)	32,4	Schneider *et al.*, 1999
Macrófita aquática (*S. herzegoi*)	18,1	Schneider e Rubio, 1999
Macrófita aquática (*E. crassipes*)	19,2	Schneider e Rubio, 1999
Carvão de casca de amendoim	13,1	Ricordel *et al.*, 2001
Lama de uma ETAR	36,9	Norton *et al.*, 2004
Zeólito natural	5,2	Ouki e Kavannagh, 1999
Musgo aquático (*Fontinalis antipyretica*)	15	Este estudo

8.2.3 Parâmetros termodinâmicos da biossorção

Num sistema isolado, onde não há ganho ou perda de energia, a variação de entropia constitui a sua força motriz. Isto leva, na prática da engenharia ambiental, a que grandezas como a energia e a entropia devam ser calculadas com a finalidade de determinar quais os processos que podem ocorrer espontaneamente.

Os parâmetros termodinâmicos, ΔG^0, ΔH^0 e ΔS^0, relativos à biossorção dos iões metálicos pelo musgo (Equações 5.99 e 5.100) foram determinados a partir da constante de equilíbrio termodinâmica padrão do sistema, K_c^0, de acordo com a metodologia de Smith e Van Ness (1987) e são apresentados nas Tabelas 8.40 a 8.43.

Os valores negativos da variação da energia livre de Gibbs, ΔG^0, indicam a natureza espontânea da biossorção de Cd(II), Pb(II) e Zn(II) no musgo. Os valores negativos mais elevados de ΔG^0 foram obtidos para o chumbo, em média -9,275 kJ mol^{-1}, a que corresponde, portanto, o processo energeticamente mais favorável. Dos três metais em que o processo foi espontâneo, o menos favorável energeticamente correspondeu ao zinco (ΔG^0 entre -2,697 e -1,407 kJ mol^{-1}). Enquanto que para o Pb(II) a temperatura parece não ter influenciado o grau de espontaneidade do processo de biossorção, para Cd(II) e Zn(II), aumentou para temperaturas crescentes no intervalo 5 – 30ºC e 5 – 20ºC, respectivamente. Comportamento idêntico ao deste estudo foi obtido na sorção de Pb^{2+} por folhas de chá tratadas (Singh *et al.*, 1993): no intervalo 25 – 70ºC os valores de ΔG^0 foram praticamente constantes (-11,50 a -12,00 kJ mol^{-1}).

Tabela 8.40 Parâmetros termodinâmicos da biossorção de Cd(II).

Temperatura (ºC)	K_c^0	ΔG^0 (kJ mol^{-1})	ΔH^0 (kJ mol^{-1})	ΔS^0 (kJ K^{-1} mol^{-1})
5	2,583	-2,195	+7,57	0,0350
10	2,640	-2,285		
20	3,034	-2,705		
30	6,017	-4,523		

Tabela 8.41 Parâmetros termodinâmicos da biossorção de Pb(II).

Temperatura (°C)	K_c^0	ΔG^0 (kJ mol^{-1})	ΔH^0 (kJ mol^{-1})	ΔS^0 (kJ K^{-1} mol^{-1})
5	52,98	-9,181	-14,51	-0,0191
10	48,05	-9,115		
20	62,76	-10,09		
30	31,72	-8,712		

Tabela 8.42 Parâmetros termodinâmicos da biossorção de Cr(VI).

Temperatura (°C)	K_c^0	ΔG^0 (kJ mol^{-1})	ΔH^0 (kJ mol^{-1})	ΔS^0 (kJ K^{-1} mol^{-1})
5	0,1341	4,646	+15,68	0,0397
10	0,1894	3,917		
20	0,1882	4,071		
30	0,2349	3,651		

Tabela 8.43 Parâmetros termodinâmicos da biossorção de Zn(II).

Temperatura (°C)	K_c^0	ΔG^0 (kJ mol^{-1})	ΔH^0 (kJ mol^{-1})	ΔS^0 (kJ K^{-1} mol^{-1})
5	2,089	-1,704	+16,33	0,0650
10	2,924	-2,138		
20	3,025	-2,697		
30	1,748	-1,407		

Os valores positivos de ΔG^0 para o Cr(VI) (Tabela 8.42) vêm confirmar um processo de sorção pouco favorável, como havido sido concluído a partir do factor de separação, o que pode ser explicado pelo valor de pH a que decorreram os ensaios. Contudo, Dakiky *et al.* (2002) registaram para a sorção de Cr^{6+} a pH óptimo e uma temperatura de 30°C valores de ΔG^0 de -2,26, -0,94, 2,73 e 2,50 usando respectivamente lã, resíduos de azeitona, casca de amêndoa e carvão. Um processo de sorção espontâneo de Cr^{6+}, utilizando um carvão preparado com restos de pneus e favorecido energeticamente para temperaturas crescentes no intervalo 22 – 38°C, foi relatado por Hamadi *et al.* (2001). Resultado idêntico foi obtido por

Kobya (2004) utilizando um carvão activado de cascas de avelã.

Os valores médios da variação de entalpia calculados pela relação $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ no intervalo 5 – 30ºC foram +7,20, -14,80, +15,55 e +16,81 kJ mol^{-1} para Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II), respectivamente. Estes valores são razoavelmente concordantes com a variação de entalpia calculada a partir do declive de $\ln K_c^0$ em função de $1/T$ (Figuras 8.27, 8.28, 8.29 e 8.30): +7,57, -14,51, +15,68 e +16,33 kJ mol^{-1}.

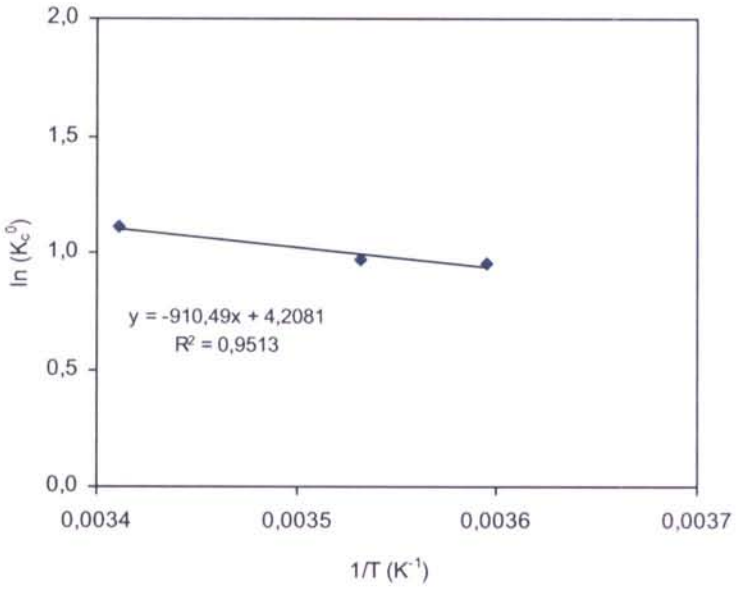


Figura 8.27 Representação de van't Hoff para a biossorção de Cd(II) por Fontinalis antipyretica.

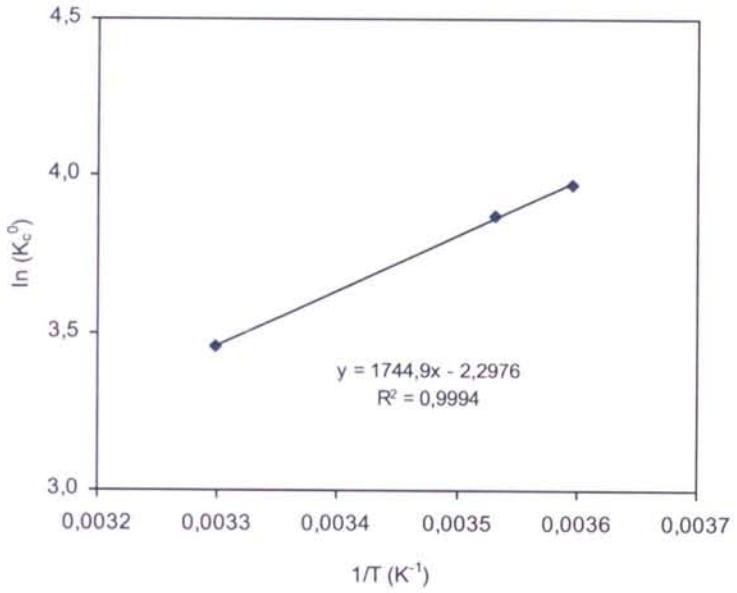


Figura 8.28 *Representação de van't Hoff para a biossorção de Pb(II) por Fontinalis antipyretica.*

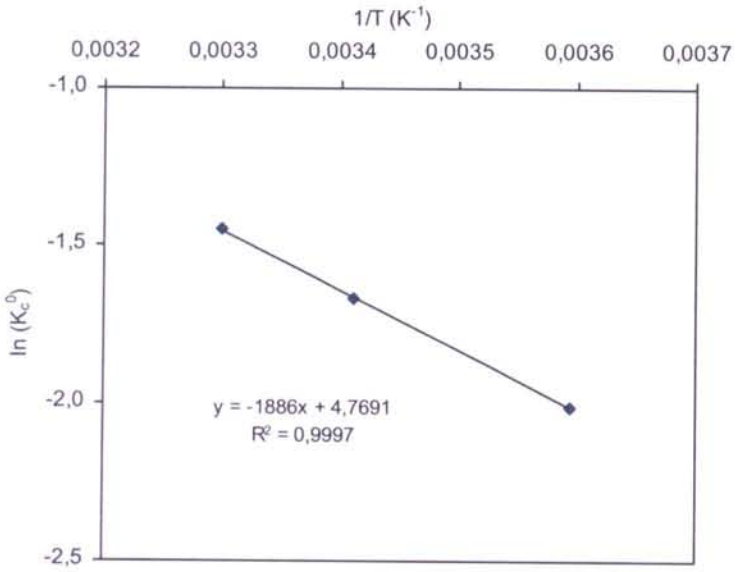


Figura 8.29 *Representação de van't Hoff para a biossorção de Cr(VI) por Fontinalis antipyretica.*

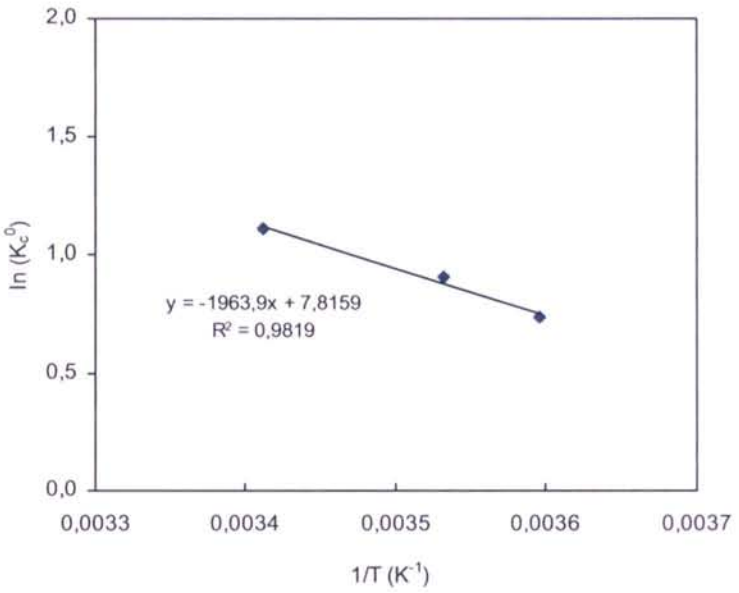


Figura 8.30 Representação de van't Hoff para a biossorção de Zn(II) por Fontinalis antipyretica.

Os valores positivos de ΔH^0 sugerem a natureza endotérmica do processo de biossorção dos iões Cd(II), Cr(VI) e Zn(II). O aumento da capacidade de biossorção com a temperatura, significativo para o Cr(VI) e Zn(II), pode ser atribuído a um favorecimento da permuta iónica, à dissolução das espécies metálicas, a uma alteração do tamanho dos poros e consequente favorecimento da taxa de difusão intracelular ou à activação da superfície do adsorvente (Pandey *et al.*, 1985; Vishwakarma *et al.*, 1989). Outra possível explicação baseia-se na boa solvatação dos iões metálicos em solução aquosa (Naseem e Tahir, 2001): de modo a que possam ser adsorvidos, os iões têm que perder parte do seu revestimento de hidratação, o que requer energia. Esta energia de desidratação supera a exotermicidade da ligação dos iões à superfície do biossorvente, ou seja, a remoção da água de solvatação é um processo endotérmico que excede numa extensão considerável o calor de adsorção, pelo que o processo surge globalmente como endotérmico. A biossorção do Pb(II) revelou-se um processo exotérmico como atesta o valor negativo de ΔH^0 (-14,80 kJ mol^{-1}).

À biossorção de Cd(II), Cr(VI) e Zn(II) pelo musgo corresponderam valores positivos da variação de entropia (ΔS^0), o que sugere algumas alterações estruturais nos iões metálicos e no musgo (Gupta, 1998; Ho, 2003). Adicionalmente, os valores positivos de ΔS^0 mostram

um aumento da desorganização na interface sólido/líquido durante a biossorção dos iões. Para o Pb(II), o valor de -0,0191 kJ K^{-1} mol^{-1} indica que não ocorreram mudanças significativas na estrutura interna do musgo durante a biossorção dos iões metálicos, que pode ser resultado duma interacção rápida com os sítios activos na superfície do biossorvente, como sugerido por Hasan *et al.* (2000).

Ajmal *et al.* (2003), ao estudarem a sorção de Cd^{2+} por casca de arroz, constataram tratar-se igualmente dum processo endotérmico, a que corresponderam valores da variação de entalpia e de entropia próximos dos obtidos no presente estudo, +9,511 kJ mol^{-1} e 0,033 kJ K^{-1} mol^{-1}, respectivamente. Pelo contrário, a biossorção de Cd^{2+} por biomassa morta de *Sargassum* sp revelou-se um processo exotérmico, ΔH^0 = -21,8 kJ mol^{-1} (Cruz *et al.* (2004). O baixo valor de ΔS^0 (3,77 J K^{-1} mol^{-1}) indica que não ocorreram alterações estruturais.

Mellah e Chegrouche (1997) observaram para a remoção de zinco por bentonite natural no intervalo 20 – 80ºC uma reacção exotérmica, a que correspondeu uma capacidade máxima de remoção de 52,91 mg Zn^{2+} g^{-1} de bentonite a 20ºC.

Resultados idênticos aos do presente estudo foram obtidos por Mohan e Singh (2002), para a biossorção de Cd^{2+} e Zn^{2+} a 10, 25 e 40 ºC por um carvão activado produzido a partir dum resíduo da indústria de refinação do açúcar. Para ambos os metais o processo foi endotérmico (ΔH^0 = 9,08 e 13,64 kJ mol^{-1} para Cd^{2+} e Zn^{2+}) e espontâneo ($\Delta G^0 < 0$), sendo energeticamente mais favorável para valores mais elevados de temperatura (40ºC).

Ao contrário do que aconteceu neste trabalho com a adsorção de Pb(II) no musgo aquático, Singh *et al.* (1993), usando folhas de chá tratadas quimicamente, verificaram tratar-se dum processo endotérmico (ΔH^0 = 10,0 kJ mol^{-1}). Um processo igualmente endotérmico (ΔH^0 = 31,7 kJ mol^{-1} para $C_{Pb\ inicial}$ = 100 mg l^{-1}) e fortemente espontâneo (ΔG^0 = - 54,3 kJ mol^{-1}) no intervalo 25 – 50ºC, foi referido para a adsorção de Pb^{2+} por bentonite (Naseem e Tahir, 2001).

8.3 Efeito da concentração de outros iões em solução

Um efluente industrial contaminado por metais pesados contém normalmente ainda iões de metais leves (sódio, potássio, magnésio, cálcio) e aniões (sulfato, cloreto, nitrato, fosfato). Sabe-se que os iões de metais leves são por vezes responsáveis pela redução da capacidade de remoção de metais pesados por resinas de permuta iónica comerciais. Por tudo isto, foi estudado o efeito do cálcio (dureza da água), da natureza do sal de metal utilizado e de outros catiões metálicos em solução, na remoção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) pelo musgo.

8.3.1 Efeito da dureza da água

A isotérmica de equilíbrio de Langmuir foi ajustada aos resultados experimentais relativos ao efeito da dureza da água na biossorção (Tabelas C.32 a C.47). Os valores dos parâmetros do modelos são estatisticamente significativos para todos os ensaios (Tabelas 8.44 a 8.47), sendo a respectiva representação gráfica apresentada nas Figuras 8.31 a 8.34.

Para uma dureza da água a variar entre 101,0 e 177,5 mg $CaCO_3$ l^{-1}, a capacidade de biossorção de Cd(II) e Pb(II) pelo musgo mostrou uma tendência decrescente, diminuindo de 28 para 24 mg g^{-1} e de 68 para 57 mg g^{-1}, respectivamente (Tabela 8.44 e Tabela 8.45), o que corresponde a reduções de 14% e 16%. Ocorreu, assim, uma sorção competitiva entre os iões de metal pesado e de cálcio para os locais disponíveis nas paredes das células do musgo. Isto permite concluir que muitos dos grupos funcionais presentes na parede das células do musgo não são específicos, o que possibilita a competição de diferentes catiões para os mesmos sítios de ligação.

O estudo do efeito da presença de iões de metais leves na capacidade de adsorção de chumbo e cobre (concentração inicial de 1 mM) por biomassa de algas marinhas (*D. potatorum e E. radiata*), mostrou que uma concentração de 10 mM de Ca^{2+} reduziu a eficiência de remoção em torno de 10 – 18% (Matheickal e Yu, 1999), resultado idêntico ao obtido neste estudo. Já para idêntica concentração de Mg^{2+} a redução ficou-se pelos 5 – 10%, enquanto que o efeito

de Na^+ e K^+ foi marginal.

Tabela 8.44 *Parâmetros da isotérmica de Langmuir em função da dureza da água (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cd(II) pela Fontinalis antipyretica (T = 20°C; pH = 5, X_{ads} =2 g l^{-1}).*

Dureza Total (mg $CaCO_3$ l^{-1})	q_m (mg g^{-1})	K_L (l mg^{-1})	R^2
101,0	28 ± 4	0,09 ± 0,04	0,991
116,3	25 ± 6	0,03 ± 0,01	0,992
136,7	25 ± 6	0,03 ± 0,01	0,993
177,5	24 ± 7	0,02 ± 0,01	0,990

Tabela 8.45 *Parâmetros da isotérmica de Langmuir em função da dureza da água (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Pb(II) pela Fontinalis antipyretica (T = 20°C; pH = 5, X_{ads} =2 g l^{-1}).*

Dureza Total (mg $CaCO_3$ l^{-1})	q_m (mg g^{-1})	K_L (l mg^{-1})	R^2
101,0	68 ± 12	1,0 ± 0,4	0,993
116,3	60 ± 19	0,6 ± 0,5	0,983
136,7	58 ± 10	0,6 ± 0,3	0,999
177,5	57 ± 9	0,6 ± 0,3	0,992

Tabela 8.46 *Parâmetros da isotérmica de Langmuir em função da dureza da água (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cr(VI) pela Fontinalis antipyretica (T = 20°C; pH = 5, X_{ads} =2 g l^{-1}).*

Dureza Total (mg $CaCO_3$ l^{-1})	q_m (mg g^{-1})	K_L (l mg^{-1})	R^2
101,0	24 ± 9	0,008 ± 0,005	0,995
116,3	28 ± 12	0,011 ± 0,007	0,993
136,7	33 ± 13	0,011 ± 0,007	0,994
177,5	38 ± 8	0,011 ± 0,003	0,999

Tabela 8.47 *Parâmetros da isotérmica de Langmuir em função da dureza da água (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Zn(II) pela Fontinalis antipyretica (T = 20°C; pH = 5, X_{ads} =2 g l^{-1}).*

Dureza Total (mg $CaCO_3$ l^{-1})	q_m (mg g^{-1})	K_L (l mg^{-1})	R^2
101,0	14 ± 2	0,16 ± 0,11	0,975
116,3	16 ± 4	0,03 ± 0,02	0,986
136,7	16 ± 4	0,03 ± 0,01	0,991
177,5	17 ± 7	0,02 ± 0,01	0,977

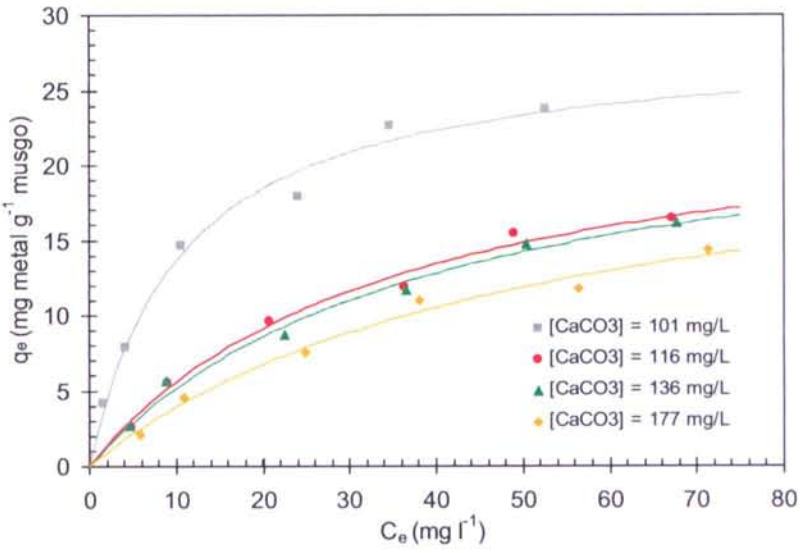


Figura 8.31 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de cádmio em função da dureza da água (T = 20°C, pH = 5, X_{ads} = 2 g l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir.*

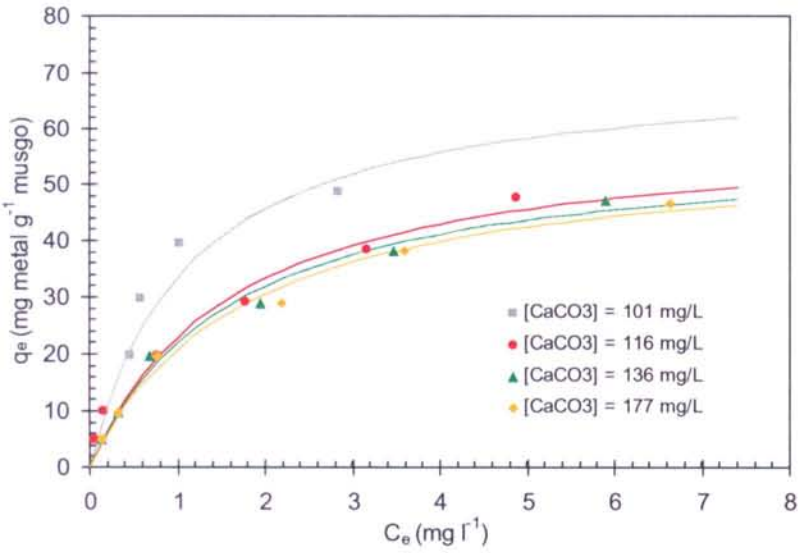


Figura 8.32 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de chumbo em função da dureza da água (T = 20ºC, pH = 5, X_{ads} = 2 g l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir.*

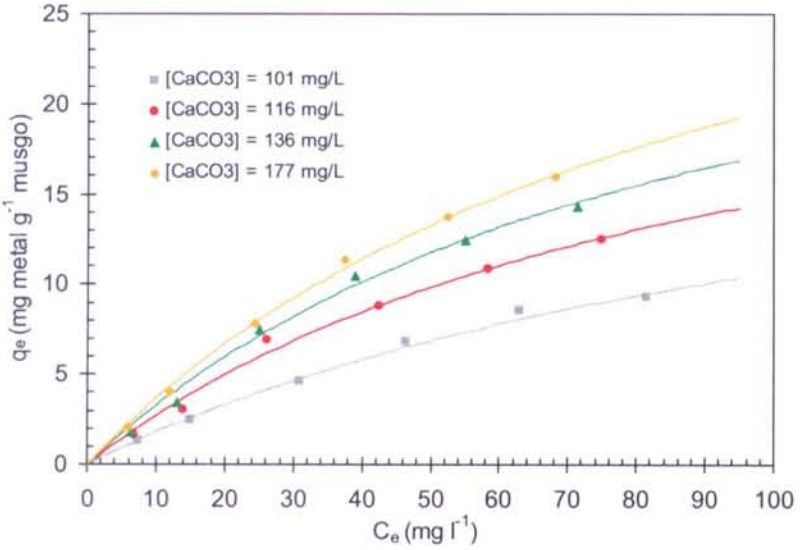


Figura 8.33 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de crómio em função da dureza da água (T = 20ºC, pH = 5, X_{ads} = 2 g l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir.*

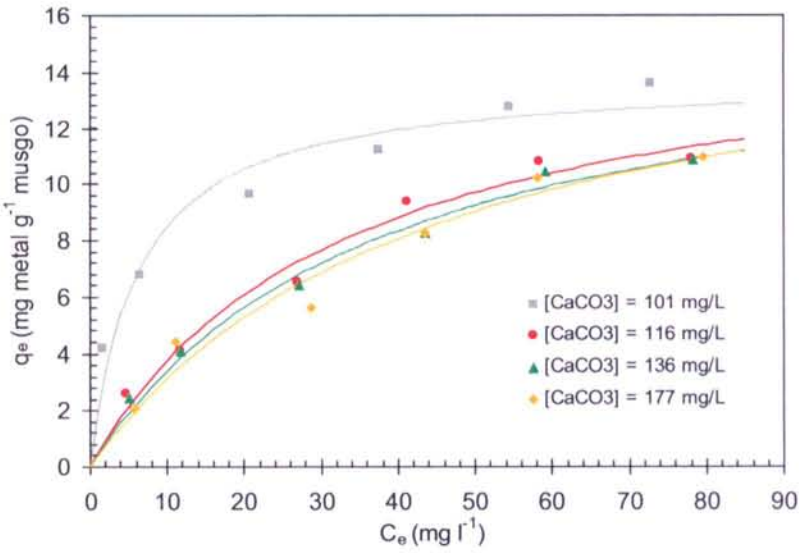


Figura 8.34 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de zinco em função da dureza da água (T = 20ºC, pH = 5, X_{ads} = 2 g l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir.*

A quantidade máxima de zinco biossorvido aumentou ligeiramente com a concentração de iões de cálcio (Tabela 8.47). Embora o efeito da dureza da água não seja significativo na capacidade máxima de biossorção de Zn(II), a afinidade do Zn(II) para o biossorvente foi muito mais elevada para a menor concentração de Ca^{2+}, tendo permanecido praticamente constante para os valores superiores.

O aumento da biossorção de crómio com a dureza cálcica foi significativo e verificou-se em toda a extensão do intervalo de concentrações de cálcio estudado. Como as espécies predominantes de crómio em solução são aniónicas, há uma ligação inicial dos iões de Ca^{2+} à superfície do biossorvente, com um aumento subsequente do número de locais para ligação aniónica. Verificou-se, por exemplo, que a presença dum catião favoreceu a biossorção de espécies metálicas aniónicas, no estudo da remoção de tecnécio por microalgas para concentrações crescentes de Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+} e Ca^{2+} (Garnham, 1997).

Tal como aconteceu com o Zn(II), também a afinidade (expressa por $q_m.K_L$) do Cd(II) e Pb(II) para o musgo diminui significativamente para valores de dureza superiores a 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}. Um aumento da concentração de cálcio em 15 mg $CaCO_3$ l^{-1} provocou

decréscimos da afinidade de 79%, 67% e 47%, respectivamente, para o Zn(II), Cd(II) e Pb(II). Efeito oposto foi registado para o Cr(VI), tendo a afinidade para o musgo duplicado quando a dureza da água passou de 101 para 177 mg $CaCO_3$ l^{-1}.

Os valores do factor de separação R_L situam-se entre 0 e 1, o que indica que para águas com dureza total até 177 mg $CaCO_3$ l^{-1} a biossorção dos quatro iões metálicos continua a ser favorável.

Enquanto neste estudo a remoção de zinco registou um acréscimo de 21%, Gupta e Ali (2000) obtiveram uma redução de 10% na percentagem máxima de remoção de zinco por cinzas de resíduos da industria do açúcar, na presença de uma concentração de cálcio não especificada.

Uma redução significativa do metal acumulado (Cd^{2+}, Cr^{3+} e Zn^{2+}) por musgo *Sphagnum papillosum*, de água de um lodaçal relativamente a água destilada, foi explicada pela competição dos principais catiões (Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+} e Mg^{2+}) presentes em concentrações significativamente elevadas (Gstoettner e Fisher, 1995).

Comportamento idêntico ao obtido neste estudo foi ainda registado por Hashim e Chu (2004) usando como adsorvente biomassa de algas marinhas castanhas. Quando iões Cd^{2+} e Ca^{2+} estavam juntos em solução, registou-se alguma redução na acumulação de Cd^{2+} com o aumento da concentração de Ca^{2+}. A presença de uma concentração inicial de 1,62 mmol Ca^{2+} l^{-1} baixou a acumulação de Cd^{2+} para 80% do valor original. Um aumento da concentração de Ca^{2+} para 3„24 mmol l^{-1} provocou uma descida da acumulação de Cd^{2+} para menos de 65%. De Franca *et al.* (2002) registaram também um efeito adverso da presença de Ca^{2+} na acumulação de Zn^{2+} por algas marinhas castanhas. Estudos de dessorção efectuados por Lee e Volesky (1997) mostraram que iões de cádmio e cobre previamente adsorvidos foram libertados de algas marinhas usando soluções de sais de cálcio.

Em estudos similares com sementes da planta *Ocimum basilicum*, Melo e D'Souza (2004) constataram que a presença de Ca^{2+} (50 mg l^{-1}) não interferiu na eficiência de remoção de Cr(VI). Trabalhos anteriores mostraram igualmente que a biossorção de crómio por serrim não foi afectada pela presença de diversos iões metálicos (Raji e Anirudhan, 1998). Sekhar *et al.* (1998) constataram igualmente que a acumulação de Cr(VI) por biomassa morta de fungos

foi afectada marginalmente pela presença de Ca^{2+} (a eficiência de remoção decresceu de 29% para 26%).

Os resultados mostram que a biomassa de musgo tem uma afinidade relativa muito maior para os iões de metais pesados que para os iões cálcio. O efeito de inibição de Ca^{2+} na acumulação de Cd^{2+} e Pb^{2+} é indicativo da competição dos iões cálcio para os grupos funcionais disponíveis na superfície da biomassa.

A *Fontinalis antipyretica* continua a ser um bom biossorvente na presença de Ca^{2+}, dado o pequeno decréscimo verificado na remoção de cádmio e chumbo e o facto de favorecer a remoção de crómio hexavalente. Esta pode ser uma vantagem significativa do musgo relativamente às resinas de permuta iónica, já que a ligação de iões de metais leves como Ca^{2+} e Mg^{2+} às resinas reduz muitas vezes a sua eficiência (Kaewsarn, 2002).

8.3.2 Efeito da natureza do sal de metal

Foi estudada a influência de aniões como cloreto, nitrato e sulfato (resultantes dos sais de metal utilizado) na acumulação de Cd(II), Pb(II) e Zn(II) pela *Fontinalis antipyretica*.

O ajuste do modelo de equilíbrio de Langmuir aos resultados experimentais (Tabelas C.3, C.7, C.14 e C.48 a C.50) permite, a partir dos valores da capacidade máxima de biossorção, avaliar o efeito associado a cada um dos aniões. Os parâmetros do modelo (Tabelas 8.48, 8.49 e 8.50) são estatisticamente significativos para todos os ensaios e os valores de R^2 elevados mostram uma boa correlação entre os dados experimentais e os previstos pelo modelo (Figuras 8.35 a 8.37).

Tabela 8.48 *Parâmetros da isotérmica de Langmuir (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Cd(II) pela Fontinalis antipyretica usando diferentes sais do metal.*

Sal do metal	q_m (mg g^{-1})	K_L (l mg^{-1})	R^2
$CdCl_2.H_2O$	28 ± 4	0,09 ± 0,04	0,991
$Cd(NO_3)_2.4H_2O$	21 ± 2	0,3 ± 0,1	0,992
$CdSO_4.8H_2O$	10 ± 1	0,5 ± 0,4	0,950

Tabela 8.49 *Parâmetros da isotérmica de Langmuir (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Pb(II) pela Fontinalis antipyretica usando diferentes sais do metal.*

Sal do metal	q_m (mg g^{-1})	K_L (l mg^{-1})	R^2
$PbCl_2$	68 ± 12	1,0 ± 0,4	0,993
$Pb(NO_3)_2$	70 ± 20	0,9 ± 0,5	0,981

Tabela 8.50 *Parâmetros da isotérmica de Langmuir (valor ± limite de confiança a 95%) para a biossorção de Zn(II) pela Fontinalis antipyretica usando diferentes sais do metal.*

Sal do metal	q_m (mg g^{-1})	K_L (l mg^{-1})	R^2
$ZnCl_2$	14 ± 2	0,2 ± 0,1	0,975
$Zn(NO_3)_2$	14 ± 1	0,17 ± 0,06	0,993
$ZnSO_4$	17 ± 1	0,11 ± 0,03	0,994

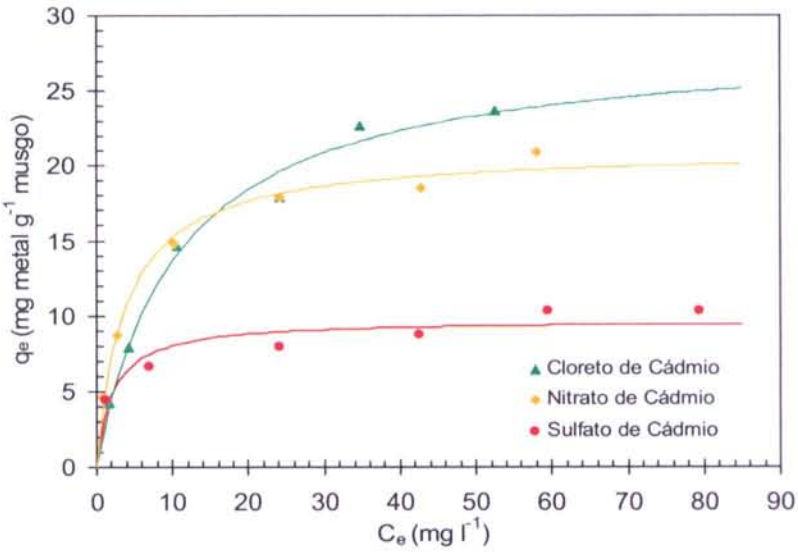


Figura 8.35 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de cádmio usando diferentes sais do metal ($T = 20^{o}C$, $pH = 5$, $X_{ads} = 2\ g\ l^{-1}$): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir.*

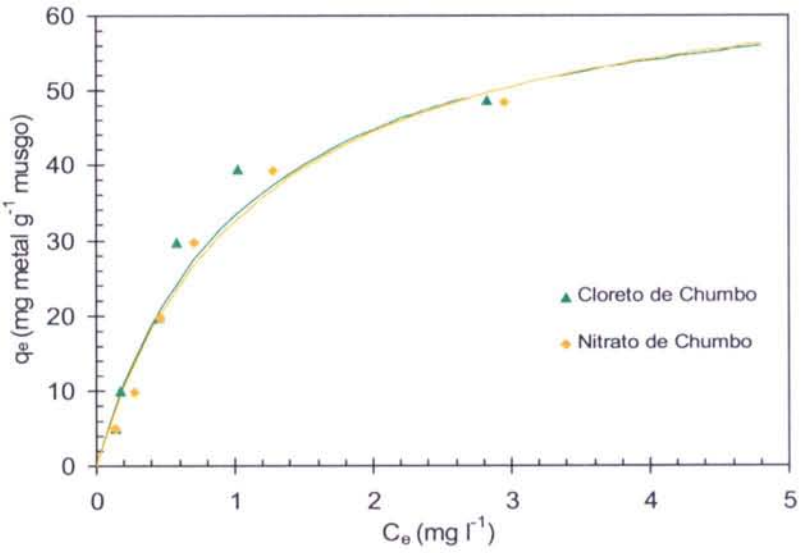


Figura 8.36 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de chumbo usando diferentes sais do metal ($T = 20^{o}C$, $pH = 5$, $X_{ads} = 2\ g\ l^{-1}$): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir.*

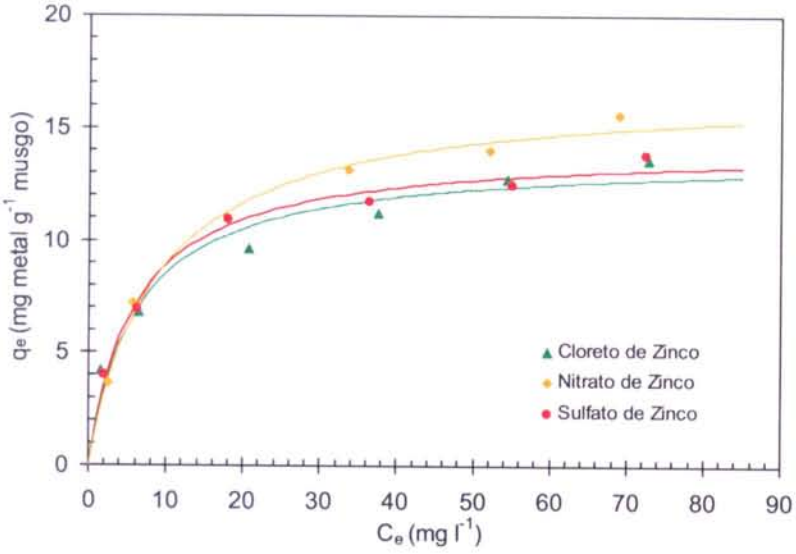


Figura 8.37 *Isotérmicas de equilíbrio de biossorção de zinco usando diferentes sais do metal (T = 20°C, pH = 5, X_{ads} = 2 g l^{-1}): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de Langmuir.*

A biossorção de Cd(II) foi a mais afectada pela natureza do sal usado; pelo contrário, relativamente ao Pb(II), não se verificou qualquer dependência.

Para concentrações de Pb(II) no intervalo 10 – 100 mg l^{-1}, adicionado na forma cloreto ou nitrato, a eficiência de remoção do processo manteve-se entre 97 e 99%. O parâmetro q_m da isotérmica de Langmuir mostra uma capacidade máxima de remoção próxima de 70 mg Pb(II) g^{-1} de musgo para ambos os sais (Tabela 8.49).

Enquanto que para uma concentração inicial de 10 mg Cd(II) l^{-1} a eficiência da remoção de metal ao fim de 24 h se manteve praticamente inalterada (≈ 90%) usando qualquer dos sais de cádmio, para 100 mg Cd l^{-1} as eficiências de remoção divergiram, apresentando valores de 46%, 42% e 21%, usando cloreto, nitrato e sulfato de cádmio, respectivamente.

Esta interferência é bem visível na capacidade máxima de acumulação de Cd(II) pelo musgo obtida da isotérmica de equilíbrio de Langmuir, em que a utilização de sulfato de cádmio reduziu em cerca de 65% a quantidade máxima de Cd(II) acumulado relativamente à utilização de cloreto. Assim, a capacidade máxima de remoção é favorecida pelo uso de sais

de cádmio na ordem: cloreto (28 mg g^{-1}), nitrato (21 mg g^{-1}) e sulfato (10 mg g^{-1}).

A utilização dos sais de zinco, cloreto e nitrato, proporcionou uma remoção máxima de metal idêntica (14 mg g^{-1}). Quando se usou sulfato de zinco a capacidade máxima de acumulação (17 mg g^{-1}) registou um acréscimo de 22% relativamente ao observado para os outros sais (Tabela 8.50).

Como é do conhecimento geral os iões metálicos em solução aquosa sofrem reacções de hidrólise e complexação com alguns aniões, pelo que a natureza do sal usado pode influenciar a capacidade de ligação do metal à superfície do musgo. Assim, no caso do cádmio e para as condições experimentais empregues aqui (pH = 5, T = 20ºC, X_{ads} = 2 g l^{-1}, [$CaCO_3$] = 101 mg l^{-1}), embora a espécie dominante seja Cd^{2+}, os resultados sugerem a formação de complexos que não são capazes de se ligar na superfície do musgo. Os diferentes valores da capacidade máxima de acumulação de Cd(II) indicam que a formação destes complexos segue a ordem cloreto < nitrato < sulfato. Um dos complexos que é expectável que o cádmio forme com o sulfato é o $CdSO_4^0$ não ionizado.

Embora na biossorção de Pb(II) este efeito não seja significativo, tal não implica a não formação de complexos com os aniões do sal. Contudo, pode acontecer que, mesmo havendo formação de complexos, estes sejam capazes de se ligar aos grupos funcionais na superfície do biossorvente.

Benguella e Benaissa (2002), no estudo da sorção de Cd^{2+} por quitina (casca de caranguejo), testaram o efeito da natureza do sal de cádmio usado (sulfato, fluoreto, acetato e nitrato). Com excepção do fluoreto, os resultados mostraram que a natureza do sal usado não influenciou, de uma maneira significativa, a capacidade de sorção de Cd^{2+} no equilíbrio e o tempo requerido para alcançar o equilíbrio.

Hashim e Chu (2004), para uma concentração inicial de Cd^{2+} de 0,89 mmol l^{-1}, 3,24 mmol de acetato l^{-1} e pH = 5, verificaram uma redução de 10% no Cd^{2+} acumulado por algas marinhas castanhas. Esta redução foi associada à formação do complexo monovalente $CdCH_3COO^+$ que representava 11,1% das espécies em solução. Contrariamente ao obtido neste estudo, a presença de aniões nitrato e sulfato não tiveram qualquer influência sobre a capacidade de

remoção.

Uma análise conjunta dos resultados deste estudo com os de Hashim e Chu (2004) sugere que, embora se formem os mesmos complexos em solução aquosa entre ião metálico e um dado anião, a sua capacidade para se ligarem à superfície das partículas varia também com o tipo de biomaterial.

8.3.3 Efeito da mistura de iões metálicos

A biossorção competitiva é um fenómeno comum em águas residuais industriais, uma vez que estas correspondem a um sistema multi-componente bastante complexo devido às interacções soluto-biossorvente que estão envolvidas. A diferenciação das características dos sítios de ligação e dos grupos funcionais na superfície das paredes das células é responsável pela elevada selectividade observada na biossorção de metais.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi ajustado aos resultados experimentais cinéticos para misturas binárias e ternárias de metal (Tabelas B.3 a B.8), possibilitando a partir dos seus parâmetros (Tabela 8.51) e por visualização das curvas teóricas (Figura 8.38 a Figura 8.42) um melhor entendimento do fenómeno da competição. A aplicabilidade deste modelo ao estudo da cinética para misturas de metais é uma realidade, como confirmam os elevados valores dos coeficientes de correlação (> 0,99) e o facto dos parâmetros obtidos serem todos estatisticamente significativos.

De acordo com autores como Chong e Volesky (1995) e Puranik e Paknikar (1999a), os diferentes valores de q_e (Tabela 8.51) obtidos para sistemas de mistura de metais podem ser devidos à presença de locais de ligação no biossorvente que são mais específicos para diferentes iões metálicos.

Tabela 8.51 Parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a biossorção de Cd(II), Pb(II) e Zn(II) por F. antipyretica em soluções de metal simples, binárias e ternárias (valor ± limite de confiança a 95%).

Metal (mg l^{-1}) / Sistema	q_e (mg g^{-1})	k_2 (g $mg^{-1}min^{-1}$)	R^2
Cd10	4,80 ± 0,07	0,04 ± 0,02	1,00
Cd10:Pb10	3,7 ± 0,3	0,010 ± 0,005	0,994
Cd10:Pb100	1,9 ± 0,3	0,011 ± 0,007	0,982
Cd10:Pb10:Zn10	3,93 ± 0,05	0,08 ± 0,04	1,00
Cd10:Pb10:Zn100	1,6 ± 0,1	0,05 ± 0,03	0,996
Cd100	27,7 ± 0,6	0,010 ± 0,008	1,00
Cd100:Pb10	25 ± 1	0,02 ± 0,01	0,997
Cd100:Pb100	13,4 ± 0,3	0,02 ± 0,01	0,999
Pb10	4,79 ± 0,03	0,2 ± 0,2	1,00
Pb10:Cd10	4,84 ± 0,02	0,14 ± 0,05	1,00
Pb10:Cd100	4,85 ± 0,03	0,13 ± 0,08	1,00
Pb10:Cd10:Zn10	4,93 ± 0,02	0,4 ± 0,3	1,00
Pb10:Cd10:Zn100	5,00 ± 0,03	0,11 ± 0,05	1,00
Pb100	49,3 ± 0,3	0,007 ± 0,002	1,00
Pb100:Cd10	48 ± 1	0,003 ± 0,002	1,00
Pb100:Cd100	49,2 ± 0,2	0,02 ± 0,01	1,00
Zn10	4,46 ± 0,09	0,04 ± 0,01	0,999
Zn10:Cd10:Pb10	3,5 ± 0,1	0,05 ± 0,04	0,999
Zn100	15,1 ± 0,3	0,02 ± 0,02	0,999
Zn100:Cd10:Pb10	13,1 ± 0,5	0,009 ± 0,007	0,998

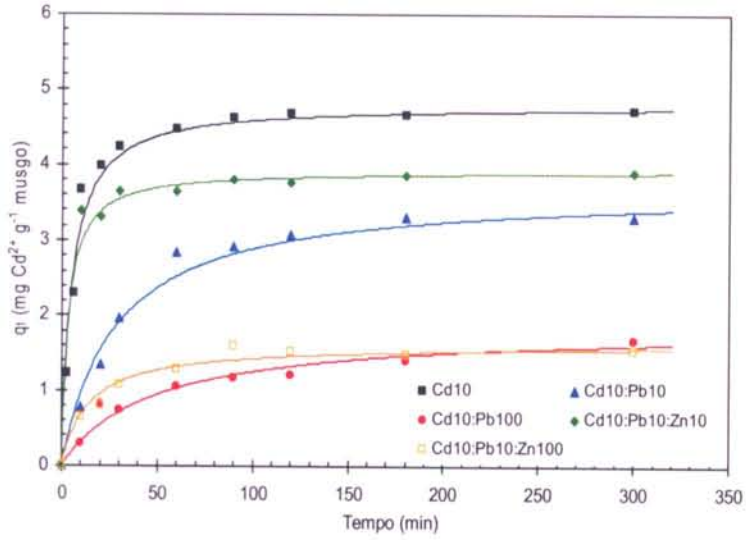


Figura 8.38 *Cinética da biossorção de Cd(II) por F. antipyretica em soluções de metal simples, binárias e ternárias ($[Cd(II)]_{inicial}$ = 10 mg l^{-1}, T = 20ºC, X_{ads} = 2 g l^{-1}, pH = 5): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem.*

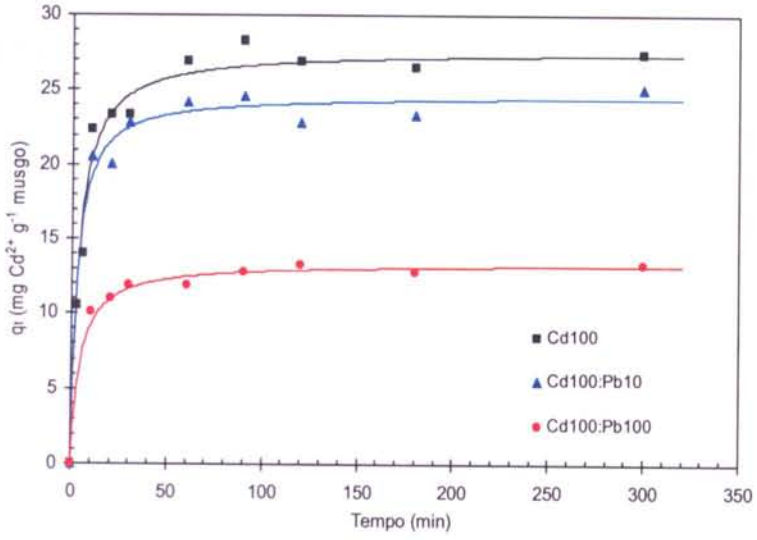


Figura 8.39 *Cinética da biossorção de Cd(II) por F. antipyretica em soluções de metal simples e binárias ($[Cd(II)]_{inicial}$ = 100 mg l^{-1}, T = 20ºC, X_{ads} = 2 g l^{-1}, pH = 5): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem.*

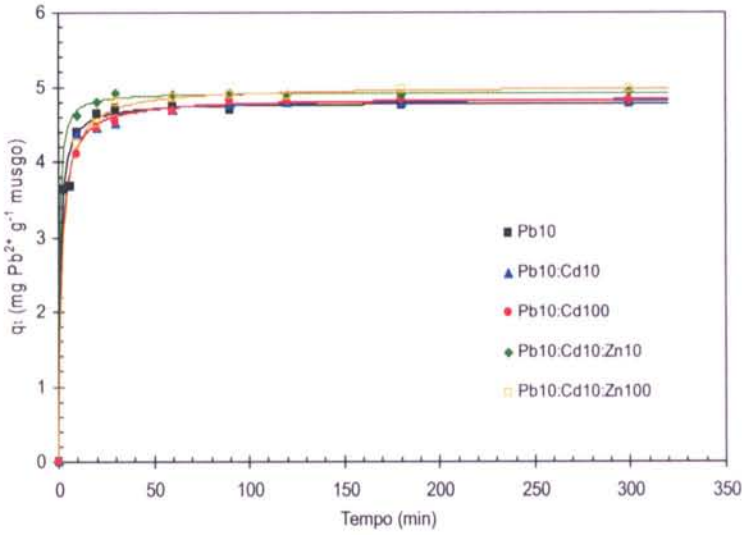


Figura 8.40 *Cinética da biossorção de Pb(II) por F. antipyretica em soluções de metal simples, binárias e ternárias ($[Pb(II)]_{inicial}$ = 10 mg l^{-1}, T = 20ºC, X_{ads} = 2 g l^{-1}, pH = 5): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem.*

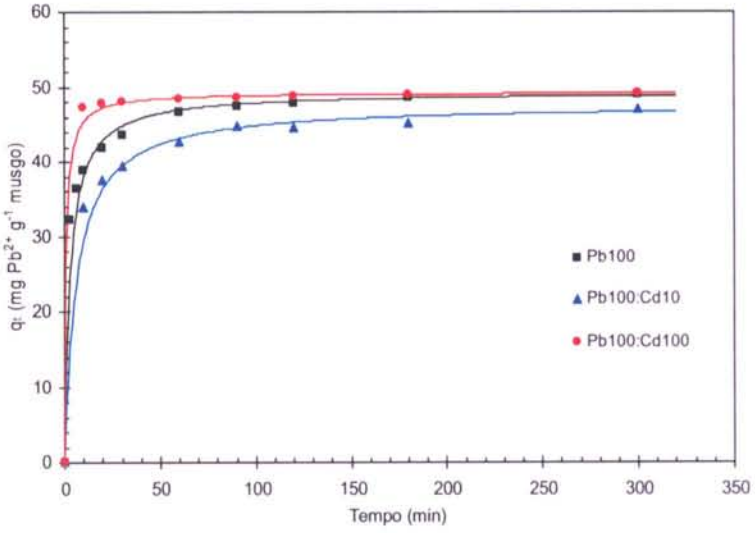


Figura 8.41 *Cinética da biossorção de Pb(II) por F. antipyretica em soluções de metal simples e binárias ($[Pb(II)]_{inicial}$ = 100 mg l^{-1}, T = 20ºC, X_{ads} = 2 g l^{-1}, pH = 5): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem.*

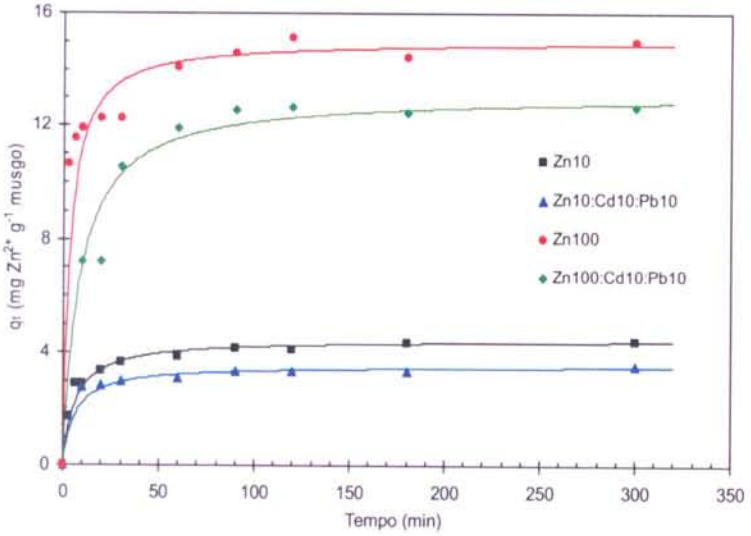


Figura 8.42 *Cinética da biossorção de Zn(II) por F. antipyretica em soluções de metal simples e ternárias ($[Zn(II)]_{inicial}$ = 10 e 100 mg l^{-1}, T = 20°C, X_{ads} = 2 g l^{-1}, pH = 5): resultados experimentais e ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem.*

A Figura 8.38 mostra os resultados da biossorção competitiva de Cd(II) (concentração inicial de 10 mg l^{-1}) para a mistura binária Cd(II):Pb(II) e a mistura ternária Cd(II):Pb(II):Zn(II). É notória a diminuição da quantidade de cádmio acumulada no equilíbrio na presença do ião chumbo, sendo tanto maior esse abaixamento quanto maior a concentração inicial de Pb(II) em solução. Assim, duma acumulação no equilíbrio de 4,8 mg Cd(II) g^{-1} correspondente a solução simples do metal, passou-se a 3,7 e 1,9 mg g^{-1} numa mistura com concentração inicial de chumbo de 10 e 100 mg l^{-1}, respectivamente (Tabela 8.51). Como mostra a Figura 8.39, efeito idêntico foi registado para uma concentração inicial de cádmio de 100 mg l^{-1}: a presença de Pb(II) em concentrações de 10 e 100 mg l^{-1} implicou um decréscimo de 10% e 52% no Cd(II) acumulado relativamente ao valor verificado numa solução simples do metal (27,7 mg g^{-1}).

Os resultados obtidos para a mistura ternária Cd(II):Pb(II):Zn(II) em igual concentração inicial (10 mg l^{-1}), mostram que a presença do ião Zn(II) pode produzir efeitos ligeiramente diferentes. Quando em concentração baixa (10 mg l^{-1}) potenciou de forma suave a

acumulação de Cd(II) relativamente ao valor obtido para mistura binária, de 3,7 mg g^{-1} passou a 3,93 mg g^{-1}; já uma concentração de 100 mg Zn(II) l^{-1} provocou um decréscimo de aproximadamente 57% na quantidade de Cd(II) acumulada no equilíbrio (1,6 mg g^{-1}).

Na Tabela 8.51 encontram-se ainda resultados para a biossorção competitiva de chumbo, quer para misturas binárias de Pb(II):Cd(II), quer ternárias de Pb(II):Cd(II):Zn(II). A quantidade de chumbo removida no equilíbrio, independentemente da concentração inicial do metal usada (10 e 100 mg Pb l^{-1}) e para as várias situações analisadas, mostrou-se praticamente inalterada na presença de Cd(II) e Zn(II). Para concentração inicial de chumbo de 10 mg l^{-1} a quantidade biossorvida no equilíbrio foi de aproximadamente 4,8 – 5,0 mg Pb g^{-1} musgo, enquanto que para 100 mg l^{-1} se registaram valores de 48 – 49 mg Pb g^{-1} (Figuras 8.40 e 8.41).

Na mistura Cd(II):Pb(II) com igual concentração inicial (10 mg l^{-1}), o musgo acumulou no equilíbrio cerca de 1,3 vezes mais Pb(II) que Cd(II), sendo que para soluções de metal simples as quantidades foram idênticas, 4,8 mg g^{-1}. Para mistura binária destes metais mas com uma concentração inicial de 100 mg l^{-1}, a razão Pb(II) acumulado / Cd(II) acumulado foi de 3,7, o dobro do valor verificado para os metais em solução simples. Em termos globais pode afirmar-se que a acumulação de Pb(II) não é afectada pela presença do Cd(II). Contudo, a acumulação de Cd(II) é inibida pela existência de iões Pb(II) em solução, numa extensão tão maior quanto maior a concentração inicial deste em solução.

As Figuras 8.38 a 8.41 permitem constatar que o Cd(II), que tem uma menor afinidade para o musgo numa solução de metal simples, produziu um efeito de inibição nulo na remoção de Pb(II) em sistema binário. Porém, o Pb(II) que tem uma afinidade elevada para o musgo em solução simples do metal foi responsável por uma inibição significativa da remoção de Cd(II) numa mistura dos iões metálicos.

A ordem estabelecida para a biossorção dos iões metálicos em solução simples foi Pb(II) > Cd(II) > Zn(II), que foi mantida no que respeita à quantidade acumulada no equilíbrio para a mistura binária dos iões. Pode concluir-se que a ordem de afinidade do metal para o biossorvente, entre metal com forte afinidade (Pb) e metal com fraca afinidade (Zn), não se alterou com a mistura de metais.

Assim, para soluções binárias de metal, os locais de ligação na superfície do musgo mostraram uma maior preferência pelos iões Pb(II). Tal era esperado tendo em conta propriedades tais como raio iónico, potencial iónico e electronegatividade. Low *et al.* (2000), usando restos de grãos (unidade de produção de cerveja), obtiveram resultados concordantes com os deste estudo. Para uma mistura de Cd:Pb (100:100 mg l^{-1}) registaram percentagens de remoção de 93,9% de Pb^{2+} e 37,4% de Cd^{2+}, contra os 99% e 73,5% registados para soluções simples de chumbo e cádmio, respectivamente. Contudo, é de salientar que no presente estudo a percentagem de remoção de Pb(II) se manteve inalterada em 99%. Num estudo recente foram usadas cascas de caranguejo para remover iões de metais pesados duma mistura (Kim, 2003). Em concordância com este estudo e partindo de concentrações iniciais de 0,5 mmol l^{-1}, o autor concluiu que o Cd^{2+} não afecta a remoção de Pb^{2+} ao passo que o Cr^{3+}, que não foi objecto deste estudo, teve um severo efeito de inibição na remoção de Pb^{2+}. A quantidade de Cd^{2+} removida foi apenas ligeiramente afectada pela presença de Pb^{2+}, ao contrário do que aconteceu neste trabalho. Um resultado similar foi referido para biomassa de *S. cinnamoneum* e *P. chrysogenum*, com o Cd^{2+} a inibir ligeiramente a remoção de Pb^{2+}, enquanto o Pb^{2+} provocou uma redução da quantidade máxima acumulada de Cd^{2+} entre 58% e 91% e de 59% para o Zn^{2+} (Puranik e Paknikar, 1999a).

Para o Zn(II) foi estudado somente o efeito da competição em mistura ternária, usando concentrações iniciais de Cd(II) e Pb(II) de 10 mg l^{-1}. Para igual concentração inicial dos três metais os resultados mostraram um decréscimo da quantidade de Zn(II) removida de 4,46 para 3,5 mg g^{-1}, relativamente à solução de zinco simples. Já quando a concentração inicial de Zn(II) foi de 100 mg l^{-1}, registou-se uma variação de 15,1 para 13,1 mg g^{-1} (Tabela 8.51).

A partir dos parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem (Tabela 8.51), é possível para cada ensaio determinar a velocidade de biossorção inicial do metal ($h = q_e^2 k_2$). Para a concentração inicial de 10 mg l^{-1} de Cd(II) ou Pb(II) a velocidade de sorção inicial foi mais elevada no caso da solução simples do metal do que na mistura. Por exemplo, para a mistura Cd:Pb a velocidade de sorção inicial de Cd(II) variou na ordem inversa da concentração de Pb(II) em solução, sendo de 0,137 e 0,040 mg g^{-1} min^{-1}, respectivamente para concentrações iniciais de Pb(II) de 10 e 100 mg l^{-1}. Idêntico comportamento foi registado para a velocidade de sorção inicial de Pb(II) na presença de Cd(II). Mesmo quando a presença de um metal não

interfere na capacidade de remoção do outro, a velocidade de sorção inicial é afectada.

Nos sistemas ternários (Cd10:Pb10:Zn10) verificou-se que a presença do ião Zn(II) contribuiu significativamente para o aumento da velocidade de sorção inicial de Cd(II) e Pb(II), atingindo valores de 1,24 mg Cd g^{-1} min^{-1} e 9,72 mg Pb g^{-1} min^{-1}, mais elevados que os verificados para o metal simples (0,97 mg Cd g^{-1} min^{-1} e 4,59 mg Pb g^{-1} min^{-1}). No entanto, uma concentração elevada de zinco (100 mg l^{-1}) teve um efeito oposto, obtendo-se velocidades iniciais de 0,13 mg Cd g^{-1} min^{-1} e 2,75 mg Pb g^{-1} min^{-1}. Quanto à velocidade de sorção inicial do Zn(II) na mistura ternária, foi menor que em solução simples.

Para o sistema binário Cd100:Pb100 e comparando com a correspondente solução de metal simples, a velocidade de sorção inicial de Cd(II) sofreu uma redução para metade, enquanto a de Pb(II) aumentou de três a quatro vezes.

Estes resultados estão de acordo com diversos trabalhos que mostram que a quantidade total de metal acumulada por biossorção num sistema múltiplo é menor do que num sistema de metal simples (Figueira *et al.*, 1997; Utgikar *et al.*, 2000; Mohan e Singh, 2002; Liu *et al.*, 2004).

A partir dos resultados anteriores conclui-se que o ião Pb(II) não viu afectada a sua remoção numa mistura de metais mas foi responsável por uma forte inibição da remoção dos outros metais. Contudo, um metal como o Zn(II), cuja remoção foi mais difícil num sistema de metal simples, viu essa tendência manter-se numa mistura de iões metálicos e praticamente não produziu inibição na remoção de Pb(II).

Pode ser observado um efeito inibitório desigual em todos os sistemas Pb(II):Cd(II) e Pb(II):Cd(II):Zn(II) testados. Inibições desiguais similares foram registadas na biossorção de iões de metais pesados por bactérias *S. cinnamoneum* e *P. chrysogenum*, para os sistemas Pb^{2+}:Zn^{2+}, Pb^{2+}:Cu^{2+}, Pb^{2+}:Cd^{2+}, Pb^{2+}:Ni^{2+} e Pb^{2+}:Co^{2+} (Puranik e Puknikar, 1999a) e *C. vulgaris* e *S. quadricauda* para os sistemas Ag^{+}:Cd^{2+}, Ag^{+}:Cu^{2+} e Ag^{+}:Zn^{2+} (Harris e Ramelow, 1990). Um estudo de Wong *et al.* (1993) refere uma diminuição do Cu^{2+} acumulado por *Pseudomonas putida* numa mistura com Pb^{2+}, enquanto que nenhum efeito foi evidente na presença de Ni^{2+} e Zn^{2+}. Zhang *et al.* (1998) observaram um decréscimo do Pb^{2+}

biossorvido na presença de iões ferro e zinco, mas a presença de magnésio revelou-se neutra. Estes efeitos de inibição, recíprocos ou desiguais, na presença de co-catiões foram explicados por Nieboer e McBryde (1973) com base na 'classe de comportamento' a que pertencem os iões da mistura. Assim, os autores sugeriram o agrupamento dos iões metálicos em iões da 'Classe b' ou iões fronteira de acordo com o seu índice covalente. O Pb^{2+} surge como de 'Classe b' enquanto Cd^{2+} e Zn^{2+} são classificados como iões fronteira. Recentemente, Tsezos *et al.* (1996) argumentaram que o efeito da competição iónica é mais acentuado para metais pertencentes à mesma classe. Tal pressuposto constitui um instrumento chave para explicar a competição observada neste estudo. No sistema ternário Cd10:Pb10:Zn100 a acumulação de Cd(II) foi influenciada pela presença de Zn(II) (comparando com Cd10:Pb10), dado que pertencem à mesma classe. A biossorção de Pb(II) não foi em qualquer sistema afectada pelos iões Cd(II) ou Zn(II), o que está associado ao facto do Pb(II) pertencer a uma classe de iões distinta.

Nos últimos anos têm sido propostos diversos mecanismos para a acumulação de iões metálicos por biossorventes em sistemas de metais múltiplos. Muitos baseiam-se no princípio duma competição directa dos catiões pelos mesmos locais de ligação, principal mecanismo envolvido no sistema binário Cd(II):Zn(II) (Tobin *et al.*, 1988). Porém, para sistemas Ag^{+}:Cd^{2+}, os resultados não puderam ser explicados por competição directa, pelo que Tobin *et al.* (1988) sugeriram a existência de ligações preferenciais com diferentes sítios do adsorvente. Estudos posteriores para os sistemas $Ag^{+}:UO_2^{2+}$, Ag^{+}:La^{3+}, $Cd^{2+}:UO_2^{2+}$ e Cd^{2+}:Zn^{2+}, para concentrações abaixo do valor de saturação, viriam a confirmar que uma fracção dos locais de ligação exibiu preferência por determinados catiões. Uma análise similar é aplicável, no presente estudo, à remoção de iões chumbo em sistema binário ou ternário (Pb:Cd e Pb:Cd:Zn), já que os resultados indicam que há uma acumulação preferencial de Pb(II) relativamente a uma competição directa resultante do aumento da concentração do co-catião em solução. Já relativamente aos sistemas Cd(II):Pb(II) e Cd(II):Pb(II):Zn(II) há uma dependência da concentração do co-catião, indicativa duma competição directa pelos locais de ligação na superfície do musgo. Face a estes resultados é razoável colocar a hipótese da existência de diferentes locais de ligação na biomassa de *Fontinalis antipyretica*.

Capítulo 9

9. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

9.1 Conclusões

Os resultados deste trabalho devem ser encarados como uma contribuição para o esclarecimento das possibilidades de utilização de musgos aquáticos *Fontinalis antipyretica* na biomonitorização da poluição metálica de cursos de águas e na remoção de iões de Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II) de efluentes industriais. Globalmente, os resultados obtidos mostram um potencial considerável dos musgos aquáticos para este tipo de aplicações.

As principais conclusões deste estudo são as seguintes:

- A aplicação de um modelo cinético de transferência de massa de primeira ordem à acumulação/eliminação em contínuo de Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II) pela *Fontinalis antipyretica* revelou-se, de um modo geral, adequada para concentrações de metal na água na gama 0,5 – 5,0 mg l^{-1}.

- A quantidade de metal acumulado pela planta não varia linearmente com o tempo para uma dada concentração inicial na água e tende para um valor de saturação.

- Os resultados obtidos mostram que a velocidade de acumulação de Cd(II), Pb(II) e Zn(II) é independente do número de sítios de ligação, mas não da concentração de metal na água, C_W. A constante cinética de acumulação (k_1) diminuiu quando aumentou a concentração de metal em solução, o que sugere um efeito tóxico ou inibidor sobre a planta. No caso específico da acumulação de Cd(II), concentrações a partir de 2,26 mg l^{-1}, provocam possivelmente a morte da planta, passando-se para uma acumulação passiva.

- As concentrações de equilíbrio na planta, C_{me}, variaram entre 2356 e 3875 μg Cd g^{-1} para $0,64 < C_W < 1,6$ mg Cd l^{-1}, entre 5018 e 11545 μg Zn g^{-1} para $1,05 < C_W < 3,76$ mg Zn l^{-1} e entre 12247 e 22812 μg Pb g^{-1} para $0,93 < C_W < 2,19$ mg Pb l^{-1}.

- Na acumulação de Cr(VI), a quantidade máxima de metal capaz de ser retida pela planta depende do número de sítios de ligação, sendo no equilíbrio por volta de 2500 – 3500 μg g^{-1} ($1,74 < C_W < 4,24$ mg l^{-1}).

- Na fase de descontaminação, em que os musgos contactam com água isenta de metal, a constante cinética k_2 para o Zn(II) manteve idêntica tendência à observada para k_1. Contudo, comportamento distinto foi observado para os restantes iões metálicos, mantendo-se k_2 praticamente independente da concentração de metal na água a que foram expostos os musgos durante o período de contaminação.

- Na fase inicial, a eliminação dos iões metálicos é muito rápida tornando-se progressivamente mais lenta, consequência de diferentes tempos de dessorção para os vários grupos funcionais a que os catiões metálicos estão ligados. Este comportamento pode ainda ser explicado pela eliminação rápida dos catiões adsorvidos na superfície da parede das células, seguindo-se uma eliminação progressivamente mais lenta do metal retido mais internamente.

- Os factores de bioacumulação, BCF, variaram entre 2045 e 637, para o Cr(VI), 3629 e 1585, para o Cd(II), 4520 e 3070, para o Zn(II) e 30748 e 21296, para o Pb(II), sendo maiores para as menores concentrações de metal em solução. Ou seja, os valores de

BCF variaram com o metal na ordem Pb(II) > Zn(II) > Cd(II) > Cr(VI).

- No período de descontaminação, a quantidade de Zn(II) eliminado pelos musgos aquáticos atingiu valores elevados (factor de eliminação biológica, BEF = 0,82). Com excepção do Cd(II), BEF apresentou uma tendência decrescente com a quantidade máxima de metal acumulada no fim do período de acumulação. Uma análise aos valores de BEF mostra que o musgo dessorveu os metais na ordem Zn(II) > Cd(II) > Cr(VI) > Pb(II).

- A partir de concentrações de 1 mg l^{-1} (Zn(II), Cd(II), Pb(II)) e de 2 mg l^{-1} (Cr(VI)), as massas de metal acumuladas no musgo são sobrestimadas pelo modelo de transferência de massa de primeira ordem. Pode pois afirmar-se que a acumulação dos iões metálicos pelos musgos aquáticos se deve essencialmente a um mecanismo que envolve o transporte de iões, mediado por transportadores ou através de canais proteicos.

- O modelo hiperbólico permite uma boa previsão para toda a gama de concentrações de metal na água, possivelmente devido ao número limitado de locais de ligação na superfície do musgo.

- A quantidade de Cd(II), Pb(II) e Zn(II) acumulada pelo musgo correlacionou-se positivamente com o pH do meio, sendo que as capacidades máximas de equilíbrio ocorreram para pH em torno de 7. Por exemplo, no caso do Pb(II) e para $C_W \approx 1,7 - 1,9$ mg l^{-1}, registaram-se capacidades máximas no equilíbrio de 4562, 29687 e 37183, respectivamente, a pH 3,1, 5,7 e 7,4.

- Para os iões Pb(II) e Zn(II) a constante cinética de acumulação (k_1) aumentou com o pH, para o Pb(II), valores de 233 h^{-1}, 269 h^{-1} e 327 h^{-1} para pH 3,11, 5,73e 7,4 e, para o Zn(II), de 6 h^{-1} e 19 h^{-1} para pH 6,4 e 7,20 ($C_W \approx 1,6 - 1,7$ mg l^{-1}). Não foi possível estabelecer uma relação entre o pH do meio e k_1, para o Cd(II). Por seu turno, a constante cinética de eliminação dos três catiões variou inversamente com o pH da solução; para soluções mais ácidas, o ião metálico é substituido pelo hidrogenião, ou seja o metal é eliminado mais facilmente.

- Para soluções fortemente ácidas (valores de pH na gama 2 – 3) ocorre dessorção do metal que existe inicialmente no musgo, devido à elevada concentração de H^+ e consequente competição com os catiões metálicos para os mesmos locais de ligação, promovendo-se a regeneração do musgo.

- A afinidade da *Fontinalis antipyretica* para os metais aumentou na ordem Cd(II) < Zn(II) < Pb(II).

- O aumento da temperatura, no intervalo 12 a 26ºC, foi globalmente positivo em termos da quantidade máxima de Zn(II) acumulada pela planta. O valor de C_{me} passou de 4708 μg g^{-1} a 12,2ºC para 6663 μg g^{-1} a 26,0ºC (C_W = 1,60 mg l^{-1}); comportamento idêntico foi registado para C_W próximo de 2,0 - 2,3 mg l^{-1}: C_{me} passou de 5634 μg g^{-1} (12ºC) para 8021 μg g^{-1} (26ºC).

- O aumento da temperatura traduziu-se, porém, numa ligeira diminuição da constante cinética de acumulação de Zn(II) (k_1); a constante cinética de eliminação (k_2) diminuiu para cerca de metade. Tal é indicativo da ocorrência de acumulação a nível citoplasmático, governada essencialmente por processos lentos, parcialmente dependentes do metabolismo.

- Os valores de BCF aumentaram significativamente com o aumento da temperatura, demonstrando a importância do metabolismo celular na acumulação. A uma elevação da temperatura de 12 para 26ºC corresponderam aumentos de BCF de 59 e 96%, para C_W = 2,0 - 2,3 e 1,6 mg Zn l^{-1}, respectivamente.

- Os resultados obtidos neste trabalho reflectem a importância do metabolismo na acumulação de Zn(II) pela planta. Contudo, a exposição da planta a uma intensidade demasiado elevada afectou negativamente o seu metabolismo. É importante escolher valores de intensidade de iluminação adequados a este tipo de planta aquática.

- O aumento da intensidade luminosa traduziu-se numa menor acumulação de Zn(II). Para idêntica concentração na água (≈ 4,0 mg l^{-1}) os valores de C_{mu} foram de 8325,2

μg Zn(II) g^{-1} (2714 Lux) e 11891,5 μg Zn(II) g^{-1} (1723 Lux). Comportamento idêntico foi observado para concentrações mais baixas de metal na água.

- A quantidade de Zn(II) acumulada pelo musgo foi idêntica nas 24 horas iniciais, para os dois valores de intensidade luminosa. A diferença de acumulação foi provavelmente devida à difusão do zinco no protoplasto (incluindo células dos organelos) e à acumulação activa nos vacúolos das células, sendo significativamente mais elevada a 1723 Lux.

- Na fase de descontaminação, registou-se uma eliminação considerável do zinco acumulado (0,74 - 0,78), para uma intensidade luminosa de 2714 Lux. Para uma intensidade luminosa de 1723 Lux, BEF foi inferior (0,48 - 0,60), o que pode ser explicado por uma maior quantidade de metal acumulado mais internamente, no protoplasto e nos vacúolos das células.

- Para concentrações de metal na água baixas, a quantidade máxima de Zn(II) acumulada pelos musgos foi superior em amostras colhidas no Outono. A partir de 3,3 mg Zn(II) l^{-1} a quantidade acumulada foi praticamente independente do estado fisiológico da planta (11400 - 11500 μg Zn(II) g^{-1}), representando provavelmente o valor de saturação.

- Para concentrações de Zn(II) na água idênticas (1 – 4 mg l^{-1}), a biomassa colhida no Outono exibiu velocidades de acumulação duas vezes superiores às da biomassa colhida no Inverno, registando igualmente, velocidades de eliminação bastante superiores. Este comportamento dos musgos colhidos no Outono é característico de um aumento do número de grupos funcionais aniónicos na parede das células do musgo.

- A constante de acumulação aumentou significativamente quando se usou biomassa de musgos previamente mortos comparativamente com biomassa viva: de 125 para 184 h^{-1} (Cd) e de 62 para 107 h^{-1} (Zn).

- Como consequência, pode admitir-se que: (1) a camada externa do protoplasto representa uma barreira para a adsorção dos catiões Cd(II) e Zn(II); (2) na planta viva,

a membrana quando intacta actua como uma barreira quer para o Zn(II) quer para o Cd(II), embora permitindo velocidades de difusão diferenciadas.

- A constante cinética de acumulação de Zn(II) pela planta (C_W = 3,4 mg Zn l^{-1}) registou uma descida acentuada (130 para 98 h^{-1}) em resposta a um aumento da concentração de Ca^{2+} no meio de 21 mg l^{-1}. Tendência idêntica foi seguida pela constante cinética de eliminação, que passou de 0,09 para 0,07 h^{-1}. A quantidade máxima de Zn(II) acumulado (C_{mu}) registou um decréscimo de 12,0% pela adição de 21 mg Ca^{2+} l^{-1}.

- BCF diminuiu de 1497 para 1377 quando a dureza cálcica da água passou de 104 para 155 mg $CaCO_3$ l^{-1}, indicando uma clara competição entre os catiões de cálcio e de zinco pelos mesmos locais de permuta na parede das células.

- Estes resultados vêm reforçar a ideia de que a permuta catiónica desempenha um papel importante na acumulação de catiões metálicos pelas briófitas, havendo, porém, outros mecanismos em presença.

- O musgo, após ter sido sujeito a um ciclo de acumulação/eliminação de zinco, manteve ainda uma grande capacidade para acumular o metal. Para concentrações de metal na água de aproximadamente 0,9, 1,6 e 2,1 mg Zn l^{-1} registaram-se apenas decréscimos de 3, 12 e 6,4% na capacidade de acumulação, quando se submeteram as plantas a um novo ciclo de contaminação/descontaminação.

- Ensaios cinéticos em adsorvedor fechado, usando biomassa morta de *Fontinalis antipyretica* ($150 < d_p < 300$ μm), mostraram que a concentração inicial de metal tem um efeito considerável na acumulação dos iões Cd(II), Cr(VI), Pb(II) e Zn(II), sendo essa diferença mais acentuada nos casos do chumbo e do crómio. Foram registados aumentos na quantidade total de metal acumulado aproximadamente proporcionais ao aumento da concentração inicial de metal em solução aquosa.

- A biossorção é relativamente rápida, pelo que é suficiente um período de contacto de 60 min para que seja removida uma percentagem muito significativa dos metais em

solução, para concentrações iniciais até 100 mg l^{-1}.

- Na cinética de biossorção dos iões metálicos é possível distinguir duas fases: uma fase inicial em que a biossorção é rápida e a acumulação de metal significativa, e uma segunda fase lenta, com uma contribuição relativamente pequena para o metal total adsorvido. As elevadas velocidades iniciais de biossorção registadas para a totalidade dos metais em análise sugerem que a adsorção ocorre principalmente na superfície do musgo.

- A quantidade de catiões metálicos adsorvidos, para uma dada concentração de equilíbrio, aumentou na ordem Cr(VI) < Zn(II) < Cd(II) < Pb(II), o que pode ser explicado com base no peso atómico (Avery e Tobin, 1992).

- Foram ajustados modelos cinéticos de Lagergren, de pseudo-segunda ordem, de Ritchie de segunda ordem modificado, de Elovich e de Sorção Dinâmica aos resultados experimentais. A comparação estatística dos modelos, recorrendo a um *Teste-F*, permitiu concluir que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que proporcionou um melhor ajuste.

- A velocidade inicial de biossorção no modelo de pseudo-segunda ordem, h, aumentou com o aumento da concentração inicial de metal em solução, o que corresponde a uma diminuição da resistência à transferência de massa dos catiões metálicos do meio aquoso para a fase sólida.

- A quimissorção foi a etapa limitante no processo global de biossorção dos metais pelo musgo *Fontinalis antipyretica*, de acordo com o mecanismo de reacção de pseudo-segunda ordem (Ho, 2003). A difusão no filme foi significativa para concentrações baixas de Cd(II) e Zn(II).

- A capacidade de biossorção do musgo no equilíbrio, q_e, variou inversamente com a massa de adsorvente utilizada. Registou-se uma diminuição de 4,78 para 0,96, 4,79 para 0,815, 1,15 para 0,20 e 4,46 para 0,866 mg g^{-1}, quando a concentração de musgo aumentou de 2 para 10 g l^{-1}, para o Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II), respectivamente. Contudo, a massa total de metal acumulada é praticamente independente da

concentração de musgo.

- A massa de musgo influenciou o tempo requerido para alcançar o equilíbrio. Para o ião Cd(II), a uma concentração de musgo baixa (2 g l^{-1}) o equilíbrio foi alcançado após 100 minutos, enquanto que a uma concentração elevada (10 g l^{-1}) o equilíbrio foi atingido ao fim de 10 - 20 minutos. Os iões de Pb(II) e Zn(II) apresentaram uma tendência idêntica.

- A capacidade de biossorção dos iões Cd(II), Pb(II) e Zn(II) no equilíbrio exibiu um comportamento idêntico para valores de pH na gama 3 a 6. A quantidade de Cd(II) e Pb(II) acumulado no equilíbrio aumentou até pH 4 e depois manteve-se praticamente constante, enquanto que para o Zn(II) esse aumento se prolongou até valores de pH próximos de 5. Uma clara tendência para valores negligenciáveis é observada quando o pH inicial da solução é inferior a 3.

- Tendência contrária foi registada para a biossorção de Cr(VI), que diminui quando o pH aumentou de 3 para 5. Para uma concentração inicial de crómio de 100 mg l^{-1} registou-se uma capacidade de sorção no equilíbrio de 27,7 a pH 3.

- A parede das células de *Fontinalis antipyretica* contém um considerável número de grupos funcionais superficiais, principalmente carboxílicos. A dependência da acumulação de metal do pH pode estar basicamente relacionada com estes grupos funcionais (estado de dissociação dos grupos ácidos fracos; protonação ou desprotonação dos grupos carboxílicos), e ainda com a química (especiação) dos iões metálicos em solução aquosa. A influência do pH reflecte-se ainda no efeito da competição entre os iões H^+ e os catiões metálicos.

- O pH da solução teve um efeito significativo na quantidade de metal biossorvido no equilíbrio, registando-se valores óptimos (dentro da gama estudada) de 5 – 6 para Cd(II) e Zn(II), 4 – 5 para o Pb(II) e 3 para o Cr(VI).

- As isotérmicas de biossorção a pH óptimo seguem razoavelmente bem o modelo de Langmuir. A capacidade máxima de biossorção do musgo a pH 5 foi de 14, 29 e 68 mg metal g^{-1} de musgo seco para Zn(II), Cd(II) e Pb(II), respectivamente. A pH 3,

para o Cr(VI), foi de 58 mg g^{-1}.

- Os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Langmuir-Freundlich foram ajustados aos resultados experimentais de equilíbrio, sendo que os dois últimos conduziram quase invariavelmente a parâmetros estatisticamente não-significativos. Para a generalidade dos dados experimentais de biossorção de Cd(II), Pb(II) e Cr(VI), usando um *Teste F*, o modelo de equilíbrio de Langmuir revelou-se melhor que o de Freundlich, não sendo contudo estatisticamente significativa a diferença entre eles. Já para o Zn(II), o modelo de Freundlich proporcionou um ajuste melhor, mas, uma vez mais, não é estatisticamente significativa a melhoria alcançada relativamente ao modelo de Langmuir.

- A biomassa de musgo apresentou uma capacidade de biossorção para o Cd(II) aproximadamente constante (cerca de 28 mg g^{-1}), na gama de temperaturas 5 – 30ºC, enquanto que a capacidade de acumulação de Zn(II) aumentou ligeiramente com a temperatura e alcançou um valor máximo de 15 mg $Zn \cdot g^{-1}$ a 30ºC. O aumento da temperatura pode produzir um efeito de expansão na estrutura interna do musgo, permitindo aos iões metálicos penetrarem mais internamente (Asfour *et al.*, 1985; Ho *et al.*, 2002).

- A capacidade máxima de biossorção de Cr(VI) pelo musgo aumentou com a temperatura entre 10 e 20ºC, obtendo-se um máximo de 24 mg Cr g^{-1} a 20ºC.

- O aumento da capacidade de biossorção com a temperatura, significativo para o Cr(VI) e Zn(II), pode ser atribuído a um favorecimento da permuta iónica, à dissolução das espécies metálicas, a uma alteração do tamanho dos poros e consequente favorecimento da taxa de difusão intracelular ou à activação da superfície do adsorvente (Pandey *et al.*, 1985; Vishwakarma *et al.*, 1989), ou ainda à boa solvatação dos iões metálicos em solução aquosa (Naseem e Tahir, 2001).

- A variação da capacidade máxima de biossorção de Pb(II) com a temperatura indica que temperaturas baixas favorecem a sua remoção pelo musgo. O ajuste ao modelo de Langmuir proporcionou capacidades máximas de 97 a 54 mg g^{-1} para uma variação da temperatura entre 5 e 30ºC. Este comportamento sugere que o mecanismo de

biossorção do Pb(II) pelo musgo é governado somente por fenómenos físicos (Benguella e Benaissa, 2002).

- Para as condições óptimas de pH, temperatura e concentração de biossorvente, a capacidade máxima de biossorção seguiu a ordem Pb(II) > Cr(VI) > Cd(II) > Zn(II), registando valores de 97, 58, 29 e 15 mg de metal g^{-1} de musgo, respectivamente.

- Os valores negativos da variação da energia livre de Gibbs, ΔG^0, indicam a natureza espontânea da biossorção de Cd(II), Pb(II) e Zn(II) pelo musgo; o processo é pouco favorável para o Cr(VI) ($\Delta G^0 > 0$). O processo energeticamente mais favorável corresponde à biossorção de Pb(II).

- Os valores positivos de ΔH^0 sugerem a natureza endotérmica do processo de biossorção dos iões Cd(II), Cr(VI) e Zn(II). Contudo, a biossorção do Pb(II) revelou-se um processo exotérmico, como atesta o valor negativo de ΔH^0 (-14,80 kJ mol^{-1}).

- Para uma dureza da água a variar entre 101,0 e 177,5 mg $CaCO_3$ l^{-1}, a capacidade de biossorção de Cd(II) e Pb(II) pelo musgo mostrou uma tendência decrescente, diminuindo de 28 para 24 mg g^{-1} e de 68 para 57 mg g^{-1}, respectivamente. Ocorreu, assim, uma sorção competitiva entre os iões de metal pesado e de cálcio para os locais disponíveis nas paredes das células do musgo.

- A quantidade máxima de Zn(II) biossorvido aumentou ligeiramente quando a concentração de iões de cálcio aumentou de 101 para 177 mg $CaCO_3$ l^{-1} (14 para 17 mg g^{-1}).

- O aumento da biossorção de Cr(VI) com a dureza cálcica foi significativo (24 para 38 mg g^{-1}) e verificou-se em todo o intervalo de concentrações de cálcio. Como as espécies predominantes de crómio em solução são aniónicas, há uma ligação inicial dos iões Ca^{2+} à superfície do biossorvente, o que leva a um aumento do número de locais para ligação aniónica.

- A afinidade (expressa por $q_m K_L$) do Zn(II), Cd(II) e Pb(II) para o musgo diminuiu significativamente para valores de dureza superiores a 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}. A um

aumento da concentração de Ca^{2+} de 15 mg $CaCO_3$ l^{-1} corresponderam decréscimos da afinidade de 79%, 67% e 47%, respectivamente, para o Zn(II), Cd(II) e Pb(II). Efeito oposto foi registado para o Cr(VI), tendo a afinidade para o musgo duplicado quando a dureza da água passou de 101 para 177 mg $CaCO_3$ l^{-1}. A biomassa de musgo tem uma afinidade relativa muito maior para os iões de metais pesados que para os iões cálcio.

- Os valores do factor de separação R_L situam-se entre 0 e 1, o que indica que, para águas com dureza total até 177 mg $CaCO_3$ l^{-1}, a biossorção dos quatro iões metálicos contínua a ser favorável.

- A *Fontinalis antipyretica* continua a ser um bom biossorvente na presença de Ca^{2+}, dado o pequeno decréscimo verificado na remoção de Cd(II) e Pb(II) e o facto de favorecer a remoção de Cr(VI). Esta pode ser uma vantagem significativa do musgo relativamente às resinas de permuta iónica, já que a ligação de iões de metais leves como Ca^{2+} e Mg^{2+} às resinas reduz muitas vezes a sua eficiência (Kaewsarn, 2002).

- A natureza do sal de metal usado pode influenciar a capacidade de biossorção do musgo: fez-se sentir sobretudo com o Cd(II), mas com o Pb(II) não se verificou qualquer dependência.

- Para uma concentração de Cd(II) de 10 mg l^{-1} a eficiência da remoção de metal ao fim de 24 h foi praticamente constante ($\approx$ 90%), com qualquer dos sais utilizados; para 100 mg Cd l^{-1}, as eficiências de remoção divergiram, apresentando valores de 46%, 42% e 21%, usando cloreto, nitrato e sulfato de cádmio, respectivamente.

- O cloreto e nitrato de zinco proporcionaram uma remoção máxima de metal idêntica (14 mg g^{-1}), ao passo que o sulfato de zinco conduziu a um acréscimo de 22% (17 mg g^{-1}).

- Tal comportamento explica-se pelo facto dos iões metálicos em solução aquosa sofrem reacções de hidrólise e complexação com alguns aniões, pelo que a natureza do sal usado pode influenciar a capacidade de ligação do metal à superfície do musgo.

- O Cd(II), que tem uma menor afinidade com o musgo numa solução de metal simples,

produziu um efeito de inibição nulo na remoção de Pb(II), em sistema binário. Porém, o Pb(II), que tem uma afinidade elevada com o musgo em solução simples, foi responsável por uma inibição significativa da remoção de Cd(II), numa mistura dos dois iões. Conclusões similares são válidas para o sistema Pb(II):Zn(II).

- A ordem estabelecida para a capacidade de biossorção dos iões metálicos em solução simples, Pb(II) > Cd(II) > Zn(II), manteve-se com a mistura binária dos iões. Igualmente, a ordem de afinidade do metal para o biossorvente, entre metal com forte afinidade (Pb) e metal com fraca afinidade (Zn), não se alterou para a mistura de metais.

- Numa mistura de metais e para concentrações iniciais baixas, a velocidade de sorção inicial dos metais intervenientes foi sempre influenciada negativamente, mesmo quando a presença de um metal não interferiu na capacidade de remoção do outro. Contudo, para concentrações de metal elevadas a situação alterou-se: para o sistema binário Cd100:Pb100, comparando com a correspondente solução de metal simples, a velocidade de sorção inicial de Cd(II) sofreu uma redução para metade, enquanto que a de Pb(II) aumentou de três a quatro vezes.

- Como tem sido referido por diversos autores a presença de outros catiões metálicos, num sistema múltiplo, exerce um efeito antagónico na adsorção de um catião específico.

- Confirmou-se que, para concentrações abaixo do valor de saturação, uma fracção dos locais de ligação na superfície da biomassa exibe preferência por determinados catiões.

- A eliminação de metais pesados em solução aquosa por biossorção em musgos aquáticos revelou-se um processo interessante, podendo ser aplicado à depuração de determinados tipos de águas residuais industriais.

9.2 Sugestões para Trabalho Futuro

A realização de estudos desta natureza pressupõe uma continuidade, com o objectivo de optimizar as condições operacionais, tendo em vista uma possível transferência do processo para o mercado, quer na biomonitorização da poluição metálica em cursos de água, quer na remoção e recuperação de metais em águas residuais industriais. Assim, podem apontar-se como sugestões para trabalhos futuros as seguintes:

- Caracterização e quantificação dos grupos funcionais presentes na superfície do musgo, antes e após ensaios de contaminação.
- Modelação dos resultados experimentais obtidos nos tanques em contínuo por modelos matemáticos mais complexos.
- Validação dos modelos matemáticos com resultados obtidos *in situ* no que respeita à biomonitorização de contaminação metálica de rios.
- Estudo da possibilidade de melhoramento da capacidade de remoção de iões metálicos pelos musgos aquáticos, através de tratamentos químicos e/ou físicos, mantendo porém, o baixo custo do material.
- Realização de estudos de equilíbrio de biossorção a pH constante.
- Optimização das condições operatórias para regeneração da biomassa, nomeadamente, eluentes a utilizar, tempo de contacto e concentração.
- Realização de ensaios com vários ciclos de adsorção / dessorção para avaliar a capacidade de reutilização da biomassa (perda de massa e eficiência de remoção).
- Estudo de diferentes formas de imobilização da biomassa, avaliando a influência em termos de capacidade de acumulação.
- Realização de ensaios de remoção dos metais em coluna.
- Aumento do número de compostos e de misturas de metais, para um melhor

conhecimento de potenciais inibidores e potenciadores da biossorção.

- Validação dos resultados obtidos usando efluentes reais de industrias de revestimento metálico, galvanização, tintas ou outras, geradoras de efluentes contaminados por metais pesados.

Capítulo 10

10. Bibliografia

- Abaychi JK, Mustafa YZ. The asiatic clam, *Corbicula fluminea*: An indicator of trace metal pollution in the Shatt al-Arab river, Iraq. Environ Pollut 1988;54:109-22.

- Abdel-Shafy HI, Gamal IM, Abdel-Sabour MF, Abo-El-Wafa O. Removal of Cd and Pb from water by activated carbon. J Environ Protect Eng 1989;15:64-78.

- Abdel-Shafy HI, Abdel-Sabour MF, Aly RO. Adsorption of nickel and mercury from drinking water simulant by activated carbon. Environ Manag Health 1998;9(4):170-75.

- Abia AA, Horsfall Jr M, Didi O. The use of chemically modified and unmodified cassava waste for the removal of Cd, Cu and Zn ions from aqueous solution. Biores Technol 2003;90:345-8.

- Acar FN, Malkoc E. The removal of chromium(VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis* L. Biores Technol 2004;94(1):13-5.

- Adams SM, Shugart LR, Southworth GR, Hinton DE. Application of bioindicators in assessing the health of fish populations experiencing contaminant stress. *In* Biomarkers of Environmental Contamination, McCarthy JF and Shugart LR (eds), Lewis Publishers,

Boca Raton, FL, 1990;333-53.

- Ahn KH, Cha HY, Yeom IT, Song KG. Application of nanofiltration for recycling of paper regeneration wastewater and characterization of filtration resistance. Desalination 1998;119:169-76.

- Aho M, Tummavuori J. On the ion-exchange properties of peat-IV. The effects of experimental conditions on ion-exchange properties of *Sphagnum* peat. SUO 1984;35:47-53.

- Ahuja P, Gupta R, Saxena RK. Zn^{2+} biosorption by *Oscillatoria anguistissima*. Process Biochem 1999;34:77-85.

- Ahuja P, Gupta R, Saxena RK. Sorption and desorption of cobalt by *Oscillatoria anguistissima*. Curr Microbiol 1999a;39(1):49-52.

- Ajmal M, Rao RAK, Ahmad R, Ahmad J. Adsorption studies on *Citrus reticulate* (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater. J Hazardous Mat 2000;B79:117-31.

- Ajmal M, Rao RAK, Anwar S, Ahmad J, Ahmad R. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater. Biores Technol 2003;86:147-9.

- Aksu Z. Biosorption of heavy metals by microalgae in batch and continuous systems. *In* Wastewater Treatment with Algae, Wong YS, Tam NFY (eds), Germany: Springer-Verlag and Landes Bioscience, 1998;37-53.

- Aksu Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *Chlorella vulgaris* in a batch system: effect of temperature. Sep Pur Tech 2001;21:285-94.

- Aksu Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*. Process Biochem 2002;38:89-99.

- Aksu Z, Açikel U. A single-staged bioseparation process for simultaneous removal of

copper(II) and chromium(VI) by using *Chlorella vulgaris*. Process Biochem 1999;34:589-99.

- Aksu Z, Açikel U, Kabasakal E, Tezer S. Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium(VI) and nickel(II) onto dried activated sludge. Water Res 2002a;36:3063-73.

- Aksu Z, Çalik A, Dursun AY, Demircan Z. Biosorption of iron(III)-cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus*: application of adsorption isotherms. Process Biochem 1999;34:483-91.

- Aksu Z, Dönmez G. The use of molasses in copper(II) containing wastewaters: effects on growth and copper(II) bioaccumulation properties of *Kluyveromyces marxianus*. Process Biochem 2000;36:451-8.

- Aksu Z, Egretli G, Kutsal T. A comparative study of copper(II) biosorption on Ca-alginate, agarose and immobilized *Chlorella vulgaris* in a packed-bed column. Process Biochem 1998a;33(4):393-400.

- Aksu Z, Gonen F, Demircan Z. Biosorption of chromium(VI) ions by Mowital B30H resin immobilizad activated sludge in a packed bed: comparison with granular activated carbon. Process Biochem 2002b;38:175-86.

- Aksu Z, Kutsal T. A comparative study for biosorption characteristics of heavy metal ions with *Chlorella vulgaris*. Environ Technol 1990;11:979-87.

- Aksu Z, Kutsal TA. Bioseparation process for removing lead(II) ions from wastewater by using *Chlorella vulgaris*. J Chem Technol Biotechnol 1991;52:109-18.

- Aksu Z, Ozer D, Ekiz HI, Kutsal T, Çaglar A. Investigation of biosorption of chromium(VI) on *Cladophora crispate* in two staged batch reactor. Environ Technol 1996;17:215-20.

- Aksu Z, Ozer D, Ozer A, Kutsal T, Caglar A. Investigation of the column performance of cadmium(II) biosorption by *Cladophora crispate* flocs in a packed bed. Sci Technol

1998;33(5):667-82.

- Aksu Z, Sag Y, Kutsal T. The biosorption of copper(II) by *Chlorella vulgaris* and *Z. ramigera*. Environ Tech 1992;13:579-86.

- Akhtar MN, Sastry KS, Mohan PM. Biosorption of silver ions by processed *Aspergillus niger* biomass. Biotechnol Let 1995;17:551-6.

- Akhtar MN, Sastry KS, Mohan PM. Mechanism of metal ion biosorption by fungal biomass. Bio Metals 1996;9:21-8.

- Al-Asheh S, Duvnjak Z. Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. J Hazard Mat 1997;56:35-51.

- Al-Asheh S, Duvnjak Z. Adsorption of metal ions by moss. Adv Environ Res 1997;1(2):194-212.

- Al-Asheh S, Lamarche G, Duvnjak Z. Investigation of copper sorption using plant materials. Water Quality Res J of Canada 1998;33:167-83.

- Al-Asheh S, Duvnjak Z. Binary metal sorption by pine barks: study of equilibria and mechanisms. Sep Sci Technol 1998a;33(9):1303-29.

- Al-Asheh S, Duvnjak Z. Sorption of heavy metals by canola meal. Water Air Soil Pollut 1999;114:251-76.

- Al-Asheh S, Banat F, Al-Omari R, Duvnjak Z. Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. Chemosphere 2000;41:659-65.

- Alaerts GJ, Jitjaturant V, Kelderman P. Use of coconut shell based activated carbon for chromium(VI) removal. Water Sci Technol 1989;21:1701-4.

- Albers PH, Camardese MB. Effects of acidification on metal accumulation by aquatic plants and invertebrates. 1. Constructed wetlands. Environ Toxicol Chem 1993;12(6):959-

67.

- Allen SJ. Types of adsorbent materials. *In* Use of Adsorbents for the removal of Pollutants from Wastewaters, McKay G (eds), CRC Press, New York, 1996, 59-98.

- Alves MM, Beça CGG, Carvalho RG, Castanheira JM, Pereira MCS, Vasconcelos LAT. Chromium removal in tannery wastewaters "polishing" by *Pinus sylverstris* bark. Water Res 1993;27(8):1333-38.

- AMAP. Assessment report: Arctic pollution issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, 1998.

- Amyot M, Pinelalloul B, Campbell P. Abiotic and seasonal factors influencing trace metal levels (Cd, Cu, Ni, Pb and Zn) in the fresh-water amphipod *Gammarus fasciatus* in 2 fluvial lakes of the St Lawrence River. Canadian J Fish Aquatic Sci 1994;51:2003-16.

- André B, Lascombe C. Comparaison de deux tracers de la pollution métallique des cours d'eau: les sédiments et les bryophytes. Sci de l'eau 1987;6:225-47.

- Aoi T, Hayashi T. Nutrient removal by water lettuce (*Pistia stratiotes*). Water Sci Technol 1996;34:407-12.

- Apak R, Tutem E, Hugul M, Hizal J. Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (Red Muds and Fly Ashes). Water Res 1998;32(2):430-40.

- Arulanantham A, Balasubramaniam N, Ramakrishna TV. Coconut shell carbon for treatment of cadmium and lead containing wastewater. Metal Finishing 1989;87:51-55.

- Asfour HM, Fadali OA, Nassar MM, El-Geundi MS. Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood. J Chem Technol Biotechnol A-Chem Technol 1985;35:21-7.

- Ashton PJ, Walmsley RD. The aquatic fern *Azolla* and *Anabaena symbiot*. Endeavour 1976;35:39-45.

- Atkinson BW, Bux F, Kasan HC. Considerations for applications of biosorption

technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. Water SA 1998;24(2):129-36.

- Avery S, Tobin J. Mechanisms of strontium uptake by laboratory and brewing strains of *Saccharomyces cerevisiae*. Appl Environ Microb 1992;58(12):3883-9.

- AWWA Membrane Technology Research Committee. Committee report: membrane processes in potable water treatment. J Am Water Works Assoc 1992;84(1):59-67.

- Bai RS, Abraham TE. Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*. Water Res 2002;36:1224-36.

- Bailey RP, Bennett T, Benjamin MM. Sorption onto and recovery of Cr(VI) using iron-oxide-coated sand. Water Sci Technol 1992;26(5-6):1239-44.

- Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Water Res 1999;33(11):2469-79.

- Bakkaloglu I, Butter TJ, Evison LM, Hollan FS, Hancock IC. Screening of various types biomass for removal and recovery of heavy metals (Zn, Cu, Ni) by biosorption, sedimentation and desorption. Water Sci Technol 1998;38:269-77.

- Banat F, Al-Asheh S, Mohai F. Batch zinc removal from aqueous solution using dried animal bones. Sep Purif Technol 2000;21:155-64.

- Banat F, Al-Asheh S, Al-Makhadmeh L. Evaluation of the use of raw activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. Process Biochem 2003;39:193-202.

- Bargagli R, Monaci F, Borghini F, Bravi F, Agnorelli C. Mosses and lichens as biomonitors of trace metals. A comparison study on *Hypnum cupressiforme* and *Parmelia caperata* in a former mining district in Italy. Environ Pollut 2002;116:279-87.

- Barkley NP. Extraction of mercury from ground water using immobilized algae. J Air Waste Management Assoc 1991;41:1387-93.

- Basso MC, Cerrella EG, Cukierman AL. Activated carbons developed from a rapidly renewable biosource for removal of cadmium(II) and nickel(II) ions from dilute aqueous solutions. Ind Eng Chem Res 2002;41(2):180-9.

- Batiuk RA, Orth RJ, Moore KA, Dennison WC, Stevenson JC, Staver LW, Carter V, Rybicki NB, Hickman RE, Kollar S, Bieber S, Heasly P. Chesapeake bay submerged aquatic vegetation habitat requirements and restoration targets: a technical synthesis. EPA: Annapolis, MD 1992.

- Battacharya AK, Venkobachar C. Removal of cadmium(II) by low cost adsorbents. J Environ Eng Div, ASCE Proc 1984;110:110-22.

- Baudin JP. Premières données sur l'étude expérimentale du cycle du zinc dans l'étang de l'Olivier. Vie Milieu 1974;24(1):59-80.

- Baudin JP, Lambrechts A, Pally M. Utilisation des mousses aquatiques comme bioindicateurs de pollution radioactive. Hydroécol Appl 1991;3(2):209-40.

- Bayne BL. Measuring the biological effects of pollution: the mussel watch approach. Water Sci Technol 1989;21:1089-100.

- Beaugelin_Seiller K, Baudin JP, Casellas C. Experimental study of the effects of various factors on the uptake of ^{60}Co by freshwater mosses. Arch Environ Contam Toxicol 1995;28:125-33.

- Beliaeff B, O'Connor TP, Claisse D. Comparison of chemical concentrations in mussels and oysters from the United States and France. Environ Monit Assess 1998;49:87-95.

- Benedeczky I, Nemesok J, Albers C, Gotz KM. Effect of hypoxia and copper sulphate on the structure of liver and kidney of carp. *In* Bioindicators and Environmental Management, Jeffrey DW and Madden B (eds), Academic Press Limited, London, 1991;389-97.

- Bengtsson A, Lithner G. The aquatic moss (*Fontinalis*) as an indicator of heavy metal pollution. 1981). Swedish Environmental Protection Agency report Nº 1391, 1981.

- Benguella B, Benaissa H. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. Water Res 2002;36:2463-74.

- Berkeley RCW. Chitin, chitosan and their degradative enzymes. *In* Microbial Polysaccharides, Berkeley RCW, Gooday CW, Elwood DC (eds), Academic Press, New York, 1979;205-36.

- Bernds D, Wubben D, Zauke GP. Bioaccumulation of trace metals in plychaetes from the German Wadden Sea: evaluation and verification of toxicokinetic models. Chemosphere 1998;37(13):2573-87.

- Bervoets L, Blust R, Verheyen R. uptake of zinc by the midge larvae Chironomus riparius at different salinities: role of speciation, acclimation and Ca. Environ Toxicol Chem 1996;15:1423-8.

- Beveridge TJ, Murray RGE. Sites of metal deposition in the cell wall of *Bacillus subtilis*. J Bacteriol 1980;141:876-87.

- Beveridge TJ, Fyfe WS. Metal fixation by bacterial cell walls. Can J Earth Sci 1985;22:1893-8.

- Bhattacharya D, Cheng CYR. Activated carbon adsorption of heavy metals from single and multi-component systems. Environ Prog 1987;6:110-17.

- Bhattacharya AK, Venkobachar C. Removal of cadmium(II) by low-cost adsorbents. J Environ Eng 1984;110:110-22.

- Bishnoi NR, Bajaj M, Sharma N, Gupta A. Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. Biores Technol 2004;91:305-7.

- Bjerregaard P, Depledge MH. Cadmium accumulation in *Littorina littorea*, *Mytilus edulis* and *Carcinus maenas*: the influence of salinity and Ca ion concentration. Mar Biol 1994;119:385-95.

- Blaylock MJ, Huang JW. Phytoextraction of metals. *In* Phytoremediation of Toxic Metals:

Using Plants to Clean-up the Environment, Raskin I, Ensley BD (eds), John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000;53-70.

- Boileau LJR, Nieboer E, Richardson DHS. Uranium accumulation in the lichen *Cladonia rangiferina*. Part I. Uptake of cationic, neutral, and anionic forms of the uranyl ion. Can J Bot 1985;63:384-9.

- Borgmann U, Norwood WP. Kinetics of excess (above background) copper and zinc in *Hyalella azteca* and their relationship to chronic toxicity. Can J Fish Aquat Sci 1995;52:864-74.

- Borovitzka MA, Norris RD. Micro-Algal Biotechnology. Cambridge University Press, 1986.

- Bowers AR, Huang CP. Activated carbon process for the treatment of chromium(VI)-containing wastewaters. Water Sci Technol 1981;13:629-50.

- Boyd GE,,Adamson AW, Mayers LS. The exchange adsorption of ions from aqueous solution by organic zeolites. II Kinetics. J Am Chem Soc 1947;69:28-36.

- Brady D, Stoll A, Duncan JR. Biosorption of heavy metal cations by non-viable yeast biomass. Environ Tech 1994a;15:429-38.

- Brady D, Rose PD, Duncan JR. The use of hollow fiber cross-flow microfiltration in bioaccumulation and continuous removal of heavy metals from solution by *Sacchaaromyces cerevisiae* – copper, cadmium and cobalt heavy metal recovery. Biotechnol Bioeng 1994b;44(11):1362-6.

- Brady D, Duncan JR. Bioaccumulation of metal cations by *Saccharomyces cerevisiae*. Appl Microbiol Biotechnol 1994;41:149-54.

- Brady JM, Tobin JM, Roux JC. Continuous fixed bed biosorption of Cu^{2+} ions: application of a simple two parameter mathematical model. J Chem Technol Biotechnol 1999;74:71-7.

- Bremond R et Vuichard R. Les paramètres de la qualité des eaux. Ministère de la Protection de la Nature et de l'Environnment, La Documentation Française, 1973.

- Breuer K, Melzer A. Heavy metal accumulation (lead and cadmium) and ion exchange in three species of Sphagnaceae. I. Main principles of heavy metal accumulation in *Sphagnaceae*. Oecologia 1990a;82:461-7.

- Breuer K, Melzer A. Heavy metal accumulation (lead and cadmium) and ion exchange in three species of *Sphagnaceae*. II. Chemical equilibrium of ion exchange and the selectivity of single ions. Oecologia 1990b;82:468-73.

- Breymeyer A, Odum EP. Transfer and bioelimination of tracer Zn-65 during predation on labelled flies. *In* Radioecology Proceedings, 2nd National Symposium on Radioecology, Nelson DJ and Evans FC (eds), Ann Arbor Science Publishers, Michigan, 1972;715-20.

- Bricka RM, Hill DO. Metal immobilization by solidification of hydroxide and xanthate aludges. *In* Environmental Aspects of Stabilization and Solidification of Hazardous and Radioactive Wastes, ASTM STP 1033, Côté PL, Gilliam TM (eds), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1989;257-72.

- Brierley CL. Bioremediation of metal-contaminated surface and groundwater. Geomicrobiol J 1990;8:201-23.

- Brindle K, Stephenson T, Semmens MJ. Pilot-plant treatment of a high-strength brewery wastewater using a membrane-aeration bioreactor. Water Environ Res 1999;71:1197-1204.

- Bristow JM, Whitcombe N. The role of roots in the nutrition of aquatic vascular plants. Am J Bot 1971;58:8-13.

- Brix H, Schierup HH. The use of aquatic macrophytes in water pollution control. Ambio 1989;18:100-7.

- Broman D, Lindqvist L, Lundbergh I. Cadmium and zinc in *Mytilus edulis* L from the Bothnian Sea and the northern Baltic proper. Environ Pollut 1991;74:227-44.

- Brooks CS. Metal recovery from industrial waste. Michigan, USA: Lewis Publishers 1991.

- Brown DH, Bates JW. Uptake of lead by two populations of *Grimmia doniana*. J Bryol 1972;7:187-93.

- Brown DH, Buck GW. Distribution of potassium, calcium and magnesium in the gametophyte and sporophyte generations of *Funaria hygrometrica* Hedw. Ann Bot 1978;42:923-9.

- Brown DH, Beckett RP. Uptake and effect of cations on lichen metabolism. Lichenologist 1984;16:173-88.

- Brown DH, Beckett RP. Intracellular and extracellular uptake of cadmium by the moss *Rhytidiadelphus squarrosus*. Ann Bot 1985;55:179-88.

- Brown DH, Bates JW. Bryophytes and nutrient cycling. Botanical J Linnean Society 1990;104:129-47.

- Brown DH, Wells JM. Physiological effects of heavy metals on the moss *Rhytidiadelphus squarrosus*. Ann Bot 1990;66:641-7.

- Brown DH, Sidhu M. Heavy metal uptake, cellular localisation and inhibition of moss growth. Crypt Bot 1992;3:82-5.

- Bruhn C, Villablanca L, Campos V, Basualto S and Tapia J. Determination of Cr(III) and Cr(VI) in water by flow inyection on-line precontration flame atomic absorption spectrometry. Bol Soc Chil Quím 1997;42:83-99.

- Bruns I, Siebert A, Baumbach R, Miersch J, Gunther D, Markert B, Krauß GJ. Analysis of heavy metals and sulphur-rich compounds in the water moss *Fontinalis antipyretica* L. ex Hedw. Fresenius J Anal Chem 1995;353:101-4.

- Bruns I, Friese K, Markert B, Krauß GJ. The use of *Fontinalis antipyretca* L. ex Hedw. as a bioindicator for heavy metals. 2. Heavy metal accumulation and physiological reaction

of *Fontinalis antipyretca* L. ex Hedw. In active biomonitoring in the river Elbe. Sci Total Environ 1997;204:1161-76.

- Bruns I, Suttre K, Neumann D, Krauss G. Sulfur nutrition and sulfur assimilation in higher plants: glutathione accumulation – a specific response of mosses to heavy metal stress. Brunold C *et al* (eds), Bern, Switzerland, 2000.

- Bryan GW, Langston WJ, Hummerstone LG. The use of biological indicators of heavy metal contamination in estuaries: with special reference to an assessment of the biological availability of metals in estuarine sediments from south-west Britain. Occ Publ Mar Biol Ass 1980;1:1-73.

- Budinova Tk, Gergova KM, Petrov NV, Minkova VN. Removal of metal ions from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials. J Chem Tech Biotechnol 1994;60:177-82.

- Bull KR, Roberts RD, Inskip MJ, Goodman GT. Mercury concentrations in soil, grass, earthworms and small mammals near an industrial emission source. Environ Pollut 1977;12:135-40.

- Burger J, Brzorad J, Gochfeld M. Immediate effects of an oil spill on behaviour of fiddler crabs (*Uca pugnax*). Archives Environ Contam Toxicol 1991;20:404-9.

- Burns KA, Teal JM. The West Falmouth oil spill: hydrocarbons in the salt marsh ecosystem. Estuarine Coastal Mar Sci 1979;8:349-60.

- Burton MHS, Peterson PJ. Metal accumulation by aquatic bryophytes from polluted mine streams. Envir Pollut 1979;19:39-46.

- Burton MAS. Biological Monitoring of Environmental Contaminants (Plants). MARC Report No. 32, Monitoring and Assessment Research Centre, King's College London, University of London, 1986.

- Butler P, Andren LE, Bonda GJ, Jernelov AB, Reish DJ. Test monitoring and indicator organisms. A Guide to Marine Pollution, Goldberg ED, eds, Gordon and Breach, New

York, 1972;147-59.

- Butte W. Mathematical description of uptake, accumulation and elimination of xenobiotics in a fish/water system. *In* Bioaccumulation in aquatic systems, Nagel R, Loskill R (eds), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991;29-42.

- Cabral JPS. Selective binding of metal ions to *Pseudomonas syringae* cells. Microbios 1992;71:47-53.

- Cadena F, Rizvi R, Peters RW. Feasibility studies for the removal of heavy metals from solution using tailored bentonite. *In* Hazardous and Industrial Wastes, Proceedings of the Twenty-Second Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, Drexel University 1990;77-94.

- Caines LA, Watt AW, Wells DE. The uptake and release of some trace metals by aquatic bryophytes in acidified waters in Scotland. Environ Pollut Ser B 1979;10:1-18.

- Campbell P, Errécalde O, Fortin C, Hiriart-Baer V P, Vigneault B. Metal bioavailability to phytoplankton-applicability of the biotic ligand model. Comparative Biochemistry and Physiology 2002;133(C):189-206.

- Campos MFG. Musgos aquáticos como indicadores da contaminação das águas superficiais por metais pesados. Aplicação à bacia hidrográfica do rio Ave. Tese de Mestrado em Saúde Pública. Faculdade de Medicina da Universidade do Porto, 1999.

- Canfield TJ, Kemble NE, Brumbaugh WG, Dwyer FJ, Ingersoll CG, Fairchild JF. Use of benthic invertebrate community structure and the sediment quality triad to evaluate metal-contaminated sediment in the upper Clark Fork River, Montana. Environ Toxicol Chem 1994;13(12):1999-2012.

- Cantillo AY. Comparison of results of Mussel Watch programs of the United States and France with worldwide Mussel Watch studies. Mar Pollut Bull 1998;36:712-7.

- Cardwell AJ, Hawker DW, Greenway M. Metal accumulation in aquatic macrophytes from southeast Queensland, Australia. Chemosphere 2002;48:653-63.

- Carr DS. Cadmium and Cadmium Alloys. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 4, Fourth Edition, John Wiley & Sons, New York, 1992.

- Carvalho R, Benfield M, Santschi P. Comparative bioaccumulation studies of colloidally complexed and free-ionic metals in juvenile brown shrimp *Penaeus aztecus* (Crustacea: Decapoda: Penaeidae). Limn Ocean 1999;44:403-14.

- Casarett & Doull's Toxicology. The Basic Science of Poisons. 5th Ed, Klaassen CD (Ed), New York, USA, 1996.

- Casey TJ. Unit Treatment processes in Water and Wastewater Engineering. John Wiley & Sons, West Sussex, England, 1997.

- Catling PM, Spicer KW, Biernacki M, Doust JL. The biology of Canadian weeds 103 Vallisneria Americana Michx. Can J Pl Sci Rev Can Phytotech 1994;74(4):883-97.

- Cattaneo A, Methet G, Pinel-Alloul B, Niyonsenga T, Lapierre L. Epiphyte size and taxonomy as biological indicators of ecological factors in Lake Saint Francois (Quebec). Environ Pollut 1995;87(83):357-72.

- Cawley W. Treatability Manual, Vol I. Treatability Data, USEPA 600-8-80-042-a, 1980.

- Cenci RM. Muschi acquatic quali bioindicatori della contaminazione da elementi in traccia. Thesis Univ Milano, 1992.

- Cenci RM. Il muschio *Fontinalis antipyretica* utilizzato quale bioindicatore di inquinamento nelle acque da mercurio e piombo. Studi Sassaresi, Ann Fac Agraria, Univ di Sassari 1993;35:469-78.

- Cenci RM. The use of aquatic moss (*Fontinalis antipyretica*) as monitor of contamination in standing and running waters: limits and advantages. J Limnol 2000;60(1):53-61.

- Chandra P, Tripathi RD, Rai UN, Sinha S, Garg P. Biomonitoring and amelioration of non point source pollution in some aquatic bodies. Water Sci Technol 1993;28:323-6.

- Chaney RL. Crop and food chain effects of toxic elements in sludges and effluents. US Environmental Agency, US Department of Agriculture, Universities Workshop, Champaign, I 11, 1973.

- Chang L and McCoy BJ. Alternative waste minimization analyses for the printed circuit board industry: examples for small and large manufactures. Environ Progr 1991;10:110.

- Chang JS, Law R, Chang CC. Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21. Water Res 1997;31:1651-8.

- Chapman PM, Power PM, Dexter RN, Andersen HB. Evaluation of effects associated with an oil platform, using the sediment quality triad. Environ Toxicol Chem 1991;10:407-24.

- Chapman PM. Extrapolating laboratory toxicity results to the field. Environ Toxicol Chem 1995;14:927-30.

- Che RGO, Cheung SG. Heavy metals in *Metapenaeus ensis*, *Eriocheir sinensis* and sediment from the Mai Po marshes, Hong Kong. Sci Total Environ 1998;214:87-97.

- Chegrouche S. Bensmaili A. Removal of Ga(III) from aqueous solution by adsorption on activated bentonite using a factorial design. Water Res 2002;36:2898-904.

- Chellam S. Effects of nanofiltration on trihalomethane and haloacetic acid precursor removal and speciation in waters containing low concentrations of bromide ion. Environ Sci Technol 2000;34:1813-20.

- Chen XH, Gosset T, Thévenot DR. Batch copper ion binding and exchange properties of peat. Water Res 1990;24(12):1463-71.

- Chen D, Lewandowski Z, Roe F, Surapaneni P. Diffusivity of Cu^{2+} in calcium alginate gel beads. Biotechnol Bioeng 1993;41:755-60.

- Chen CY, Stemberger RS, Klaue B, Blum JD, Pickhardt PC, Folt CL. Accumulation of heavy metals in food web components across a gradient of lakes. Limnol Ocean

2000;45:1525-36.

- Chen JP, Wang X. Removing copper, zinc and lead ion by granular activated carbon in pretreated fixed-bed columns. Sep Purif Technol 2000;19:157-67.

- Cheremisinoff PN. Waste Minimization and Cost Reduction for the Process Industries. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1995.

- Chettri MK, Sawidis T, Zachariadis GA, Stratis JA. Uptake of heavy metals by living and dead *Cladonia thalli*. Environ Exp Bot 1997;37:39-52.

- Cheung CW, Porter JF, McKay G. Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char. Sep Purif Technol 2000;19:55-64.

- Cheung CW, Porter JF, McKay G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. Water Res 2001;35(3):605-12.

- Chiron N, Guilet R, Deydier E. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. Water Res 2003;37:3079-86.

- Chmielewská E, Medved J. Bioaccumulation of heavy metals by green algae *Cladophora glomerata* in a refinery sewage lagoon. Croatica Chemica Acta 2001;74(1):135-45.

- Cho DH, Kim EY. Characterization of Pb^{2+} biosorption from aqueous solution by *Rhodotorula glutinis*. Bioprocess Biosyst Eng 2003;25:271-7.

- Chong KH, Volesky B. Description of two metal biosorption equilibria by Langmuir-type models. Biotech Bioeng 1995;47:451-60.

- Chu KH. Removal of copper(II) from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics. J Hazardous Mater 2002;90:77-95.

- Churchill SA, Walter JV. Sorption of heavy metals by prepared bacterial cell surfaces. J Environ Eng 1995;121(10):706-10.

- Cibulka J. Mobility of lead, cadmium and mercury in biosphere. Academia Praha, 1991.

- Cimino G, Passerini A, Toscano G. Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. Water Res 2000;34(11):2955-62.

- Clason B, Zauke GP. Bioaccumulation of trace metals in marine and estuarine amphipods: Evaluation and verification of toxicokinetic models. Canadian J Fish Aquatic Sci 2000;57:1410-22.

- Clason B, Duquesne S, Liess M, Schulz R, Zauke GP. Bioaccumulation of trace metals in the Antarctic amphipod *Paramoera walkeri* (Stebbing, 1906): comparision of two-compartment and hyperbolic toxicokinetic models. Aquat Toxicol 2003a;65:117-40.

- Clason B, Langston WJ, Zauke GP. Bioaccumulation of trace metals in the amphipod *Chaetogammarus marinus* (Leach, 1815) from the Avon and Tamar estuaries (UK): comparision of two-compartment and hyperbolic toxicokinetic models. Mar Environ Res 2003b;57:171-95.

- Claveri B, Morhain E, Mouvet C. A methodology for the assessment of accidental copper pollution using the aquatic moss *Rhynchostegium riparioides*. Chemosphere 1994;28(11):2001-10.

- Claveri B, Mouvet C. Temperature effects on copper uptake and CO_2 assimilation by the aquatic moss *Rhynchostegium riparioides*. Arch Environ Contam Toxicol 1995;28:314-20.

- Clements WH, Kiffney PM. Integrated laboratory and field approach for assessing impacts of heavy metals at the Arkansas River, Colorado. Environ Toxicol Chem 1994;13(3):397-404.

- Clymo RS. Ion exchange in *Sphagnum* and its relation to bog ecology. Ann Bot 1963;27:309-24.

- CNTC. Guidelines for studies of metal bioavailability and toxicity - why metal speciation should be changed and how! Canadian Network of Toxicology Centres (CNTC) 2000.

- Cobbett CS. Phytochelatins and their roles in heavy metal detoxification. Plant Physiol

2000;123:825-32.

- Coleman NT, McClung AC, MooreDP. Formation constants for Cu(II)-peat complexes. Science 1956;123:330-1.

- Commission of the European Communities. Trace Metals: Exposure and Health Effects, Oxford, Pergamon Press, 1979.

- Connell, DW, Miller, GJ. Chemistry and Ecotoxicology of Pollution. John Wiley & Sons, New York, 1984.

- Cooney DO. Adsorption design for wastewater treatment. Lewis Publishers, New York, 1999.

- Cotton FA, Wilkinson G. Advanced inorganic chemistry. Wiley, 3rd Ed, Cap 18, New York, 1973;503.

- Cossich ES, Tavares CR, Ravagnani TM. Biosorption of chromium(III) by *Sargassum* sp. Biomass. Elect J Biotechnol 2002;5(2):133-40.

- Crowder A. Acidification, metals and macrophytes. Environ Pollut 1991;71:171-203.

- Crum H A, Anderson L E. Mosses of Eastern North America. Columbia Univ Press, Vol. 2, New York, 1981.

- Cruz CCV, Costa ACA, Henriques CA, Luna AS. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass. Biores Technol 2004;91:249-57.

- Culotta JM, Swanton WF. Recovery of plating wastes: selection of lowest cost evaporator. Plating 1970;57:1221-3.

- Da Costa ACA, Leite SGF. Metals biosorption by sodium alginate immobilized *Chlorella homosphaera* cells. Biotechnol Lett 1991;13:559-62.

- Dakiky M, Khamis M, Manassra A, Mer'eb M. Selective adsorption of chromium(VI) in

industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. Adv Environ Res 2002;6:533-40.

- Dallinger R. Mechanisms of metal incorporation into cells. *In* Cell biology in environmental toxicology. Cajaraville MP (eds), Universidad del Pais Vasco, Bilbao, 1995;135-54.

- Daneshvar N, Salari D, Aber S. Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake. J Hazardous Mat 2002;B94:49-61.

- Davis BNK, French MC. The accumulation and loss of organochlorine insecticide residues by beetles, worms and slugs in sprayed fields. Soil Biology and Biochem 1969;1:45-55.

- Davis TA, Volesky B, Vieira RHSF. *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. Water Res 2000;34(17):4270-8.

- De Franca FP, Tavares APM, Costa ACA. Calcium interference with continuous biosorption of zinc by *Sargassum* sp (*Phaeophyceae*) in tubular laboratory reactors. Biores Technol 2002;83:159-63.

- Dean JG, Bosqui FL, Lanouette KH. Removing heavy metals from wastewater. Environ Sci Technol 1972;6:518-22.

- Decloître F. La part des différents aliments dans l'exposition au plomb, au cadmium et au mercure en France. Cah Nutr Diét 1998;33:167-175.

- Delgado M, Bigeriego M and Guardiola E. Uptake of Zn, Cr and Cd by water hyacinths. Water Res 1993;27(2):269-72.

- DeMarte JE, Hartman RJ. Studies on absorption of ^{32}P, ^{59}Fe and ^{45}Ca by water milfoil (*Myriophyllum exalbescens* Fernald). Ecology 1974;55:188-94.

- Denizli A, Say R, Testereci HN, Arica MY. Procein blue MX-3G-attached-poly (HEMA) membranes for copper, arsenic, cadmium and mercury adsorption. Sep Sci Technol

1999;34:2369-81.

- Descy JP, Empain A, Lambinon J. Un inventaire de la qualité des eaux du bassin Wallon de la Meuse (1976-1980). Trib Cebedeau 1982;463:267-78.

- Dietz F. The enrichment of heavy metals in submerged plants. *In* Advances in water pollution research, Jenkins SH (ed), Oxford, UK: Pergamon Press, 1973.

- Dilek FB, Erbay A, Yetis U. Ni(II) biosorption by Polyporous versicolor. Process Biochem 2002;37:723-6.

- Dimitrova SV. Use of granular slag columns for lead removal. Water Res 2002;36:4001-8.

- Do DD. Adsorption Analysis Equilibria and Kinetics. Vol 2, Imperial College Press, 1998:239-40.

- Dobrowolski R, Stefaniak E. Study of chromium(VI) adsorption from aqueous solution on to activated carbon. Adsorption Sci Technol 2000;18(2):97-106.

- Doherty FF. The asiatic clam, *Corbicula* spp., as a biological monitor in freshwater environments. Environ Monit Assess 1990;15:143-81.

- Dönmez G, Aksu Z. The effect of copper(II) ions on the growth and bioaccumulation properties of some yeasts. Process Biochem 1999;35:135-42.

- Dönmez G, Aksu Z. Bioaccumulation of copper(II) and nickel(II) by the non-adapted and adapted growing *Candida* sp. Water Res 2001;35(6):1425-34.

- Dönmez G, Aksu Z, Ozturk A, Kutsal T. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. Process Biochem 1999;34:885-92.

- Duarte CM, Kalff J. Patterns in the submerged macrophyte biomass of lakes and the importance of scale of analysis in the interpretation. Can J Fish Aquat Sci 1990;47:357-63.

- Duncan JR, Brady D, Stoll A. Biosorption of heavy metals cations by non-viable yeast biomass. Environ Technol 1994; 15:429-38.

- Duquesne S, Riddle M, Schulz R, Liess M. Effects of contaminants in the Antarctic environment-potential of the gammarid amphipod crustacean *Paramorea walkeri* as a biological indicator for Antarctic ecosystems based on toxicity and bioaccumulation of copper and cadmium. Aquatic Toxicol 2000;49:131-43.

- Eaton DL and Robertson WO. Toxicology. *In* Textbook of Clinical Occupational and Environmental Medicine, Linda Rosenstick and Mark R. Cullen (eds), WB Saunders Company, Philadelphia, 1994.

- Edeline F. L'épuration physico-chimique des eaux - théorie et technologie. 2^{e} édition. Cebedoc, Paris, 1992.

- Eimers MC, Evans RD, Welbourn PM. Cadmium accumulation in the freshwater isopod Asellus racovitzai: the relative importance of solute and particulate sources at trace concentrations. Environ Pollut 2001;111:257-3.

- Elliot NG, Swain R, Ritz DA. The influence of cyclic exposure on the accumulation of heavy metals by *Mytilus edulis planulatus*. Mar Environ Res 1985;15:17-30.

- El-Nady Fe and Atta MM. Toxicity and bioaccumulation of heavy metals to some marine biota from the Egyptian Coastal Waters. J of Environ Sci and Health 1996;A31:1529-45.

- Empain AM. Estimation de la pollution par métaux lourds dans la Somme par l'analyse des bryophytes aquatiques. Bull Fr Piscic 1976a;260:142-68.

- Empain AM. Les bryophytes aquatiques utilisés comme traceurs de la contamination en métaux lourds des eaux douces. Mém Soc Roy Bot Belg 1976b;7:141-56.

- Empain AM. Ecologie des populations bryophytiques aquatiques de la Meuse, de la Sambre et de le Somme. Relations avec la qualité des eaux, écophysiologie comparée et étude de la contamination par métaux lourds. PhD diss, Uni Liège, Belgium, 1977;179p.

- Empain AM. Relations quantitatives entre les populations de bryophytes aquatiques et la pollution des eaux courantes. Définition d'un indice de qualité des eaux. Hydrobiologia 1978;60:49-74.

- Empain AM, Lambinon J, Mouvet C, Kirchmann R. Utilisation des bryophytes aquatiques et subaquatique comme indicateurs biologiques de la qualité des eaux courants. *In* La pollution des eaux continentales 2^{e} ed, Person P (eds), Paris, 1980;195-223.

- Empain AM. A posteriori detection of heavy-metal pollution of aquatic habitats. In Methods in bryology, Glime JM (eds), Proc Bryol Neth, Workshop, Mainz, Hattori Bot Lab, Nichinan, 1988;213-20.

- Engl A, Kunz B. Biosorption of heavy metals by *Sacchaaromyces cerevisiae*: effects of nutrient conditions. J Chem Technol Biotechnol 1995;63:257-61.

- Eromosele IC, Otitolaye OO. Binding of iron, zinc and lead ions from aqueous solutions by shea butter (*Butyrospermum parkii*) seed husks. Bull Environ Contam Toxicol 1994;52:530-7.

- Eromosele IC, Eromosele CO, Orisakiya JO, Okufi S. Binding of chromium and copper ions from aqueous solutions by shea butter (*Butyrospermum parkii*) seed husks. Biores Technol 1996;58(1):25-9.

- Eromosele IC, Abare LD. Sorption of iron and zinc ions from non-aqueous solution by shea butter (*Butyrospermum parkii*) seed husks. Biores Technol 1998;66:129-32.

- Esposito A, Pagnanelli F, Lodi A, Solisio C, Vegliò F. Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations. Hydrometallurgy 2001;60:129-41.

- EU. Risk Assessment of Chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dichromate and potassium dichromate. Preliminary draft, May 2000. Ecotoxicology and Hazardous Substances National Centre, Oxfordshire, em nome de EU Commission, 2000.

- European Commission DG ENV E3. Heavy Metals in Waste. Final Report, Denmark, 2002.

- Farrell RE, Germida JJ, Ming Huang P. Effects of chemical speciation in growth media on the toxicity of mercury(II). J Appl Environ Microbiol 1993;59:1507-14.

- Faust SD and Aly OM. Adsorption Processes for Water Treatment. Butterworths Publishers, Boston, 1987.

- Ferguson CR, Peterson MR, Jeffers TH. Removal of metal contaminants from water using biomass immobilized in polysulfone beads. *In* Biotechnology in Minerals and Metal Processing, Scheiner BJ, Doyle FM, Kawatra SK (eds), Society of Mining Engineers, Littleton, CO, USA, 1989;193-9.

- Fernández JA, Rey A, Carballeira A. Na extended study of heavy metal deposition in Galicia (NW Spain) based on moss analysis. Sci Total Environ 2000;254:31-44.

- Fernandez N, Chacin C, Garcia C, Alastre N, Leal F, Forster CF. The use of seed pods from *Albizia lebbek* for the removal of alkyl benzene sulphonates from aqueous solution. Process Biochem 1996;32:383-7.

- Ferro-Garcia MA, Rivera-Utrilla J, Rodriguez-Gordillo J, Bautista-Toledo I. Adsorption of zinc, cadmium and copper on activated carbon obtained from agricultural by-products. Carbon 1988;26(3):363-73.

- Ferro-Garcia MA, Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo I and Mingoranne MD. Removal of lead from water by activated carbons. Carbon 1990;28:545-52.

- Fialkowski W, Rainbow PS, Fialkowska E, Smith BD. Biomonitoring of trace metals along the Baltic coast of Poland using the sadhopper *Talitrus saltator* (Montagu) (Crustacea: Amphipoda). Ophelia 2000;52:183-92.

- Figueira MM, Volesky B, Ciminelli VST. Assessment of interference in biosorption of a heavy metal. Biotechnol Bioeng 1997;54:344-50.

- Figueira MM, Volesky B, Mathieu HJ. Instrumental Analysis Study of Iron Species Biosorption by *Sargassum* Biomass. Environ Sci Technol 1999;33:1840-6.

- Figueira R, Sérgio C, Sousa AJ. Distribution of trace metals in moss biomonitors and assessment of contamination sources in Portugal. Environ Pollut 2002;118:153-63.

- Fimreite N, Fyfe RW, Keith JA. Mercury contamination of Canadian prairie seed eaters and their avian predators. Canadian Field Naturalist 1970;84:269-76.

- Fisher NS. Bioaccumulation of metals by marine picoplankton. Marine Biol 1985;87:137-42.

- Fisher NS, Stupakoff I, SanudoWilhelmy S, Wang WX, Teyssie JL, Fowler SW, Crusius J. Trace metals in marine copepods: a field test of a bioaccumulation model coupled to laboratory uptake kinetics data. Mar Ecol Prog Ser 2000;194:211-8.

- Flynn CM Jr, Carnahan TG, Lindstrom RE. Adsorption of heavy metal ions by xanthated sawdust. Report of Investigations # 8427. United States Bureau of Mines, 1980.

- Folsom TR, Young DR, Johnson JN, Pillai KC. Manganese-54 and zinc-65 in coastal organisms of California. Nature 1963;200:327-9.

- Folsom TR, Young DR. Silver-110m and cobalt-60 in oceanic and coastal organisms of California. Nature, 1965;206:803-6.

- Forster CF, Wase DAJ. Biosorption of Heavy Metals: An Introduction. *In* Biosorbents for Metal Ions, Wase J and Forster C (eds), Taylor & Francis Pub, London, 1997.

- Forstner V and Wittmann GTW. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1979.

- Foulquier L, Hébrard JP. Étude expérimentale de la fixation et de la décontamination du sodium 22 par une mousse dulcaciquole *Platyhypnydium riparioides* (Hedw.) Dix Oecologia Plantarum 1976;11(3):267-76.

- Fourest E, Roux J. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by product: mechanisms and influence of pH. Appl Microbiol Biotechnol 1992;37:399-403.

- Fourest E, Canal C, Roux JC. Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Muchor miehei*, and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation. FEMS Microbiol Rev 1994;14:325-32.

- Fourest E, Volesky B. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by dry biomass of *Sargassum fluitans*. Environ Sci Technol 1996;30(1):277-82.

- Francis BM. Toyic substances in the environment. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.

- Franzin WG, McFarlane GA. An analysis of the aquatic macrophyte, *Myriophyllum exalbescens*, as an indicator of metal contamination of aquatic ecosystems near a base metal smelter. Bull Environ Contam Toxicol 1980;24:597-605.

- Freeland GN, Hoskinson RM, Mayfield RJ. Adsorption of mercury from aqueous solutions by polyethylenimine-modified wool fibers. Environ Sci Technol 1974;8(10):943-44.

- Friberg L, Elinder CG, Kjellstrom T, Nordberg G. Cadmium and Health. A Toxicological and Epidemiological Appraisal. General Aspects. Effects and Response. Vol 1, 2. CRC Press, Boca Raton, FL, 1986.

- Frurest E, Volesky B. Alginate properties and heavy metal biosorption by marine algae. Appl Biochem Biotechnol 1997;67:215-26.

- Fu P, Ruiz H, Thompson K, Spangenberg C. Selecting membranes for removing NOM and DBP precursors. J Am Water Works Assoc 1994;86(12):56-72.

- Fu YZ, Viraraghavan T. Removal of a dye from an aqueous solution by the fungus *Aspergillus niger*. Water Qual Res J Canada 2000;35(1):95-111.

- Fu YZ, Viraraghavan T. Removal of CI acid blue 29 from an aqueous solution by *Aspergillus niger*. AATCC Review 2001;1(1):36-40.

- Fu YZ, Viraraghavan T. Removal of congo red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. Adv Environ Res 2002;7(1):239-47.

- Fuhrmann R, Rothstein A. The transport of Zn^{2+}, Co^{2+} and Ni^{2+} into yeast cells. Biochimica et Biophysica Acta 1968;163:325-30.

- Funk and New Wagnalls Encyclopedia. Raintree Publishers Inc, 1984.

- Gabaldón C, Marzal P, Seco A, Gonzalez JA. Cadmium and Koper removal by a granular activated carbon in laboratory column systems. Sep Sci Technol 2000;35(7):1039-53.

- Gadd GM. Accumulation of metal by microrganisms and algae. *In* Biotechnology: A Complete Treatise; Vol 6B; special Microbial Processes, Rehm H (eds), Weinheim: VCH, Verlagsgesellschaft, 1988;4:401-30.

- Gadd GM, White C. Removal of thorium from simulated acid process steams by fungal biomass. Biotechnol Bioeng 1989;33:592-7.

- Gadd GM. Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. Experientia 1990a;46:834-40.

- Gadd GM. Biosorption, Chemistry and Industry 1990b;13:421-6.

- Gadd GM. Fungi and yeasts for metal accumulation. *In* Microbial Mineral Recovery. Ehrlich HL, Brierley CL (eds), McGraw-Hill Publishing Company, New York, 1990c;249-76.

- Gadd GM. Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. Experientia 1990;46:834-40.

- Gadd GM. Metals and microorganisms: a problem of definition. FEMS Microbiol Lett 1992;100(1-3):197-204.

- Gadd GM. Interaction of fungi with toxic metals. New Phytologist 1993;124:25-60.
- Gadd GM. Roles of microorganisms in the environment fate of radionuclides. Endeavor 1996;20:150-56.
- Gailey FAY e Llyod OL. Methodological investigations into low technology monitoring of atmospheric metal pollution: Part 2- The effects of length of exposure on metal concentrations. Environ Pollut 1986;12:61-74.
- Galvao AA, Corey G. Serie Vigilancia 4(cadmio). World Health Organisation (organizacion mundial de la salud). Mexico, 1987.
- Galun M, Keller P, Malki D. Removal or uranium(VI) from solution by fungal biomass and fungal wall related biopolymers. Science 1983;219:285-6.
- Gardea-Torresdey JL, Gonzalez JH, Tiemann KJ, Rodriguez O, Gamez G. Phytofiltration of hazardous cadmium, chromium, lead and zinc ions by biomass of *Medicago sativa* (Alfalfa). J Hazard Materials 1998;57:29-39.
- Garg VK, Gupta R, Kumar R, Gupta RK. Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust. Biores Technol 2004;92:79-81.
- Garland CJ, Wilkins DA. Effect of calcium on the uptake and toxicity of lead in *Hordeum vulgare* L and *Festuca ovina* L. New Phytol 1981;87:581-93.
- Garnham GW. The use of algae as metal biosorbents. *In* Biosorbents for metal ions, Wase J and Forster C (eds), Taylor & Francis, London, 1997;11-37.
- Garnham GW, Codd GA, Gadd GM. Accumulation of zirconium by microalgae and cyanobacteria. Appl Microbiol Biotechnol 1993;39:666-72.
- Garnier J, Baudin JP. Accumulation and depuration of ^{110m}Ag by a planktonic alga, *Scenedesmus obliquus*. Water Air Soil Pollut 1989;45:287-99.
- Geesey G, Jang L. Extracellular polymers for metal binding. *In* Microbial Mineral

Recovery, Ehrlich HL and Brieley CL (eds), McGraw-Hill Publishing Company, New York, 1990;223-9.

- Gekeler W, Grill E, Winnacker EL, Zenk MH. Algae sequester heavy metals via synthesis of phytochelatin complexes. Arch Microbiol 1988;150:197-202.

- Gekeler W, Grill E, Winnacker EL, Zenk MH. Survey of the plant kingdom for the ability to bind heavy metals through phytochelatins. Z Naturforsch 1989;44:361-9.

- Genoni P, Parco V, Santagostino A. Metal biomonitoring with mosses in the surroundings of an oil-fired power plant in Italy. Chemosphere 2000;41:729-33.

- Gerdol R, Bragazza L, Marchesini R, Alber R, Bonetti L, Lorenzoni G, Achilli M, Buffoni A, De Marco N, Franchi M, Pison S, Giaquinta S, Palmieri F, Spezzano P. Monitoring of heavy metal deposition in Northern Italy by moss analysis. Environ Pollut 2000;108:201-8.

- Gersberg RM, Elkins BV, Lyon SR, Goldman CR. Role of aquatic plants in wastewater treatment by artificial wetlands. Water Res 1986;20:363-8.

- Getz LL, Verner L, Prather M. Lead concentrations in small mammals near highways. Environ Pollut 1977;13:151-7.

- Ghimire KN, Inoue K, Makino K, Miyajima T. Adsorptive removal of arsenic using orange juice residue. Sep Sci Technol 2002;37(12):2785-99.

- Gish CD. Organochlorine insecticide residues in soils and soil invertebrates from agricultural lands. Pesticides Monitoring J 1970;3(4):241-5.

- Gjengedal E, Steinnes E. Uptake of metal ions in moss from artificial precipitation. Environ Monit Assess 1990;14:77-87.

- Glime JM. Response of *Fontinalis hypnoides* to seasonal temperature variations. J Hattori Bot Lab 1982;53:181-93.

- Glime JM, Keen RE. The importance of bryophytes in a man-centered world. J Hattori Bot Lab 1984;55:133-46.

- Goldberg ED, Bowen VT, Farrington JW, Harvey G, Martin JH, Parker PL, Risebrough RW, Robertson W, Schneider E, Gamble E. The mussel watch. Environ Conserv 1978;5:101-25.

- Gomes NCM, Figueira MM, Camargos ERS, Mendonça-Hagler LCS, dias JCT, Linardi VR. Cyano-metal complexes uptake by *Aspergillus niger*. Biotech Lett 1999;21:487-90.

- Gomez-Serrano V, Macias-Garcia A, Espinosa-Mansilla A and Valenzuela-Calahorro C. Adsorption of mercury, cadmium and lead from aqueous solution on heat-treated and sulphurized activated carbon. Water Res 1998;32:1-4.

- Gonçalves EPR. Sedimentos e musgos aquáticos como indicadores da contaminação do meio aquático por poluentes metálicos. Tese de doutoramento, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 1987.

- Gonçalves EPR, Boaventura RAR, Mouvet C. Sediments and aquatic mosses as pollution indicators for heavy metals in the Ave river basin (Portugal). Sci Total Environ 1992;114:7-24.

- Gonçalves EPR, Soares HMV, Boaventura RAR, Machado AAS, Silva JCG. Seasonal variations of heavy metals in sediments and aquatic mosses from the Cávado river basin (Portugal). Sci Total Environ 1994;142:143-56.

- Gonçalves EPR, Boaventura RAR. Uptake and release kinetics of copper by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*. Water Res 1998;32(4):1305-13.

- González JF. Removal of cadmium from water using zeolites. MSc Thesis, University of Puerto Rico, 2001.

- Gosset T, Transcart JL, Thevenot DR. Batch metal removal by peat: kinetics and thermodynamics. Water Res 1986;20:21-6.

- Gourdon R, Bhende S, Rus E, Sofer SS. Comparison of cadmium biosorption by Gram-positive and Gram-negative bacteria from activated sludge. Biotechnol Lett 1990;12:839-42.

- Goyer RA. Toxic effects of metals. *In* Cassarett and Doull's Toxicology. The basic science of poisons, Klaassen CD, Amdur MO, and Doull J (eds), 3rd ed. McGraw-Hill, New York, 1986.

- Grau JM, Bisang JM. Removal and recovery of mercury from chloride solutions by contact deposition on iron felt. J Chem Technol Biotechnol 1995;62:153-8.

- Gray NF. Water Technology. John Wiley & Sons, New York, 1999.

- Greene B, Darnall DW. Algal sorbents for selective metal ion recovery. *In* Metal Speciation, Separation and Recovery, Patterson J and Pasino R (eds), Michigan: Lewis, 1987:315-32.

- Greene B, Darnall DW. Microbial oxygenic photoautotrophes (cyanobacteria and algae) for metal-ion binding. *In* Microbial Mineral Recovery, Ehrlich HL, Brierly CL (eds), New York: McGraw-Hill, 1990;227-302.

- Griffin RA, Frost RR, Au AK, Robinson GD, Shrimp NF. Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals: heavy metal adsorption. Environ Geol Notes 1977;79:1-47.

- Grill E, Loeffler S, Winnacker EL, Zenk MH. Phyrochelatins the heavy-metal-binding peptides of plants, are synthesized from glutathione by a specific γ-glutamylcysteinedipeptidyl transpeptidase (phytochelatin synthase). Proc Natl Acad Sci USA 1989;86:6838-42.

- Groffman A, Peterson S, Brookins D. Removing lead from wastewater using zeolite. Water Environ & Technol 1992;4(5):54-59.

- Grodzinska K, Szarek-Lukaszewska G, Godzik B. Survey of heavy metal deposition in Poland using mosses as indicators. Sci Total Environ 1999;1999:41-51.

- Grover M, Narayanaswamy MS. Removal of hexavalent chromium by adsorption on fly ash. J Inst Eng (India) Environ Eng Div EN 1982;63:36-9.

- Gstoettner EM, Fisher NS. Accumulation of cadmium, chromium and zinc by the moss *Sphagnum papillosum Lindle*. Water Air Soil Pollut 1997;93:321-30.

- Guilizzoni P. The role of heavy metals and toxic materials in physiological ecology of submerged macrophytes. Aquatic Bot 1991:87-109.

- Gupta VK. Equilibrium uptake sorption, dynamics process, development, column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent. Ind Eng Chem Res 1998;37(1):192-202.

- Gupta VK, Ali I. Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. Sep Purif Technol 2000;18:131-40.

- Gupta VK, Mohan D, Sharma S, Sharma M. Removal of basic dyes (rhodamine B and methylene blue) from aqueous solutions using bagasse fly ash. Sep Sci Technol 2000;35(13):2097-113.

- Gupta VK, Shrivastava AK, Jain N. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solutions by green algae *spirogyra* species. Water Res 2001;35(17):4079-85.

- Ha S-B, Smith AP, Howden R, Dietrich WM, Bugg S, O'Connell MJ, Goldsbrough PB, Cobbett CS. Phytochelatin synthase genes from *Arabidopsis* and the yeast, *Schizosaccharomyces pombe*. Plant Cell 1999;11:1153-64.

- Haas WR, Miller S. Evaluations of lead plant wastewater treatment methods. IIT Research Institute C8213-2, 1972.

- Hafez N, Abdel-Razek AS, Hafez MB. Accumulation of some heavy metals on *Aspergillus flavus*. J Chem Technol Biotechnol 1997;68:19-22.

- Hall C, Wales DS, Keane MA. Copper removal from aqueous systems: biosorption by *Pseudomonas syringae*. Sep Sci Technol 2001;36(2):223-40.

- Hall KR, Eagleton LC, Acrivos A, Vemeulen T. Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions. Ind Eng Chem Fundam 1966;5:212-23.

- Hamadi NK, Chen XD, Farid MM, Lu MGQ. Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. Chem Eng J 2001;81(5):95-105.

- Hart BA, Scaife BD. Toxicity and bioaccumulation of cadmium in *Chlorella pyrenoidosa*. Environ Res 1977;14:401-13.

- Harris PO, Ramelow GJ. Binding of metal ions by particulate biomass derived from *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda*. Environ Sci Technol 1990;24:220-8.

- Hasan S, Hashim MA, Gupta BS. Adsorption of Ni(SO4) on Malaysian rubber-wood ash. Biores Technol 2000;72:153-8.

- Hashim MA, Chu KH. Biosorption of cadmium by brown, green and red seaweeds. Chem Eng J 2004;97:249-55.

- Havre GN, Underdal B, Christiansen C. The content of lead and some other heavy elements in different fish species from a fjord in Western Norway. Intern Symposium Environ health aspects of lead. CEC-EPA, Amsterdam, 2-6 October 1972;99-111.

- Hawker DW, Connel DW. Bioconcentration of lipophilic compounds by some aquatic organisms. Ecotoxic Environ Saf 1986;11:184-97.

- Hayton A, Hollinger D, Tashiro C, Reiner E. Biological monitoring of chlorinated dibenzo-dioxins in the Rainy River using introduced mussels (*Elliptio complanata*). Chemosphere 1990;20:1687-93.

- Heisey RM, Damman AWH. Copper and lead uptake by aquatic macrophytes in eastern Connecticut, USA. Aquat Bot 1982;14:213-229.

- Helfferich F. Ion exchange. New York: McGraw-Hill, 1962.

- Henrikson K, Karppanen E. Mercury residues in goshawk (*Accipiter gentilis*) in 1966 and 1974. Nordic Veterinary Medicine 1975;27:641-5.

- Herpin U, Berlekamp B, Markert B, Wolterbeek B, Grodzinska K, Siewers U, Lieth H, Weckert V. The distribution of heavy metals in a transect of the three states the Netherlands, Germany and Poland, determined with the aid of moss monitoring. Sci Total Environ 1996;187:185-98.

- Higgins TE, Sater VE. Combined removal of chromium, cadmium and nickel from wastes. Eng Prog 1984;3:12-5.

- Ho YS. Adsorption of heavy metals from waste streams by peat. Ph.D. Thesis, University of Birmingham, UK 1995.

- Ho YS. Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. Water Res 2003;37:2323-30.

- Ho YS, Chiang CC, Hsu YC. Sorption kinetics for dye removal from aqueous solution using activated clay. Sep Sci Technol 2001;36(11):2473-88.

- Ho YS, Huang CT, Huang HW. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. Process Biochem 2002;37:1421-30.

- Ho YS, McKay G. kinetic model for lead(II) sorption on to peat. Adsorp Sci Technol 1998;16(4):243-55.

- Ho YS, McKay G. The sorption of lead(II) ions on peat. Water Res 1999a;33(2):578-84.

- Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem 1999b;34:451-65.

- Ho YS, Mckay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto *Sphagnum* moss peat. Water Res 2000;34(3):735-42.

- Ho YS, Mckay G. Correlative biosorption equilibria model for a binary batch system.

Chem Eng Sci 2000;55:817-25.

- Ho YS, Mckay G. Application of kinetic models to the sorption of copper(II) onto peat. Adsorp Sci Technol 2002;20(8):797-815.

- Ho YS, McKay G, Wase DAJ, Forster CF. Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. Adsop Sci Technol 2000;18(7):639-50.

- Ho YS, Ng JCY, Mckay G. Removal of lead(II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. Sep Sci Technol 2001;36(2):241-61.

- Ho YS, Wase DAJ and Forster CF. Batch nickel removal from aqueous solution by *sphagnum* moss peat. Water Res 1995;29(5):1327-32.

- Ho YS, Wase DAJ, Forster CF. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by *Sphagnum* moss peat. Environ Technol 1996;17:71-7.

- Hogstrand C, Reid SD, Wood CM. Ca^{2+} versus Zn^{2+} transport in the gills of freshwater rainbow trout and the cost of adaptation to waterborne Zn^{2+}. J Exp Biol 1995;198:337-48.

- Hogstrand C, Verbost PM, Bonga SEW, Wood CM. Mechanisms of zinc uptake in gills of freshwater rainbow trout: interplay with Ca transport. Am J Physiol 1995b;270:R1141-7.

- Holan ZR, Volesky B, Prasetyo I. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. Biotech Bioeng 1993;41(8):819-25.

- Holan ZR, Volesky B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. Biotech Bioeng 1994;43:1001-9.

- Holan ZR, Volesky B. Accumulation of Cd(II), Pb(II) and Ni(II) by fungal and wood biosorbents. Appl Biochem Biotechnol 1995;53(2):133-46.

- Holzbecher E. Testing ecological models: rhe meaning of validation – Remarks. Ecol Modell 1997;102:375-7.

- Hooda PS, Alloway B. Transfer of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from sewage sludge-treated

soils into the edible parts of wheat, carrots and spinach. *In* 3rd International Conference. Contaminated soils: Biogeochemistry of Trace Elements, Prost R (eds), INRA. 087.PDF (ISBN: 2-7380-0775-9), 15-19 May, 1995.

- Horikoshi T, Nakajima A, Sakaguchi T. Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems, XIX: Accumulation of uranium by microrganisms. Eur J Appl Microbiol Biotechnol 1981;12:90-6.

- Hsien TY and Rorrer GL. Effects of acylation and crosslinking on the material properties and cadmium ion adsorption capacity of porous chitosan beads. Sep Sci Technol 1995;30(12):2455-75.

- Hu S, Tang CH, Wu M. Cadmium accumulation by several seaweeds. Sci Total Environ 1996;187:65-71.

- Huang C, Huang CP, Morehart AL. The removal of Cu(II) from dilute aqueous solutions by *Saccharomyces cerevisiae*. Water Res 1990;24:433-9.

- Huang C and Huang CP. Application of *Aspergillus oryzae* and *Rhizopus oryzae* for Cu(II) removal. Water Res 1996;30(9):1985-90.

- Huang CP, Bowers AR. The use of activated carbon for chromium(VI) removal. Prog Water Technol 1978;10:45-64.

- Huang CP, Ostovic FB. Removal of cadmium by activated carbon adsorption. J Environ Eng 1978;104:863-78.

- Huang CP, Westman D, Quirk K, Huang JP. The removal of cadmium(II) from dilute aqueous solutions by fungal adsorbent. Water Sci Technol 1988;20:369-76.

- Hudson RJM. Which aqueous species control the rates of trace metal uptake by aquatic biota? Observations and predictions of non-equilibrium effects. Sci Total Environ 1998;219:95-115.

- IARC. Lead and lead compounds. Lead and inorganic lead compounds (Group 2b).

Organolead compounds (Group3). IARC monographs Vol 23, Suppl 7. International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1987.

- IARC. Cadmium and calcium compounds (Group 1). IARC monographs Vol 58. International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1993.

- Ireland MP. Heavy metal sources-uptake and distribution in terrestrial macroinvertebrates. *In* Biological Monitoring of Exposure to Chemicals: Metals, Dillon HK and Ho MH (eds), John Wiley & Sons, 1991;263-76.

- Ismail A, Jusoh NR, Ghani IA. Trace metal concentrations in marine prawns of the Malaysian Coast. Mar Pollut Bull 1995;31:108-10.

- Jackson LJ. Paradigms of metal accumulation in rooted aquatic vascular plants. Sci Total Environ 1998;219:223-31.

- Jackson LJ, Rasmussen JB, Peters RH, Kalff J. Empirical relationships between the element composition of aquatic macrophytes and their underlying sediments. Biogeochemistry 1991;12:71-86.

- Jackson LJ, Kalff J, Rasmussen JB. Sediment pH and redox potential affect the bioavailability of Al, Cu, Fe, Mn and Zn to rooted aquatic macrophytes. Can J Fish Aquat Sci 1993;50:143-8.

- Jackson LJ, Rowan DJ, Cornett RJ, Kalff J. Myriophyllum spicatum pumps essential and nonessential trace elements from sediments to epiphytes. Can J Fish Aquat Sci 1994;51:1769-73.

- Jang LK, Lopez SL, Eastmen SL, Pryfogle P. Recovery of copper and cobalt by biopolymer gels. Biotechnol Bioeng 1991;37:266-73.

- Janssen CR, DeSchamphelaere K, Heijerick D, Muyssen B, Lock K, Bossuyt B, Vangheluwe M, VanSprang P. Uncertainties in the environment risk assessment of metals. Human Ecolog Risk Assessm 2000;6:1003-18.

- Jansson-charrier M, Guibal E, Roussay J, Delanghe B, Le Cloirec P. Vanadium(IV) sorption by chitosan: kinetics and equilibrium. Water Res 1996;30:465-75.

- Järup L, Berglund M, Elinder CG, Nordberg G & Vahter M. Health effects of cadmium exposure – a review of the literature and a risk estimate. Scand J Work Environ Health 1998;24(supl 1):52p.

- Jenkins DN. Flow of toxic metals in environment. *In* International Conference on Environmental Sensing and Assessment, Vol1, 1976;1-5.

- Jenssen PD, Mahlum T, Krogstad T. Potential use of constructed wetlands for wastewater treatment in northern environments. Water Sci Technol 1993;28:149-57.

- Jilek R, Prochazka H, Katzer J, Nemec P. Properties and development of cultivated biosorbent. Rudy 1975;23:282-6.

- Johansson L. Detection of metal contamination along a small river through transplantation of the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*. Aqua Fennica 1995;25:49-55.

- Jones MB, Booth CE, Shanahan E. The use of radish as a bioindicator in an international programme for evaluating the effects of air pollution on agricultural crops. *In* Bioindicators and Environmental Management, Jeffrey DW and B. Madden B (eds), Academic Press Limited, London, 1991;225-34.

- Juang R, Chen M. Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins. Ind Engng Chem Res 1997;36:813-20.

- Kadirvelu K, Palanivel M, Kalpana R, Rajeswari S. Activated carbon from agricultural product, for the treatment of dyeing industry wastewater. Biores Technol 2000;74:263-5.

- Kadirvelu K, Thamaraiselvi K, Namasivayam C. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. Biores Technol 2001;76:63-5.

- Kaewsarn P. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of

marine algae *Padina* sp. Chemosphere 2002;47:1081-5.

- Kahle J, Zauke GP. Bioaccumulation of trace metals in the calanoid copepod *Metridia gerlachei* from the Weddell Sea (Antarctica). Sci Total Environ 2002a;295:1-16.

- Kahle J, Zauke GP. Bioaccumulation of trace metals in the copepod *Calanoides acutus* from the Weddell Sea (Antarctica): comparison of two-compartment and hyperbolic toxicokinetic models. Aquat Toxicol 2002b;59:115-35.

- Kahle J, Zauke GP. Bioaccumulation of trace metals in the Antarctic amphipod *Orchomene plebs*: evaluation of toxicokinetic models. Mar Environ Res 2003a;55:359-84.

- Kahle J, Zauke GP. Trace metals in the Antarctic copepods from the Weddell Sea (Antarctica). Chemosphere 2003b;51:409-17.

- Kallio P, Valanne N. On the effect of continuous light on photosynthesis in mosses. *In* Fennoscandian Tundra Ecosystems, Part 1. Analysis and Synthesis, Wielgolaski FE (eds), Ecol Stud 1975;16:149-62.

- Kambe-Honjoh H, Sugawara A, Yoda K, Kitamoto K, Yamasaki M. Isolation and xharacterization of nickel-accumulating yeasts. Appl Microbiol Biotechnol 1997;48:373-8.

- Kandah M. Zinc adsorption from aqueous solutions using disposal sheep manure waste (SMW). Chem Eng J 2001;84:543-9.

- Kapoor A, Viraraghavan T. Fungal biosorption – an alternative treatment option of heavy metal bearing wastewater: a review. Biores Technol 1995;53:196-205.

- Kapoor A, Viraraghavan T. Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*. Biores Technol 1995;61:221-7.

- Kapoor A, Viraraghavan T. Treatment of metal industrial wastewater by fly ash and cement fixation. J Environ Eng ASCE 1996;122(3):243.

- Kapoor A, Viraraghavan T. Biosorption of heavy metals on *Aspergillus niger*. Effect of pre-treatment. Biores Technol 1998a;63(2):109-13.

- Kapoor A, Viraraghavan T. Removal of heavy metals from aqueous solutions using immobilized fungal biomass in continuous mode. Water Res 1998b;32(6):1968-77.

- Kapoor A, Viraraghavan T, Cullimore DR. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. Biores Technol 1999;70:95-104.

- Karbe L, Antonacopoulos N, Schnier C. The influence of water quality on the accumulation of heavy metals in aquatic organisms. Verh Int Ver Limnol 1975;19:2094-101.

- Karbe L, Schnier C, Siewers HO. Trace elements in mussels (*Mytilus edulis*) from coastal areas of the North Sea and the Baltic: multielement analyses using instrumental neutron activation analysis. J Radioanal Chem 1977;37:927-43.

- Katsoyiannis IA, Zouboulis AI. Removal or arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. Water Res 2002;36:5141-55.

- Keefer RF, Singh RN, Horvath DJ. Chemical composition of vegetables grown on an agricultural soil amended with sewage sludge. J Environ Qual 1986;15:146.

- Kefala MI, Zouboulis AI, Matis KA. Biosorption of cadmium ions by actinomycetes and separation by flotation. Environ Pollut 1999;104:283-93.

- Kelly MG, Girton C, Whitton BA. Use of moss-bags for monitoring heavy metals in rivers. Water Res 1987;21(11):1429-35.

- Kennish MJ. Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1992.

- Kertman SV, Kertman GM, Chibrikova ZS. Peat as a heavy-metal sorbent. J Appl Chem USSR 1993;66(2):465-6.

- Keskinkan O, Goksu MZL, Yuceer A, Basibuyuk M, Forster CF. Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). Process Biochem 2003;39:179-83.

- Keskinkan O, Goksu MZL, Basibuyuk M, Forster CF. Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*). Biores Technol 2004;92:197-200.

- Khalil MI and Abdel-Halim MG. Preparation of anionic starch containing carboxyl groups and its utilization as chelating agent. Starch-Starke 2001;53(1):35-41.

- Kim DS. The removal by crab shell of mixed heavy metal ions in aqueous solution. Biores Technol 2003;87:355-7.

- Kim JI, Zoltek J. Chromium removal with activated carbon. Progr in Water Technol 1977;9:143-55.

- Kinniburgh DG. General purpose adsorption isotherms. Environ Sci Technol 1986;20:895-904.

- Kirchhoff M, Rudolph H, Struck C, Deising H. Heavy-metal analysis of *Sphagnum*. J Hattori Bot Lab 1988;221-6.

- Kirchmann R, Lambinon J. Bioindicateurs végétaux de la contamination d'un cours d'eau par des effluents d'une centrale nucléaire à eau pressurisée. Évaluation des rejets de la centrale de la SENA (Chooz, Ardennes françaises) au moyen des végétaux aquatiques et ripicoles de la Meuse. Bull Soc Roy Bot Belg 1973;106:187-201.

- Kjellstrom T, Lind BM, Linman L, Elinder CG. Variation of cadmium concentration in Swedish wheat and barley. Archives of Environ Health 1975;30:321-8.

- Knauer GA. Immediate industrial effects on sediment mercury concentrations in a clean coastal environment. Marine Pollut Bull 1976;7:112-5.

- Knight AH, Crooke WM, Inkson RHE. Cation exchange capacities of tissues of higher

and lower plants and their related uronic acid contents. Nature 1961;192:142-3.

- Knocke WR, Hemphill LH. Mercury sorption by waste rubber. Water Res 1981;15:275-82.

- Knoppler HO, Graunke W, Mucke W, Schulze H, Gedek W. Lead, cadmium and mercury levels in meat and organ samples from sheep and lambs. Fleischwirtschaft 1979;59:241-4.

- Kobya M. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. Biores Technol 2004;91:317-21.

- Koenig BG, Metcalfe CD. The distribution of PCB congeners in bivalves, *Elliptio complanata*, introduced in the Ontonabee River Peterborough, Ontario. Chemosphere 1990;21:1441-9.

- Könemann H, van Leeuwen K. Toxicokinetics in fish: accumulation and elimination of six chlorobenzenes by guppies. Chemosphere 1980;9:3-19.

- Kovacs M. The element accumulation in submerged aquatic plant species in Lake Balaton. Acta Bot Hung 1978;24:273-83.

- Kovacs M, Nyary I, Toth L. The microelement content of some submerged and floating aquatic plants. Acta Bot Hung 1984;30:173-85.

- Kozhova OM, Beim AM. Ecological Monitoring of Lake Baikal. Ecology Publish, Moscow, 1993;352 pp.

- Kraak MHS, Scholten MCT, Peeters WHM, de Kock WC. Biomonitoring of heavy metals in the western European rivers Rhine and Meuse using the freshwater mussel *Dreissena polymorpha*. Environ Pollut 1991;74:101-14.

- Kratochvil D, Volesky B. Advances in biosorption of heavy metals. Trends in Biotechnol 1998;16:291-300.

- Krauter P, Martinelli R, Williams K, Martins S. Removal of Cr(VI) from ground water

Saccharomyces cerevisiae. Biodegradation 1996;7:277-86.

- Krishnan KA, Anirudhan TS. Uptake of heavy metals in batch systems by sulfurizrd steam activated carbon prepared from sugarcane bagasse pith. Ind Eng Chem Res 2002;41(20):5085-93.

- Krishnan KA, Anirudhan TS. Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by steam activated sulphurized carbon prepared from sugarcane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. Water SA 2003;29(2):147-56.

- Kuyucak N, Volesky B. Biosorbent for recovery of metals from industrial solutions. Biotechnol Lett 1988;10:137-42.

- Kuyucak N, Volesky B. The mechanism of cobalt biosorption. Biotechnol Bioeng 1989;33:823-31.

- Kuyucak N, Volesky B. Accumulation of cobalt by marine alga. Biotechnol Bioeng 1989a;33:809-14.

- Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Handlingar Band 1898;24(4):1-39.

- Lambinon J, Descy JP, Empain A, Kirchmann R, Bonnyns-Van Gelder E. La surveillance des sites d'implantation des centrales nucléaires. Effets des rejets d'effluents sur l'écosystéme mosan: acquis et perspectives. Annales de l'Association Belge de Radioprotection 1976;2(3):201-16.

- Larsen HP, Shou JKP, and Ross LW. Chemical treatment of metal-bearing mine drainage. J Water Poll Control Fed 1973;45:1682-95.

- Laszlo JA, Dintzis FR. Crop residues as ion exchange materials. Treatment of soybean hull and sugarbeet fiber with epicholorihydrin to improve cation exchange capacity and physical stability. J Appl Polym 1994;52:531-8.

- Lau Seng, Tan ACY, and Su'ut S. Bioaccumulation of heavy metals in Mollusca from

Sungai Sarawak. Malaysian Chemical Congress 1996, 1-11.

- Lauenstein GG, Robertson A, O'Connor TP. Comparison of trace metal data in mussels and oysters from a Mussel Watch programme of the 1970s with those from a 1980s programme. Mar Pollut Bull 1990;21:440-7.

- Laws EA. Aquatic Pollution: An introductory text. 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1993.

- LDAI. Lead Development Association International, London, 2001. http://www.ldaint.org/default.htm.

- Leborans GF and Novillo A. Toxicity and bioaccumulation of cadmium *Olisthodiscus luteus* (Raphidophyceae). Water Res 1996;30:57-62.

- Lee CK, Low KS. Removal of copper from solution using moss. Environmental Technology Letters 1989;10:395-404.

- Lee CL, Wang TC, Lin CK, Mok HK. Heavy metals removal by a promising locally available aquatic plant, *Najas graminea* del., in Taiwan. Water Sci Technol 1999;39(10-11):177-81.

- Lee DC, Park CJ, Yang IE, Jeong YH. Screening of hexavalent chromium biosorbent from marine algae. Appl Microbiol Biotechnol 2000;54:445-8.

- Lee E, Strangio W and Lim B. Waste Treatment for Silicon Valley Computer and Electronic Supporting Industries. *In* Proc of the 41st Industrial Waste Conference, John H Bell (eds), Lewis Publishers Inc, Chelsea, MI, Purdue University, West Lafayette, IN 1986;652-58.

- Lee HS, Volesky B. Interaction of light metals and protons with seaweed biosorbent. Water Res 1997;31:3082-8.

- Lee HS, Jung CH, Chung H, Lee MY, Yang J. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues. Process Biochem 1998;33(2):205-11.

- Léglize L, Crochard C. Vérification expérimentale du choix de *Dreissena polymorpha Pallas* (lamellibranche) comme bioindicateur de contamination métallique. Nat Can (Rev Ecol Syst) 1987;114:315-23.

- Leland HV, Luoma SM, Fielden JM. Bioaccumulation and toxicity of heavy metals and related trace elements. J Water Pollut Federation 1979;51:1552-616.

- Leppert D. Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: alternatives for treating contaminated soil and water. Mining Eng 1990;42(6):604-8.

- Leusch A, Holan ZR, Volesky B. Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae. J Chem Technol Biotechnol 1995;62:279-88.

- Liu HL, Chen BY, Lan YW, Cheng YC. Biosorption of Zn(II) and Cd(II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*. Chem Eng J 2004;97:195-201.

- Loaec M, Olier R and Guezeniec J. Uptake of lead, cadmium, and zinc by a novel bacterial exopolysaccharide. Water Research 1997;31(5):1171-9.

- Lopez J, Carballeira A. Interspecific differences in metal bioaccumulation and plant water concentration ratios in aquatic bryophytes. Hydrobiol 1993;263:95-107.

- Loren H. Binding forms of toxic heavy metal, mechanisms of entrance of heavy metals into food chain and possible measures to reduce levels in foodstuff. Exotoxical Environ Safety 1979;3:47-58.

- Low MJD. Kinetics of chemisorption of gases on solids. Chem Rev 1960;60:267-312.

- Low KS, Lee CK. Sorption characteristics of lead and copper by the moss, *Calymperes delessertii*, Besch. Pertanika 1987;10:321-6.

- Low KS, Lee CK. Cadmium uptake by the moss, *Calymperes delessertii*, Besch. Biores Technol 1991;38:1-6.

- Low KS, Lee CK, Ng AY. Column study on the sorption of Cr(VI) using quaternized rice hulls. Biores Technol 1999;68:205-8.

- Low KS, Lee CK, Liew SC. Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. Proc Biochem 2000;36:59-64.

- Lozier JC, Jones G, Bellamy W. Integrated membrane treatment in Alaska. J Am Water Works Assoc 1997;89(10):50-64.

- Lucu C, Obersnel V. Cadmium influx across isolated Carcinus gill epithelium: interaction of lanthanum and Ca with cadmium influxes. J Comp Physiol 1996;166:184-9.

- Luef E, Prey T, Kubicek CP. Biosorption of zinc by fungal mycelial waste. Appl Microbiol Biotechnol 1991;34:688-92.

- Lunnon RM, Reynolds JD. Distribution of the otter Lutra lutra in Ireland, and its value as an indicator of habitat quality. *In* Bioindicators and Environmental Management, Jeffrey DW and Madden B (eds), Academic Press Limited, London, 1991;435-43.

- Maclean RO, Jones AK. Studies of tolerance to heavy metals in the flora of the rivers Ystwyth and Clarach in Wales. Freshwater Biol 1975;5:431-44.

- Maine MA, Panigatti MC, Pizarro MJ. Role of macrophytes in phosphorus removal in Parana medio wetlands. Pol Arch Hydrobiol 1998;45(1):23-34.

- Maine MA, Suñé NL, Panigatti MC, Pizarro MJ. Relationships between water chemistry and macrophyte chemistry in lotic and lentic environments. Pol Arch Hydrobiol 1999;145(2):129-45.

- Maine MA, Duarte MV, Suñé NL. Cadmium uptake by floating macrophytes. Water Res 2001;35(11):2629-34.

- Mallevialle J, Odendall PE, Wiesner MR. Water treatment membrane processes. New York: McGraw-Hill, 1996.

- Mameri N, Boudries N, Addour L, Belhocine D, Lounici H, Grib H, Pauss A. Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving *Streptomyces rimosus* biomass. Water Res 1999;33(6):1347-54.

- Manahan S. Environmental Chemistry, Lewis Publishers, Florida, 1994.

- Mance G. Pollution Threat of Heavy Metals in Aquatic Environments. Elsevier Applied Science, London, 1990.

- Marinussen MPJC, Vanderzee SEATM, Dehaan FAM. Cu accumulation in Lumbricus rubellus under laboratory conditions compared with accumulation under field conditions. Ecotoxicol Environ Safety 1997;36:17-26.

- Markert B. Plants as Biomonitors. *In* Indicators for Heavy Metals in Terrestrial Environment, VCH, Weinheim, 1993.

- Markert B, Herpin U, Siewers U, Berlekamp J, Lieth H. The German heavy metal survey by means of mosses. Sci Total Environ 1996a;182:159-68.

- Markert B, Herpin U, Berlekamp J, Oehlmann J, Grodzinska K, Makovska B, Suchara I, Siewers U, Weckert V, Lieth H. A comparison of heavy metal deposition in selected Eastern European countries using the moss monitoring method with special emphasis on the Black Triangle. Sci Total Environ 1996b;193:85-100.

- Marshall WE, Champagne ET, Evans WJ. Use of rice milling by-products to remove metal ions from aqueous solution. J Environ Sci Health Part A 1993;30:1992-7.

- Marshall WE, Champagne ET. Agricultural byproducts as adsorbents for metal ions in laboratory prepared solutions and in manufacturing wastewater. J Environ Sci Health 1995;A30(2):241-61.

- Marshall WE, Johns MM. Agricultural by products as metal adsorbents: sorption properties and resistance to mechanical abrasion. J Chem Tech Biotechnol 1996;66:1192-8.

- Martin MH, Coughtrey PJ. Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution. Applied Science Publishers, London, 1982.

- Martinez J, Soto Y, Vives-Rego J, and Bianchi M. Natural bacterial communities as indicators of pollutants in aquatic environments. *In* Bioindicators and Environmental Management, Jeffrey DW and Madden B (eds), Academic Press Limited, London, 1991;273-8.

- Martins RJ, Campos F e Boaventura RR. Bioindicadores da contaminação de águas superficiais por metais pesados e a saúde pública. *In* Proceedings do 2º Congresso Iberoamericano de Química y Física Ambiental, Varadero, Cuba, 2001.

- Martins RJE, Boaventura RAR. Uptake and release of zinc by aquatic bryophytes (*Fontinalis antipyretica* L. ex. Hedw.). Water Res 2002;36(20):5005-12.

- Martins RJE, Campos MF, Boaventura RAR. Musgos aquáticos como bioindicadores da contaminação por metais pesados: aplicação à bacia hidrográfica do Rio Ave. Água & Ambiente-Ciência 2002;6:1-4.

- Masri MS, Reuter FW, Friedman M. Binding of metal cations by natural substances. J Appl Polymer Sci 1974;18:675-81.

- Matagi SV, Swai D and Mugabe R. A review of heavy metal removal mechanisms in wetlands. Afr J Trop Hydrobiol Fish 1998;8:23-35.

- Matheickal JT, Iyengar L, Venkobachar C. Sorption and desorption of Cu(II) by *Ganoderma lucidum*. Water Res J Canada 1991;26:187-200.

- Matheickal JT, Yu Q. Biosorption of lead from aqueous solutions by marine algae *Ecklonia radiata*. Water Sci Technol 1996;34:1-7.

- Matheickal JT, Yu Q. Biosorption of heavy metals from waste water using Australian biomass. Dev Chem Mineral Proc 1997;5:5-20.

- Matheickal JT, Yu Q. Biosorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions by

pre-treated biomas of Australian marine algae. Biores Technol 1999;69:223-9.

- Matheickal JT, Yu Q, Woodburn GM. Biosorption of cadmium(II) from aqueous solution by pretreated biomass of marine algae *Durvillaea potatorum*. Water Res 1999;33(2):335-42.

- Mattuschka B, Straube G. Biosorption of metals by a waste biomass. J Chem Technol Biotechnol 1993;58:57-63.

- McCahon CP, Pascoe D. Use of *Gammarus pulex* (L.) in safety evaluation tests: culture and selection of a sensitive life stage. Ecotoxic Environ Saf 1988;15:245-52.

- McDonald CW and Bajwa RS. Removal of toxic metal ions from metal-finishing wastewater by solvent extraction. Sep Science 1977;12:435-45.

- McEntee JD, Minney SF, Quirk AV. Adsorption of cadmium by a cadmium-resistant organism isolated from sewage sludge. Prog Biohydrometall 1983.

- McKay G, Porter JF. Equilibrium parameters for the adsorption copper, cadmium and zinc ions onto peat. J Chem Technol Biotechnol 1997;69:309-20.

- McKey G, Otterburn MS, Sweeney AG. The removal of colour from effluent using various adsorbents. III Silica rate process. Water Res 1980;31(9):109-17.

- McLean RO, Jones AK. Studies of tolerance to heavy metals in the flora of the rivers Ystwyth and Clarach, Wales. Freshwater Biol 1975;5:431-44.

- McLelland JK, Rock CA. Pretreating landfill leachate with peat to remove metals. Water, Air Soil Poll 1988;37:203-15.

- Melo JS, D'Souza SF. Removal of chromium by mucilaginous seeds of *Ocimum basilicum*. Biores Technol 2004;92:151-5.

- Mendez JRR, Streat M. Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH. Water Res 2002;36:1244-52.

- Mench M, Tancogne J, Gomez A, Juste C. Cadmium bioavailability to *Nicotiana tabacum* L., *Nicotiana rustica* L., and *Zea mays* L. grown in soil amended or not amended with cadmium nitrate. Biol Fertil Soils 1989;8:48.

- Mersch J, Jeanjean A, Spor H, Pihan JC. The freshwater mussel Dreissena polymorpha as a bioindicator for trace metals, organochlorines and radionuclides. *In* The Zebra mussel *Dreissena polymorpha*, Neumann P and Jenner HA (eds), Gustav Fischer Verlag Stuttgart, 1992;227-44.

- Mersch J, Johansson L. Transplanted aquatic mosses and freshwater mussels to investigate the trace metal contamination in the rivers Meur the and Plaine, France. Environ Technol 1993;14:1027-36.

- Mersch J, Pihan JC. Simultaneous assessment of environmental impact on condition and trace metal availability in zebra mussels *Dreissena polymorpha* transplanted into the Wiltz River, Luxembourg. Comparision with the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*. Arch Environ Contam Toxicol 1993;25:353-64.

- Mersch J, Morhain E, Mouvet C. Laboratory accumulation and depuration of copper and cadmium in the freshwater mussel *Dreissena polymorpha* and the aquatic moss *Rhynchostegium riparioides*. Chemosphere 1993;27(8):1475-85.

- Mersch J, Kass M. La mousse aquatique *Fontinalis antipyretica* comme traceur da la contamination radioactive de la Moselle en aval da la Centrale nucléaire de Cattenom. Bull Soc Nat Luxemb 1994;95:109-17.

- Meunier N, Laroulandie J, Blais JF, Tyagi RD. Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions. Biores Technol 2003;90:255-63.

- Mezey EJ. Characterization of Priority Pollutants from a Secondary Lead and Battery Manufacturing Facility. USEPA 600/2-79-039, 1979.

- Michelson LD, Gideon PG, Pace EG, Kutal LH. Removal of soluble mercury from wastewater by complexing techniques. Bull No 74. US Dept Industry, Office of Water

Research and Technology, 1975.

- Mikac N, Kwokal Ž, Martinčić D, Branica M. Uptake of mercury species by transplanted mussels *Mytilus galloprovincialis* under estuarine conditions (Krka river estuary). Sci Total Environ 1996;184:173-82.

- Miller GE, Wile I, Hitchin GG. Patterns of accumulation of selected metals in members of the soft-water flora of central Ontario lakes. Aquat Bot 1983;15:53-64.

- Mohamed ZA. Removal of cadmium an manganese by a non-toxic strain of the freshwater cyanobacterium *Gloeothece magna*. Water Res 2001;35(18):4405-9.

- Mohan D, Chander S. Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons. Colloids Surf A 2001;177:183-96.

- Mohan D, Gupta VK, Srivastava SK, Chander S. Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste material. Colloids Surf A 2001a;177:169-81.

- Mohan D, Singh KP. Single and multi component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse – an agricultural waste. Water Res 2002;36:2304-18.

- Moore JW and Ramamoorthy S. Heavy Metals in Natural Waters. Springer-Verlag, New York, 1984.

- Mortimer DC. Freshwater aquatic macrophytes as heavy metal monitor – the Ottawa River experience. Environ Monitor Assess 1985;51:311-23.

- Mouvet C. Pollution de l'Amblève par des métaux lourds, en particulier de chrome: dosage dans les eaux et les bryophytes aquatiques. Trib Cebedeau 1980;445(33):527-38.

- Mouvet C. Accumulation of chromium and copper by the aquatic moss Fontinalis antipyretica L ex Hedw transplanted in a metal-contaminated river. Environ Technol Lett 1984;5:541-8.

- Mouvet C. The use of aquatic bryophytes to monitor heavy metal pollution of freshwaters as illustrated by case studies. Verh Int Ver Limnol 1985;22:2420-5.

- Mouvet C, Pattee E, Cordebar P. Utilisation des mousses aquatiques pour l'identification et la localisation précise de sources de pollution métallique multiforme. Acta Ecol Appl 1986;7:77-91.

- Mouvet C. Métaux lourds et mousses aquatiques – Synthèse méthodologique, Laboratoire d'Ecologie, Université de Metz, 1986a;87 pp.

- Mouvet C. Utilisation des mousses aquatiques pour la surveillance de la pollution des milieux aquatiques par les métaux lourds et les micropolluants organiques. Laboratoire d'ecologie, Université de Metz, 1989;149 pp.

- Mouvet C, Morhain E, Sutter C, Conturieux N. Aquatic mosses for the detection and follow-up of accidental discharges in surface waters. Water Air Soil Pollution 1993;66:333-48.

- Munshower FF. Cadmium accumulation in plants and animals of polluted and non-polluted grasslands. J Environ Quality 1977;6:411-3

- Muraleedharan TR, Iyengar L, Venkobachar C. Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery. Current Science 1991;61(6):379-85.

- Muraleedharan TR, Iyengar L, Venkobachar C. Screening of tropical Word-rotting mushrooms for copper biosorption. Appl Environ Microbiol 1995;61:3507-8.

- Muter O, Millers D, Grigorjeva L, Ventinya E, Rapoport A. Cr(VI) sorption by intact and dehydrated *Candida utilis* cells: differences in mechanisms. Process Biochem 2002;37:505-11.

- Muter O, Lubinya I, Millers D, Grigorjeva L, Ventinya E, Rapoport A. Cr(VI) sorption by intact and dehydrated *Candida utilis* cells in the presence of other metals. Process Biochem 2002;38:123-31.

- Muthukumran K, Balasubramanian N, Ramakrushna TV. Removal and recovery of chromium from plating waste using chemically activated carbon. Metal Finishing 1995;November.

- Mutlu M, Sağ Y, Kutsal T. The adsorption of copper(II) by Z ramigera immobilized on Ca-alginate in packed bed columns: a dynamic approach by stimulus-response technique and evaluation of adsorption data by moment analysis. Chem Eng 1997;65:81-6.

- Nakajima A, Sakaguchi T. Selective accumulation of heavy metals by microorganisms. Appl Microbiol Biotechnol 1986;24:59-64.

- Namasivayam C, Periasamy K. Bicarbonate-treated peanut hull carbon for mercury(II) removal from aqueous solution. Water Res 1993;27(11):1663-8.

- Namasivayam C, Kadirvelu K. Uptake of mercury(II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith. Carbon 1999;37:79-84.

- Namasivayam C, Kavita D. Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. Dyes and Pigment 2002;54:47-58.

- Naseem R, Tahir SS. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. Wat Res 2001;35(16):3982-6.

- Nawaz S, Kirk K. Temperature effects on bioconcentration of DDE by *Daphnia*. Freshwater Biol 1996;35(1):173-8.

- Neely WB. Estimating rate constants for the uptake and clearance of chemicals by fish. Environ Sci Technol 1979;13:1506-10.

- Nelson SM. Monitoring of heavy metal concentrations in the Arkansas River using transplanted aquatic bryophytes. Ecological Research's Home Page, Technical Memorandum 1996;8220.

- Nelson SM, Campbell SG. Integrated assessment of metals contamination in a lotic

system using water chemistry, transplanted bryophytes, and macroinvertebrates. J Freshwater Ecol 1995;10(4):409-20.

- Nemcsok J, Albers C, Benedeczky J, Gotz KH, Schricker K, Kufcsak O, Juhasz M. Effect of ecological factors on the toxicity of $CuS0_4$ in fish. *In* Bioindicators and Environmental Management, Jeffrey DW and Madden B (eds), Academic Press Limited, London, 1991;365-77.

- Nieboer E, McBryde WAE. Free-energy relationship in coordination chemistry. III. A comprehensive index to complex stability. Can J Chem 1973;51:2512-24.

- Nieboer E, Lavoie P, Sasseville RLP, Puckett KJ, Richardson DHS. Cation-exchange equilibrium and mass balance in the lichen *Umbilicaria muhlenbergii*. Can J Bot 1976;54:720-3.

- Nieboer E, Richardson DHS. The replacement of the nondescript term 'Heavy Metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions. Environ Pollut 1980;1(B):3-26.

- Nieboer E, Richardson DHS. Lichens as monitors of atmospheric deposition. *In* Atmospheric pollution in natural waters, Eisenreich SJ (eds), Ann Arbor Sci, Ann Arbor, MI 1981.

- Nightingale Jr ER. Phenomenological theory of ion solvation effective radii of hydrated ions. J Phys Chem 1959;63:1381-7.

- Nikolaus FE, Nestle I, Kimmich R. NMR imaging of heavy metal adsorption in alginate, immobilized cells, and kombu algal biosorbents. Biotechnol Bioeng 1996;51:538-43.

- Nimmo DR, Wilson PD, Blackman RR, Wilson AJ Jr. Polychlorinated biphenyl absorbed from sediments by fiddler crabs and pink shrimp. Nature 1971;231:50-2.

- Niu H, Xu XS, Wang JH. Removal of lead from aqueous solutions by *penicillium* biomass. Biotechnol Bioeng 1993;42:785-7.

- Norberg AB, Persson H. Accumulation of heavy metal ions by *Zooglodea ramigera*. Biotechnol Bioeng 1984;26:239-46.

- Norton L, Baskaran K, McKenzie T. Biosorption of zinc from aqueous solutions using biosolids. Advances Environ Res 2004;8:629-35.

- Nourbakhsh M, Sag Y, Ozer D, Akzu Z, Kutsal T, Caglar A. A comparative study of various biosorbents for removal of Cr(VI) ions from industrial waste waters. Process Biochem 1994;29:1-5.

- NRC. Measuring lead exposure in infants, children and other sensitive populations. National Academy Press, Washington DC, USA, 1993.

- Nriagu JO. A History of Global Metal Pollution. Science 1996;272(5259):223.

- Nucho R, Baudin JP. ^{60}Co retention by a freshwater planktonic alga, *Scenedesmus obliquus*. Environ Pollut 1989;62:265-79.

- Nuhoglu Y, Malkoc E, Gurses A, Canpolat N. The removal of Cu(II) from aqueous solutions by *Ulothrix zonata*. Biores Technol 2002;85:331-3.

- Nuortila-Jokinen J, Kuparinen A, Nystrom M. Tailoring an economical membrane process for internal purification in the paper industry. Desalination 1998;119:11-9.

- OECD. Risk Reduction Monograph No.1: Lead. OECD/GD 67. OECD Environment Directorate, Paris, 1993.

- OECD. Risk Reduction Monograph No.5: Cadmium. OECD Environment Monograph Series No. 104. OECD Environment Directorate, Paris, 1994.

- Oertel N. Heavy-metal accumulation in *Cladophora glomerata* (L.) Kutz in the River Danube. Ambio 1991;20(6):264-8.

- O'Hara J. Cadmium uptake by fiddler crabs exposed to temperature and salinity stress. J Fisheries Res Board Canada 1973;30:846-8.

- Okieimen FE, Mays AO, Oriakhi CO. Binding of heavy metal ions with sulphur-containing chemically modified cellulosic materials. Int J Environ Anal Chem 1988;32:23-7.

- Okieimen FE, Okundaye JN. Removal of cadmium and copper ions from aqueous solutions with thiolated maize (*Zea mays*) cob meal. Biol Wastes 1989;30:225-30.

- Oleary C, Breen J. Seasonal variation of heavy metals in Mytilus edulis, Fucus vesiculosus and sediment from the Shannon Estuary. *In* Biology and Environment – Proceedings of the Royal Irish Academy, 1998;98B:153-69.

- Omar NB, Merroun ML, Renalver JMA, Munoz TG. Comparative heavy metal biosorption study of brewery yeast and *Myxococcus xanthus* biomas. Chemosphere 1997;35:2277-83.

- Onsøyen E, Skaugrud Ø. Metal recovery using chitosan. J Chem Technol Biotechnol 1990;49:395-404.

- Ophus E, Gullvag BM. Localization of lead within leaf cells of *Rhutidiadelphus squarrosus* (Hedw.) Warnst. by means of transmission electron microscopy and X-ray microanalysis. Cytobios 1974;10:45-58.

- Orhan Y, Büyükgüngör H. The removal of heavy metals by using agricultural wastes. Water Sci Technol 1993;28(2):247-55.

- Ouki SK, Neufeld RD. Use of activated carbon for the recovery of chromium from industrial wastewaters. J Chem Technol Biotechnol 1997;70:3-8.

- Ouki SK, Kavannagh M. Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites. Water Sci echnol 1999;39:115-22.

- Oviedo CMD, Márquez DS, Alonso JMQ. Toxic effects of metals on microbial activity in the activated sludge process. Chem Biochem Eng Q 2002;16(3):139-44.

- Özer A, Ekiz HL, Özer D, Kutsal T, Calgar A. A staged purification process to remove

heavy metal ions from wastewater using *Rhizopus arrhizus*. Process Biochem 1997;32:319-26.

- Özer D, Özer A, Dursan G. Investigation of zinc (II) adsorption on *Cladophora crispate* in a two-staged reactor. J Chem. Technol Biotechnol 2000;75:410-6.

- Özer A, Özer D, Özer A. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. Process Biochem 2004, in press.

- Ozimek T, van Donk E, Gulati R. Growth and nutrient uptake by two species of *Elodea* in experimental conditions and their role in nutrient accumulation in a macrophyte-dominated lake. Hydrobiol 1993;25:113-8.

- Padmavathy V, Vasudevan P, Dhingra SC. Biosorption of nickel(II) ions on Baker's yeast. Process Biochem 2003;38:1389-95.

- Páez-Osuna F, Perez-Gonzalez R, Izaguirre-Fierro G, Zarzueta-Padilla HM, Flores-Campana LM. Trace metal concentrations and their distribution in the lobster *Panulirus inflatus* (Bouvier, 1895) from the Mexican Pacific coast. Environ Pollut 1995;90:163-70.

- Pagnanelli F, Papini MP, Trifoni M, Toro L, Vegliò F. Biosorption of metal ions on *Arthrobacter* sp.: biomass characterization and biosorption modeling. Environ Sci technol 2000;34:2773-8.

- Pagnanelli F, Trifoni M, Beolchini F, Esposito A, Toro L, Vegliò F. Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems. Process Biochem 2001;37:115-24.

- Paknikar KM, Palnitkar US, Puranik PR. The minerals, metals and materials society. *In* Biohydrometallurgical Technologies, Torma AE, Apel ML, Brierely CL (eds), TMS publications, Wyoming, USA, vol II 1993;229-36.

- Panchanadikar VV, Das RP. Biorecovery of zinc from industrial effluent using native microflora. Intern J Environ Studies 1993;44:251-7.

- Panchanadikar VV, Das RP. Biosorption process for removing lead(II) ions from aqueous effluents using *Pseudomonas* sp. Intern J Environ Studies 1994;46:243-50.

- Panday KK, Prasad G, Singh VN. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption on fly ash-wollastonite. J Chem Technol Biotechnol 1984;A34:367-74.

- Pandey KK, Prasad G, Singh VN. Copper(II) removal from aqueous solutions by fly ash. Water Res 1985;19(7):869-73.

- Papastefanou C, Manolopoulou M, Sawidis T. Lichens and mosses: biological monitors of radioactive fallout from the Chernobyl reactor accident. J Environ Radioactivity 1989;9:199-207.

- Papp J. Chromium life cycle study. Information Circular 9411. US Bureau of Mines, 1994.

- Parker DL, Rai LC, Mallick N, Rai PK, Kumar HD. Effects of cellular metabolism and viability on metal ion accumulation by cultured biomass from a bloom of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. Appl Environ Microbiol 1998;64:1545-7.

- Pascucci PR. Simultaneous multi-element study of the binding of metals in solution by an algal biomass, *Chlorella vulgaris*. Analytical Letters 1993;26:445-55.

- Patterson JW. Industrial Wastewater Treatment Technology, Second Edition. Butterworths Publishers, Boston, MA, 1985.

- Peavy HS, Rowe DR, Tchobanoglous G. Environmental Engineering. McGraw-Hill International Editions, 1985.

- Pensel T. Cinétiques d'accumulation et de rélargage de métaux lourds chez des bryophytes aquatiques en milieu naturel. DEA de Toxicologie, Université de Metz 1984.

- Perez-Candela M, Martín-Martínez JM, Torregrosa-Maciá R. Chromium(VI) removal with activated carbons. Water Res 1995;29:2174-80.

- Periasamy K, Namasivayam C. Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by a low-cost adsorbent: adsorption rates and equilibrium studies. Ind Eng Chem Res 1994;33(2):317-20.

- Periasamy K, Srinivasan K, Murugan PK. Studies on chromium(VI) removal by activated groundnut husk carbon. Indian J Environ Health 1991;33:433-39.

- Perry RH, Green DW. Perry's Chemical Engineer's Handbook. Seventh Edition. Robert H Perry and Don W Green (eds), McGraw-Hill Professional, New York, 1997.

- Peters RW, Ku Y, Bhattacharya D. Evaluation of recent treatment techniques for removal of heavy metals from industrial wastewaters. AIChE. Symp Series 1985;243:81.

- Petersen JN, Davison BH, Scott CD, Blankinship SL. Size changes associated with metal adsorption onto modified bone gelatin beads. Biotechnol Bioeng 1991;38:923-8.

- Peterson PJ, Burton MAS. Studies on zinc localization in aquatic bryophytes. Bryologist 1979;82(4):594-8.

- Phillips DJH. The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments. A review. Environ Pollut 1977a;13:281-317.

- Phillips DJH. The common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of trace metals in Scandinavian waters-I: zinc and cadmium. Mar Biol 1977b;43:283-91.

- Phillips DJH. The common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of trace metals in Scandinavian waters-I: lead, iron and manganese. Mar Biol 1978;46:147-56.

- Phillips DJH. The rock oyster *Saccostrea glomerata* as an indicator of trace metals in Hong Kong. Mar Biol 1979;53:353-60.

- Philips DJH. The preliminary selection of an indicator organism. *In* Quantitative Aquatic Biological Indicators, Applied Science Publishers Ltd., London, 1980.

- Phillips DJH, Ho CT, Ng LH. Trace elements in the Pacific oyster in Hong Kong. Arch

Environ Contam Toxicol 1982;11:533-7.

- Phillips DJH, Rainbow PS. Barnacles and mussels as biomonitors of trace elements: a comparative study. Mar Ecol Prog Ser 1988;49:83-93.

- Phillips DJH, Rainbow PS. Biomonitoring of trace aquatic contaminants. Elsevier Science Publishers: New York, NY 1993.

- Pichtel J, Kuroiwa K and Sawyer HT. Distribution of Pb, Cd and Ba in soils and plants of two contaminated sites. Environ Pollut 2000;110:171-178.

- Pickering DC and Puia IL. Mechanism for the uptake of zinc by *Fontinalis antipyretica*. Physiol Plant 1969;22:653-61.

- Poldoski JE. Cadmium bioaccumulation assays. Their relationship to various ionic equilibria in Lake Superior water. Environ Sci Technol 1979;13:701-6.

- Pollitt JG. Atmospheric lead pollution: Some observations. Clean Air 1976;6:28-32.

- Poulsen E, Riisgård HU, Mϕhlenberg F. Accumulation of cadmium and bioenergetics in the mussel *Mytilus edulis*. Mar Biol 1982;68:25-9.

- Poulton MJ, Pascoe D. Disruption of precopula in *Gammarus pulex* (L.) – development of a behavioural bioassay for evaluating pollutant and parasite induced stress. Chemosphere 1990;20:403-15.

- Powell ML, White KN. Heavy metal accumulation by barnacles and its implications for their use as biological monitors. Marine Environ Res 1990;30:91-118.

- Pradas EG, Sánchez MV, Cruz FC, Viciana MS, Pérez MF. Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite. J Chem Technol Biotechnol 1994;59:289-95.

- Price PW, Rathcke BJ, Gentry DA. Lead in terrestrial arthropods: Evidence for biological concentration. Environ Entomology 1974;3:370-2.

- Puente X, Villares R, Carral E, Carballeira A. Nacreous shell of *Mytilus galloprovincialis* as a biomonitor of heavy metal pollution in Galiza (NW Spain). Sci Total Environ 1996;183:205-11.

- Puranik PR, Chabukswar NS, Paknikar KM. Cadmium biosorption by *Streptomyces pimprina* waste biomass. Appl Microbiol Biotechnol 1995;43:1118-21.

- Puranik PR, Paknikar KM. Biosorption of lead and zinc from solutions using *Streptoverticillium cinnamoneum* waste biomass. J Biotechnol 1997;55(2):113-24.

- Puranik PR, Paknikar KM. Biosorption of lead, cadmium and zinc by *Citrobacter* strain MCM B-181: characterization studies. Biotechnol Prog 1999;15:228-37.

- Puranik PR, Paknikar KM. Influence of co-cations on biosorption of lead and zinc – a comparative evaluation in binary and multimetal systems. Biores Technol 1999;70:269-76.

- Puustjarvi V. On the colloidal nature of peat-forming mosses. Archivum Societatis Zoologicae Botanicae Fennicae "Vanamo" 1955;9:257-72.

- Rai LC, Gaur JP, Kumar HD. Phycology of heavy-metal pollution. Biol Rev 1981;56:99-151.

- Rai UN, Chandra P. Accumulation of copper, lead, manganese and iron by field populations of *Hydrodictyon reticulatum* (Linn) Lagerheim. Sci Total Environ 1992;116:203-11.

- Rai UN, Sinha S, Tripathi RD, Chandra P. Wastewater treatability potential of some aquatic macrophytes: removal of heavy metals. Ecolo Enginee 1995a;5:5-12.

- Rai UN, Tripathi RD, Sinha S, Chandra P. Chromium and cadmium bioaccumulation and toxicity in *Hydrilla verticillata* (l.f.) royle and *Chara coralline wildenow*. J Environ Sci Health 1995;A30(3):537-51.

- Rai UN, Sinha S, Chandra P. Metal biomonitoring in water resources of eastern Ghats,

Koraput (Orissa), India by aquatic plants. Environ Monit Assess 1996;43:125-37.

- Rainbow PS. Accumulation of Zn, Cu, Cd by crabs and barnacles. Estuarine Coast Shelf Sci 1985;21:669-86.

- Rainbow PS. Heavy metals in barnacles. *In* Barnacle Biology, Crustacean Issues 5, Southward AJ and Balkema AA (eds), Rotterdam, 1987.

- Rainbow PS. The Talitrid amphipod Plaforchestia platensis as a potential biomonitor of copper and zinc in Hong Kong: laboratory and field studies. *In* The marine flora and fauna of Hong Kong and Southern China III, Proceedings of the Fourth Marine Biological Workshop: The marine flora and fauna of Hong Kong and Southern China, Hong Kong, 11-29 April 1989, Morton B (eds), Hong Kong University Press, 1992;599-609.

- Rainbow PS. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. Mar Pollut Bull 1995a;31:183-92.

- Rainbow PS. Physiology, physicochemistry and metal uptake - A crustacean perspective. Marine Pollut Bull 1995b;31:55-9.

- Rainbow PS. Ecophysiology of trace metal uptake in crustaceans. Estuarine Coastal Shelf Sci 1997;44:169-75.

- Rainbow PS, Huang ZG, Yan SK, Smith BD. Barnacles as biomonitors of trace metals in the coastal waters near Xiamen, China. Asian Mar Biol 1993;10:109-21.

- Rainbow PS, Phillips DJH. Cosmopolitan biomonitors of trace metals. Mar Pollut Bull 1993;26:593-601.

- Rainbow PS, Phillips DJH, Depledge MH. The significance of trace metal concentrations in marine invertebrates - A need for laboratory investigation of accumulation strategies (viewpoint). Mar Pollut Bull 1990;21:321-4.

- Rainbow PS, Smith BD. Biomonitoring of Hong Kong coastal trace metal by barnacles, 1986-1989. *In* The marine flora and fauna of Hong Kong and Southern China III,

Proceedings of the Fourth Marine Biological Workshop: The marine flora and fauna of Hong Kong and Southern China, Hong Kong, 11-29 April 1989, Morton B (eds), Hong Kong University Press, 1992:599-609.

- Rainbow PS, Wolowicz M, Fialkowski W, Smith BD, Sokolowski A. Biomonitoring of trace metals in the Gulf of Gdansk, using mussels (*Mytilus trossulus*) and barnacles (*Balanus improvisus*). Water Res 2000;34(6):1823-9.

- Raji C, Anirudhan TS. Kinetics of Pb(II) adsorption by polyacrylamide grafted sawdust. Indian J Chem Technol 1997;4:157-62.

- Raji C, Anirudhan TS. Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics. Water Res 1998;32(12):3772-80.

- Ramos RL, Mendez JRR, Barron JM, Rubio LF, Coronado RMG. Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions onto activated carbon. Water Sci Technol 1997;35:205-11.

- Randall JM, Bermann RL, Garrett V, Waiss AC. Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions. Forest Prod J 1974;24(9):80-4.

- Randall JM, Hautala E, McDonald G. Binding of heavy metal ions by formaldehyde polymerized peanut skins. J Appl Polym Sci 1978;22:379-87.

- Ranganathan K. Chromium removal by activated carbons prepared from *Casurina equisetifolia* leaves. Biores Technol 2000;73:99-103.

- Rasmussen G, Andersen S. Episodic release of arsenic, copper and chromium from a wood preservation site monitored by transplanted aquatic moss. Water Air Soil Pollut 1999;109:41-52.

- Raspor B, Nurnberg HW, Valenta P. Voltammetric studies on the stability of the Zn(II) chelates with NTA and EDTA and the kinetics of their formation in Lake Ontario water. Limnol Ocean 1981;26:54-66.

- Rauser WE. Metal-binding-peptides in plants. *In* Sulfur nutrition and assimilation in

higher plants, De Kok LJ *et al.* (eds), The Hague, The Netherlands: SPB Academic Publishing BV, 1993;239-51.

- Rauser WE. Phytochelatins and related peptides: structure, biosynthesis, and function. Plant Physiol 1995;109:1141-9.

- Rauser WE. Structure and function of metal chelators produced by plants: the case for organic acids, amino acids, phytin and metallothioneins. Cell Biochem Biophys 1999;31:19-48.

- Rautenbach M, Groschl A. Separation potential of nanofiltration membranes. Desalination 1990;77:73-84.

- Ravera O, Mazzoleni M. Contenuto e ricambio del fosforo in una popolazione di Viviparus, Crist. e Jan (Gasteropode, Prosobanco). Boll Zool 1965;32:875-84.

- Ray S, White W. Selected aquatic plants as indicator species for heavy metal pollution. J Envir Sci Health 1976;A11:717-25.

- Reddad Z, Gérente C, Andres Y, Le Cloirec P. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. Environ Sci Technol 2002;36(9):2067-73.

- Reddy KR. Fate of nitrogen and phosphorus in waste-water retention reservoir containing aquatic macrophytes. J Environ Qual 1983;12:137-41.

- Reddy KR, De Busk WF. Nutrient removal potential of selected aquatic macrophytes. J Environ Qual 1985;14:459-62.

- Reed BE, Matsumoto MR. Modeling Cd adsorption in single and binary adsorbent (PAC) systems. J Environ Eng ASCE 1993;119(2).

- Reed BE, Robertson J, Jamil M. Regeneration of granular activated carbon (GAC) columns used for the removal of lead. J Environ Eng ASCE 1995;121:653-61.

- Reed BE, Lin W, Viadero R, Young J. Treatment of oily wastes using high-shear rotary ultrafiltration. J Environ Eng ASCE 1997;123:1234-42.

- Reichenberg D. Properties of ion-exchange resin in relation to their structure. III Kinetics of exchange. J Am Chem Soc 1953;75(3):589-97.

- Reynolds TD, Richards PA. Unit Operations and Processes in Environmental Engineering. Second Ed, PWS Publishing, New York, 1996.

- Richard FC, Bourg ACM. Aqueous geochemistry of chromium: a review. Water Res 1991;25(7):807-16.

- Richardson DHS. The biology of mosses. Blackwell Scientific Publications, New York 1981.

- Richardson DHS, Kiang S, Ahmadjian V, Nieboer E. Lead and uranium uptake by lichens. *In* Lichen physilogy and cell biology, Brown DH (eds), Plenum Press, 1985:227-45.

- Ricordel S, Taha S, Cisse I, Dorange G. Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modelling. Sep Purif Technol 2001;24:389-401.

- Ritchie AG. Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids. J Chem Soc Farad Trans 1997;73:1650-3.

- Ritterhoff J, Zauke GP, Dallinger R. Calibration of the estuarine amphipods, *Gammarus zaddachi* Sexton (1912), as biomonitors: toxicokinetics of cadmium and possible role of inducible metal binding proteins in Cd detoxification. Aquat Toxicol 1996;34:351-69.

- Ritterhoff J, Zauke GP. Bioaccumulation of trace metals in Greenland Sea copepod and amphipod collectives on board ship: verification of toxicokinetic model parameters. Aquat Toxicol 1997a;40:63-78.

- Ritterhoff J, Zauke GP. Evaluation of trace metals toxicokinetics in Greenland Sea

copepod and amphipod collectives from semi-static experiments on board ship. Polar Biol 1997b;17:242-50.

- Ritterhoff J, Zauke GP. Potential role of metal-binding proteins in cadmium detoxification in *Themisto libellula* (Mandt) and *Themisto abyssorum* Boeck from the Greenland sea. Marine Environ Res 1998;45:179-91.

- Roberts EJ, Rowland SP. Removal of mercury from aqueous solutions by nitrogen-containing chemically modified cotton. Environ Sci Technol 1973;7(6):552-5.

- Roberts H. *Sphagnum papillosum* – A useful comparative indicator in localized heavy metal emission problem? Environ Health 1975;158-61.

- Roberts RD, Johnson MS. Dispersal of heavy metals from abandoned heavy metal workings and their transference through terrestrial foodchains. Environ Pollut 1978;16:293-310.

- Rodriguez Y. Removal of Phosphates from Water Using Tailored Zeolites. MSc Thesis, Department of Civil Engineering, University of Puerto Rico, Mayaguez, 1998.

- Roesijadi G, Unger ME. Cadmium uptake in gills of the mollusc *Crassosirea virginica* and inhibition by Ca channel blockers. Aquat Toxicol 1993;24:195-206.

- Rome L, Gadd GM. Use of pelleted and immobilized yeast and fungal biomass for heavy metal and radionuclide recovery. J Indust Microbiol 1991;7:97-104.

- Rorrer GL, Hsien TY, Way JD. Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water. Ind Eng Chem Res 1993;32:2170-8.

- Rosenberg DM, Resh VH. Freshwater Biomonitoring and benthic macroinvertebrates. Chapman & Hall: New York, NY 1993.

- Roskill. The economics of chromium. Roskill Information Services, London, 2000. Summary at: http://www.roskill.co.uk/chrome.html.

- Roy D, Greenlaw PN, Shane BS. Adsorption of heavy metals by green algae and ground rice hulls. J Environ Sci Health A 1992;28:37-50.

- RTI. Toxicological profile for chromium. Syracuse Research Corporation for US Department of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 2000.

- Ruano A, Barceló J and Poschenrieder C. Zinc toxicity-induced variation of mineral element composition in hydroponically grown bush bean plants. J Plant Nutr 1987;10:373-84.

- Ruano A, Poschenrieder C and Barceló J. Growth and biomass partitioning in zinc-toxic bush beans. J Plant Nutr 1988;11:577-88.

- Rubin AJ, Mercer DL. Adsorption of free and complexed metals from solution by activated carbon. *In* Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces, Cap 8, Anderson MH, Rubin AJ (eds), Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich, 1981, p 295.

- Rühling A, Tyler G. An ecological approach to the lead problem. Botaniska Notiser 1968;121:321-42.

- Rühling A, Tyler G. Sorption and retention of heavy metals inthe woodland moss *Hylocomium splendens* (Hediw). Br et Sch Oikos 1970;21:92-7.

- Rühling A. Atmospheric heavy metal deposition in Europe-estimations based on moss analysis Nordic Council of Ministers Copenhagen. Nord 1994;9:1-53.

- Rykiel EJ. Testing ecological models: The meaning of validation. Ecol Modell 1996;90:229-44.

- Sağ Y, Açikel U, Aksu Z and Kutsal T. A comparative study for the simultaneous biosorption of Cr(VI) and Fe(III) on *C vulgaris* and *R arrhizus*: application of the competitive adsorption models. Process Biochem 1998a;33(3):273-81.

- Sağ Y, Aktay Y. Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions

on to chitin. Process Biochem 2000;36:157-73.

- Sağ Y, Aktay Y. A comparative study for the sorption of Cu(II) ions by chitin and chitosan: application of equilibrium and mass transfer models. Sep Sci Technol 2002a;37(12):2801-22.

- Sağ Y, Aktay Y. Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*. Biochem Eng J 2002;12(2):143-53.

- Sağ Y, Kaya A, Kutsal T. The simultaneous biosorption of Cu(II) and Zn on *Rhizopus arrhizus*: application of the adsorption models. Hydrometallurgy 1998b;50:297-314.

- Sağ Y, Kaya A, Kutsal T. Biosorption of lead (II), and copper (II) on *Rhizopus arrhizus* from binary and ternary metal mixtures. Separation Science and Technology 2000;35(16):2601-17.

- Sağ Y, Kutsal T. Biosorption of heavy metals by *Zoogloea ramigera*: use of adsorption isotherms and a comparison of biosorption characteristics. Chem Eng J: Biochem Eng 1995;60:181-88.

- Sağ Y, Nourbakhsh M, Aksu Z, Kutsal T. Comparison of Ca-alginate and immobilized *Z ramigera* as sorbents for copper(II) removal. Process Biochem 1995;30:175-81.

- Sağlam N, Say R, Denizli A, Patir S, Arica MY. Biosorption of inorganic mercury and alkylmercury species on to *Phanerochaete chrysosporium* mycelium. Process Biochem 1999;34:725-30.

- Sakaguchi T, Nakajima A, Horikoshi T. Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems XVII. Accumulation of molybdenum by green microalgae. European J Appl Microb Biotechnol 1981;12:84-9.

- Salanki J, Turpaev TM, Nichaeva M. Mussels as a test animal for assessing environmental pollution and the sub-lethal effects of pollutants. *In* Bioindicators and Environmental Management, Jeffrey DW and Madden B (eds), Academic Press Limited, London, 1991;235-44.

- Salazar SG. Modelling of cadmium adsorption on organo-ceramic adsorbents containing the thiol group. PhD Thesis, Syracuse University, 2002.

- Samiullah Y. Biological Monitoring of Environmental Contaminants: Animals. MARC Report No. 37, GEMS-Monitoring and Assessment Research Centre, King's College London, University of London, 1990.

- Samanta AK, Basu JK, Kundu J. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by using low cost adsorbent. Indian J Environ Prot 2000;20:754-60.

- Sampedro MA, Blanco A, Llama MJ, Serra JL. Sorption of heavy metals to *Phormidium laminosum* biomass. Biotech Appl Biochem 1995;22:355-66.

- Sánchez A, Ballester A, Blázquez ML, González F, Muñoz J, Hammaini A. Biosorption of Koper and zinc by *Cymodocea nodosa*. FEMS Microbiol Rev 1999;23:527-36.

- Sandford PA. Chitosan: commercial uses and potencial applications. Proceedings from the 4th International Conference on Chitin and Chitosan, Trondhein, Norway 1988;51-69.

- Santiago I, Worland VP, Cazares-Rivera E, Cadena F. Adsorption of hexavalent chromium onto tailored zeolites. 47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, Chelsea 1992:669-710.

- Sar P, Kazy SK, Asthana RK, Singh SP. Metal adsorption and desorption by lyophilised *Pseudomonas aeruginosa*. Int Biodeter Biodegrad 1999;44:101-10.

- Saravanane R, Sundararajan T, Reddy SS. Chemically modified low cost treatment for heavy metal effluent management. Environ Management Health 2001;12(2):215-24.

- Say PJ, Harding JPC, Whitton BA. Aquatic mosses as monitors of heavy metal contamination in the River Etherow, Great Britain. Environ Pollut Ser 1981;B2:295-307.

- Say PJ, Whitton BA. Accumulation of heavy metals by aquatic mosses. 1: *Fontinalis antipyretica* Hedw. Hidrobiologia 1983;100:245-60.

- Say R, Denizli A, Arica MY. Biosorption of cadmium(II), lead(II) and copper(II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*. Biores Technol 2001;76:67-70.

- Schaug J, Rambaek J, Steinnes E, Henry RC. Multivariate analysis of trace element data from moss samples used to monitor atmospheric deposition. Atmospheric Environ 1990;24A:2625-31.

- Schoeder HA. The Trace Elements and Man. Devin-Aldair, Old Greenwich, Conn, 1973.

- Schneider IAH, Rubio J. Sorption of heavy metal ions by the non-living biomass of freshwater macrophytes. Environ Sci Technol 1999;33:2213-7.

- Schneider IAH, Rubio J, Smith RW. Effect of some mining chemicals on biosorption of Cu(II) by the non-living biomass of freshwater macrophyte *Potamogeton lucens*. Miner Engng 1999;12:255-60.

- Schwarzmaier U, Brehm K. Detailed characterization of the cation exchanger in *Sphagnum magellanicum* Brid. Z Planzenphysiol Bd 1975;75:250-5.

- Scott JA, Palmer SJ. Cadmium biosorption by bacterial exopolysaccharide. Biotechnol Lett 1988;10:21-4.

- Scoullos M, Vonkeman G, Thornton I & Makuch Z. EUPHEMET – Towards an integrated EU policy for heavy metals. For EU DG12 – Research Directorate-General, Brussels, Kluwer, Dordrect 2004 (in press).

- Seco A, Gabaldón C, Marzal P, Aucejo A. Effect of pH, cation concentration and sorbent concentration on cadmium and copper removal by a granular activated carbon. J Chem Tech Biotechnol 1999;74:911-8.

- Segel IH. Biochemical Calculations, 2nd edn. John Wiley and Sons Inc, New York, 1976.

- Sekhar KC, Subramanian S, Modak JM, Natarajan KA. Removal of metal ions using na industrial biomass with reference to environmental control. Int J Miner Process 1998;53:107-20.

- Seki K, Saito N, Aoyama M. Removal of heavy metal ions from solutions by coniferous barks. Wood Sci Technol 1997;31(6):441-7.

- Selomulya C, Meeyoo V, Amal R. Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons. J Chem Technol Biotechnol 1999;74:111-22.

- Selvaraj K, Chandramohan V, Pattabhi S. Removal of Cr(VI) from solution and chromium plating industry wastewater using photofilm waste sludge. Ind J Chem Technol 1997;18:641-6.

- Selvaraj K, Manonmani S, Pattabhi S. Removal of hexavalent chromium using distillery sludge. Biores Technol 2003;89:207-11.

- Sen AK, Bhattacharya M. Studies of uptake and toxic effects of Ni(II) on *Salvinia natans*. Water Air Soil Pollut 1994;78:141-52.

- Senthilkumaar S, Bharathi S, Nithyanandhi D, Subburam V. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. Biores Technol 2000;75:163-5.

- Sérgio C, Séneca A, Máguas C, Branquinho C. Biological responses of Sphagnum auriculatum schimp to water pollution by heavy metals. Cryptog Bryol Lichénol 1992;13(2):155-63.

- Sérgio C, Sim-Sim M, Figueira R. Quantificação da deposição de metais pesados em Portugal através da análise de briófitos. Direcção Geral da Qualidade do Ambiente, Lisboa, 1993.

- Sessa DJ, Wing RE. Thermochemical derivatization of soybean and corn protein with citric acid to enhance metal binding properties. *In* Paradigm for Successful Utilization of Renewable Resources, Sessa DJ, Willett J (eds), AOCS Press, Champaign, IL, 1998:232-46.

- Sharma DC, Forster CF. Removal of hexavalente chromium using *sphagnum* moss peat. Water Res 1993;27(7):1201-8.

- Sharma DC, Forster CF. The treatment of chromium wastewaters using the sorptive potential of lead mold. Bioresource Technol 1994;49:31-40.

- Sharma DC, Forster CF. Continuous adsorption and desorption of chromium ions by *sphagnum* moss peat. Process Biochem 1995;30(4):293-98.

- Sharma DC, Forster CF. Removal of hexavalente chromium from aqueous solutions by granular activated carbon. Water SA 1996;22(2):153-60.

- Sheenan D, Crimmins KM, Burnell GM. Evidence for glutathione-Stransferase activity in *Mytilus edulis* as an index of chemical pollution in marine estuaries. *In* Bioindicators and Environmental Management, Jeffrey DW and Madden B (eds), Academic Press Limited, London, 1991;419-25.

- Shibi IG, Anirudhan TS. Synthesis, characterization, and application as a mercury(II) sorbent of banana stalk (*Musa paradisiaca*) – polyacylamide grafted copolymer bearing carboxyl groups. Ind Eng Chem Res 2002;41(22):5341-52.

- Shumate SE, Strandberg GW, Parrott JR. Biological removal of metal ions from aqueous process streams. Biotechnol Bioeng Symp 1978;8:13-20.

- Shumate SE, Strandberg GW. Accumulation of metals by microbial cells. *In* Comprehensive Biotechnology, Vol 4, Robinson CN and Howell JA (eds), Pergamon Press, New York, 1985.

- Siebert A. Untersuchungen zur Schwermetallakkumulation von *Fontinalis antipyretica* L. ex Hedw. an natürlichen Standorten und zum Einsatz als Monitoring-Organismus. Diplomarbeit, Fachbereich Biochemie/Biotechnologie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 1994.

- Siebert A, Bruns I, Krauss GJ, Markert B. The use of the aquatic moss *Fontinalis antipyretica* L. ex Hedw. as a bioindicator for heavy metals. Sci Tot Environ 1996;177:137-144.

- Silver CS and Rothman DS. Toxics and Health: The Potential Long-Term Effects of

Industrial Activity. World Resources Institute, Washington DC, 1995.

- Simkiss K, Taylor MG. Metal fluxes across the membranes of aquatic organisms. CRC Crit Revs Aquatic Sci 1989;1:173-88.

- Simkiss K. Exotoxicants at the cell-membrane barrier. *In* Ecotoxicology. A Hierarchical Treatment, Newman MC, Jagoe CH (eds), Lewis, Boca Raton, FL, 1996.

- Singh DK, Tiwari DP, Saksena DN. Removal of lead from aqueous solutions by chemically treated used tea leaves. Indian J Environ Health 1993;35(3):169-77.

- Singh DB, Rupainwar DC, Prasad G, Jayaprakas KC. Studies on the Cd(II) removal from water by adsorption. J Hazardous Mat 1998;60:29-40.

- Singh SP, Ma LQ, Harris WG. Heavy metal interactions with phosphatic clay: sorption and desorption behavior. J Environ Qual 2001;30:1961-8.

- Sips R. On the structure of a catalyst surface. J Chem Phys 1948;16:490-5.

- Skinner SP, Gentry JB, Giesy JP. Cadmium dynamics in terrestrial foodwebs of a coal ash basin. *In* Environmental and Cycling Processes, Adriano DC and Brisbin IL (eds), National Technical Information Centre, Virginia, 1978;658.

- Sloof JE, Viragh A, Van Der Veer B. Kinetics of cadmium uptake by green algae. Water, Air and Soil Pollut 1995;83:105-22.

- Smith AJE. The Moss Flora of Britain and Ireland. Cambridge UP, 1978.

- Smith JM. Chemical Engineering Kinetics, 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1981.

- Smith JM, Van Ness HC. Introduction to chemical engineering thermodynamics, 4th ed. Singapore: McGraw-Hill, 1987.

- Smith JK, Vesilind PA. Dilatometric measurement of bound water in wastewater sludges. Water Res 1995;29:2621-6.

- Sobhan R, Sternberg SPK. Cadmium removal using *Cladophora*. J Environ Sci Health A 1999; 34(1):53-72.

- Sood A, Fleming HL and Novak JW. Process for removal, separation and recovery of heavy metals ions from solutions using activated alumina including acid treated activated alumina. US Patent 4,828,576. Aluminum Company of America, Pittsburgh, Pa 1989.

- Spinti M, Zhuang H, Trujillo EM. Evaluation of immobilized biomass beads for removing heavy metals from wastewaters. Water Environ Res 1995;67(6):943-52.

- Spry DJ, Wood CM. A kinetic method for the measurement of zinc influx in vivo in the rainbow trout, and the effects of waterborne Ca on flux rates. J Exp Biol 1989;142:425-46.

- Srinivasan K, Balasuramaniam N, Ramakrishna TV. Studies on chromium removal by rice husk carbon. Indian J Environ Health 1988;30:376-87.

- Srivastav RK, Gupta SK, Nigam KDP and Vasudevan P. Treatment of chromium and nickel in wastewater by using aquatic plants. Water Res 1994;28(7):1631-8.

- Srivastava SK, Singh AK, Sharma A. Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from black liquor – a paper industry waste material. Environ Technol 1994;15:353-61.

- Stein WD. Channels, carriers, and pumps: An introuction to membrane transport. Academic Press, San Diego 1990.

- Steinnes E, Rambaek J, Hanssen JE. Large scale multi-element survey of atmospheric deposition using naturally growing moss as biomonitor. Chemosphere 1992;25:735-52.

- Sternberg SPK, Dorn RW. Cadmium removal using *Cladophora* in batch, semi-batch and flow reactors. Biores Technol 2002;81:249-55.

- Sterritt RM, Lester JN. Proceedings International Conference on Heavy Metals in the Environment, Amsterdam, NL, 1983.

- Stoker HS. Environmental Chemistry: Air and Water Pollution. Second Edition. Scott, Foresman and Company, USA, 1976.

- Stokes PM. Copper accumulation in freshwater biota. *In* Copper in the Environment. Part I. Ecological Cycles, Nriagu JO (eds), John Wiley & Sons, New York, 1979.

- Strandberg GW, Shumate SE, Barrot JR. Microbial cells as biosorbents for heavy metals: accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*. Appl Environ Microbiol 1981;41:237-45.

- Subha KP. Adsorption of Pb(II) in polyacrylamide grafted tin (VI) oxide gel from aqueous solution. Indian J Chem Technol 1996;3:55-7.

- Suda K, Shibuya S, Itoh Y, Kohno T. Development of a tank-submerged type membrane filtration system. Desalination 1998;119:151-8.

- Sudha BR, Abraham TE. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. Biores Technol 2001;79:73-81.

- Suh JH, Kim DS, Yun JW, Song SK. Process of Pb(II) accumulation in *Saccharomyces cerevisiae*. Biotechnol Lett 1998;20:153-6.

- Suh JH, Oh SJ, Park YS, Kim DS, Song SK. Biosorption of lead to *Saccharomyces cerevisiae* and *Aureobasidium pullulans*. J KSEE 1997;19:745-54.

- Suhasini IP, Sriram G, Asolekar SR, Sureshkumar GK. Biosorptive removal and recovery of cobalt from aqueous systems. Process Biochem 1999;34:239-47.

- Sun G, Shi W. Sunflower stalks as adsorbents for the removal of metal ions from wastewater. Ind Eng Chem Res 1998;37(4):1324-8.

- Sunda WG, Huntsman SA. Phytoplankton growth in nutrient rich seawater: importance of copper-manganese cellular interactions. J Mar Res 1981;39:567-86.

- Sunda WG, Huntsman SA. Effect of competitive interactions between manganese and

copper on cellular manganese and growth in estuarine and oceanic species of the diatom *Thalassiosira*. Limnol Oceanogr 1983;28:924-34.

- Sunda WG, Huntsman SA. Antagonisms between cadmium and zinc toxicity and manganese limitation in a coastal diatom. Limnol Oceanogr 1996;41(3):373-87.

- Sunda WG, Huntsman SA. Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: Phytoplankton as model systems. Sci Total Environ 1998;219:165-81.

- Suter GW. A critique of ecosystem health concepts and indexes. Environ Toxicol Chem 1993;12:1533–9.

- Suzuki T. Tree ring width and the contents of Cd, Zn, and Ph in the annual ring of Sugi trees growing in an area contaminated by Cd from a zinc refinery at Annaka, Gunma. J Japanese Forest Soc 1975;57:45-52.

- Szefer P, Skwarzec B. Concentration of elements in some seaweeds from coastal region of the southern Baltic and Zarnowiec Lake. Oceanologia 1988;25:87-98.

- Szefer P, Szefer K. Occurrence of ten metals in *Mytilus edulis* L and *Cardium glaucum* L from the Gdansk Bay. Mar Pollut Bull 1985;16:446-50.

- Szefer P, Szefer K. Concentration and discrimination factors for Cd, Pb, Zn and Cu in benthos of Puck Bay, Baltic Sea. Sci Total Environ 1991;105:127-33.

- Szefer P, Wolowicz M. Occurrence of metals in the cockle Cerastoderma glaucum from different geographical regions in view of principal component analysis. Studia i Materialy Oceanologiczne Marine Pollution 1993;64:253-64.

- Takeuchi Y and Arai H. Removal of coexisting Pb^{2+}, Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from water by addition of hydroxyapatite powder. J Chem Eng of Japan 1990;23(1):75-80.

- Tangaromsuk J, Pokethitiyook P, Kruatrachue M, Upatham ES. Cadmium biosorption by *Sphingomonas paucimobilis* biomass. Biores Technol 2002;85:103-5.

- Tapia J. Evaluación de la contaminación por cromo en un sistema fluvial de Chile Central: Una propuesta para la disminuición en su origen. Tesis Doctoral, Centro EULA, Universidad de Concepción, Chile, 1997.

- Taty-Costodes VC, Fauduet H, Porte C, Delacroix A. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. J Hazard Mat 2003;B105:121-42.

- Taylor D. The significance of the accumulation of cadmium by aquatic organisms. Ecotoxicol Environ Safety 1983;7:33-42.

- Taylor RW, Hassan K, Mehadi AA and Shuford JW. Kinetics of zinc sorption by soils. Commun Soil Sci Plant Anal 1995;26:1761-71

- Tedder DW. Separations in hazardous waste management. Sep Purif Methods 1992;21:23-74.

- Tee TW, Khan ARM. Removal of lead, cadmium and zinc by waste tea leaves. Environ Technol Lett 1988;9:1223-32.

- Terry PA, Stone W. Biosorption of cadmium and copper contaminated water by *Scenedesmus abundans*. Chemosphere 2002;47:249-55.

- Theede H, Andersson I, Lehnberg W. cadmium in *Mytilus edulis* from German coastal waters. Meeresforsch 1979;27:147-55.

- Theis T, Iyer R and Ellis SK. Evaluating a new granular iron oxide for removing lead from drinking water. J Am Water Works Assoc 1992;1:101-5.

- Tien CJ. Biosorption of metal ions by freshwater algae with different surface characteristics. Process Biochem 2002;38:605-13.

- Timmermans KR. Cadmium, zinc, lead and copper in larvae of *Chironomus riparius* (Meigen) (Diptera: Chironomidae): uptake and effects. *In* Trace Metal Ecotoxicokinetics of Chironomids, Cap 4, unpublished PhD thesis, University of Amsterdam, 1991.

- Ting YP, Lawson F and Prince IG. Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*. Part 1. Individual ion species. Biotechnol Bioeng 1989;34:990-9.

- Ting YP, Teo WK. Uptake of cadmium and zinc by yeast: effect of co-metal ion and physical/chemical treatments – cadmium and zinc heavy metal recovery via co-ion uptake using *Sacchaaromyces cerevisiae*. Biores Technol 1994;50(2):113-7.

- Tipping E, Hopwood J. estimating streamwater concentrations of aluminium released from streambeds during 'acid episodes'. Environ Tech Lett 1988;9:703-12.

- Tobin JM, Cooper DG, Neufeld RJ. Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass. Appl Environ Microbiol 1984;47:821-4.

- Tobin JM, Cooper DG, Neufeld RJ. Influence of anions on metal adsorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. Biotechnol Bioeng 1987;30:882-6.

- Tobin JM, Cooper DG, Neufeld RJ. The effects of cation competition on metal adsorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. Biotechnol Bioeng 1988;31:282-6.

- Tobin JM, Cooper DG, Neufeld RJ. Investigations of the mechanism of metal uptake by denatured *Rhizopus arrhizus* biomass. Enzyme Microb Technol 1990;12:591-5.

- Tobin JM, L'homme B, Roux JC. Immobilisation protocols and effects on cadmium uptake by *Rhizopus arrhizus* biosorbents. Biotechnol Techniques 1993;7:739-44.

- Tobin JM, White C, Gadd GM. Metal accumulation by fungy: applications in environmental biotechnology. J Ind Microbiol 1994;13:126-30.

- Trevors JT, Stratton GW, Gadd GM. Cadmium transport, resistance and toxicity in bacteria, algae and fungi. Canadian J Microbiol 1986;32:447-64.

- Treybal RE. Mass Transfer Operations. 3rd Ed, McGraw-Hill, New York 1980.

- Tripathi RD, Chandra P. Chromium uptake by Spirodela polyrrhiza (L) Schleiden in relation to metal chelators and pH. Bull Environ Contam Toxicol 1991;44:764-9.

- Trujillo EM, Jeffers TH, Ferguson C, Stevenson HQ. Mathematically modeling the removal of heavy metals from a wastewater using immobilized biomass. Environ Sci Tech 1991;25:1559-65.

- Tsezos M and Voleky B. Biosorption of uranium and thorium. Biotechnol Bioeng 1981;23:583-604.

- Tsezos M. Recovery of uranium from biological adsorbents-desorption equilibrium. Biotechnol Bioeng 1984;26:973-81.

- Tsezos M. Engineering aspects of metal binding by biomass. *In* Microbial Mineral Recovery, Ehrlich HL, Brierley CL (eds), McGraw-Hill, New York, 1990;325-40.

- Tsezos M, Deutschmann AA. An investigation of engineering parameters for the use of immobilized biomass particles in biosorption. J Chem Technol Biotechnol 1990;48:29-39.

- Tsezos M, Deutschmann AA. The use of a mathematical model for the study of the important parameters in immobilized biomass biosorption. J Chem Technol Biotechnol 1992;53:1-12.

- Tsezos M, Remoudaki E, Angelatou V. A study of the effects of competing ions on the biosorption of metals. Int Biodeter Biodegrad 1996;38:19-29.

- Twiss MR. The importance of chemical speciation: from the bulk solution to the cell surface. J Phycology 1996;32:885-6.

- Tyler G. Bryophytes and heavy metals: a literature review. Bot J Linn Soc 1990;104:231-53.

- United State Department of Health and Human Services, Annual Report 1999.

- USEPA. Quality Criteria for Water. US Environmental Protection Agency, Washington, USA, 1976.

- USGS. Mineral commodity summaries. US Geological Survey, Reston, 2001.

http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/chromium/index.html.

- Utgikar V, Chen BY, Tabak HH, Bishop DF, Govind R. Treatment of acid mine drainage. I. Equilibrium biosorption of zinc and copper on non-viable activated sludge. Int Biodeterior Biodegrad 2000;46:19-28.

- Valdman E, Erijman L, Pessoa FLP, Leite SGF. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp. Process Biochem 2001;36:869-73.

- van Gelder E, Lambotte JM, Lambinon J, Kirchmann R. Impact des retombées de l'accident de Tchernobyl sur les bioindicateurs végétaux utilisés en routine dans la surveillance radioécologique. *In* Proceedings of an international Symposium on Radioecology, Cadarache, France, 1988.

- van Hattum B, De Voogt P, van den Bosch L, van Straalen NM, José ENG. Bioaccumulation of cadmium by the freshwater isopod *Asellus aquaticus* (L.) from aqueous and dietary sources. Environ Pollut 1989;62:129-51.

- Vanginneken L, Chowdhury MJ, Blust R. Bioavailability of cadmium and zinc to the common carp, *Cyprinus carpio*, in complexing enviroments: A test for the validity of the free ion activity medel. Environ Toxicol Chem 1999; 18:2295-304.

- Varma KVR, Swaminathan T, Subrahmanyam PVR. Studies on copper removal by lignin solution/suspension. J Environ Sci Health A 1989;24:847-54.

- Vasconcelos LAT, Beça CGG. Adsorption equilibria between pine bark and several ions in aqueous solution, 2. Cd(II), Cr(III) and H^+. Eur Water Poll Control 1993;3(6):29-39.

- Vasconcelos LAT, Beça CGG. Adsorption equilibria between pine bark and several ions in aqueous solution, 1. Pb(II). Eur Water Poll Control 1994;4(1):41-51.

- Vasudevan P, Padmavathy V, Tewari N, Dhingra SC. Biosorption of heavy metal ions. J Sci Ind Res 2001; 60:112-20.

- Vasudevan P, Padmavathy V, Dhingra SC. Biosorption of monovalent and divalent ions

on baker's yeast. Biores Technol 2002;82:285-9.

- Vasudevan P, Padmavathy V, Dhingra SC. Kinetics of biosorption of cadmium on Baker's yeast. Biores Technol 2003;89:281-7.

- Vaughan T, Seo CW, Marshall WE. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. Biores Technol 2001;78:133-9.

- Vázquez G, Antorrena G, González J, Doval MD. Adsorption of heavy metal ions by chemically modified *Pinus Pinaster* bark. Bioresource Technol 1994;48:251-5.

- Vázquez G, González J, Freire S, López ML, Antorrena G. Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated *Pinus pinaster* bark: kinetics and isotherms. Biores Technol 2002;82:247-51.

- Veglio F, Beolchini F. Removal of metals by biosorption: a review. Hydrometallurgy 1997;44:301-16.

- Venkataraman C, Mohan V, Krishnan MRV, Jayaraman K, Jagannadhaswamy B. Removal of mercury and uranium from effluent streams using microbial cells. *In* Proceedings of the First International Conference on Hydrometallurgy (ICHM'88), Yulian Z, Jiazhong X (eds), Beijing: Int Acad Pub, 1988:648-51.

- Venkateswerlu G, Stotzky G. binding of metals by cell walls of *Cunninghamella blakesleeana* grown in the presence of copper or cobalt. Appl Microbiol Biotechnol 1989;31:619-25.

- Viarengo A, Nott JA. Mini-review. Mechanisms of heavy metals cation homeostasis in marine invertebrates. Comparative Biochem Physiol C – Toxicol 1993;104(C):355-72.

- Vincent CD, Lawlor AJ, Tipping E. Accumulation of Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd and Pb by the bryophyte *Scapania undulata* in three upland waters of different pH. Environ Pollut 2001;114:93-100.

- Viraraghavan T, Rao GAK. Adsorption of cadmium and chromium from wastewater by

peat. Int J Environ Studies 1993;44:9-27.

- Vishwakarma PP, Yadava KP, Singh VN. Nickel(II) removal from aqueous solution by adsorption on fly ash. Pertanika 1989;12:357-66.

- Volesky B. Biosorbents materials. Biotech Bioeng Symp Ser 1986;16:121-6.

- Volesky B. Biosorbents for metal recovery. Trends in Biotechnol 1987;5:96-101.

- Volesky B. Removal and Recovery of Heavy Metals by Biosorption. *In* Biosorption of Heavy Metals, Volesky B (ed), Boca Raton, FL: CRC Press, 1990a:7-44.

- Volesky B. Biosorption by fungal biomass. *In* Biosorption of Heavy Metals, Volesky B (ed), Boca Raton, FL: CRC Press, 1990b:139-72.

- Volesky B. Advances in biosorption of metals: selection of biomass types. FEMS Microbiol Rev 1994;14:291-302.

- Volesky B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. Hydrometallurgy 2001;59:203-16.

- Volesky B, Prasetyo I. Cadmium removal in a biosorption column. Biotechnol Bioeng 1994;43:1010-15.

- Volesky B, Holan ZR. Biosorption of heavy metals. Biotechnol Prog 1995;11:235-50.

- Volesky B, May-Phillips HA. Biosorption of heavy metals by *Sacchaaromyces cerevisiae* – uranium, zinc, copper and cadmium heavy metal recovery. Appl Microbiol Biotechnol 1995;42(5):797-806.

- Vray F, Baudin JP, Svadlenková M. Effects of some factors on uptake and release of ^{106}Ru by a freshwater moss *Plathypnidium riparioides*. Arch Environ Contam Toxicol 1992;23:190-7.

- Vymazal J. Shott term uptake of heavy metal by periphyton algae. Hydrobiol 1984;119:171-9.

- Vymazal J. Uptake of lead, chromium, cadmium and cobalt by *Cladophora glomerata*. Bull Environ Contam Toxicol 1990;44:468-72.

- Waalkes MP. Cadmium carcinogenesis in review. J Inorganic Bioch 2000;79:240-4.

- Wainwright SJ, Beckett PJ. Kinetic studies on the binding of zinc ions by the lichen *Usnea florida* Web. New Phytol 1975;75:91-8.

- Wakley JJ. Removal of heavy metals from waste water. Brigham Young University, 2000.

- Wales DS, Sagar BF. Recovery of metal ions by microfungal filters. J Chem Technol Biotechnol 1990;49:345-55.

- Walker CH. Kinetic models to predict bioaccumulation of pollutants. Funct Ecol 1990;4:295-301.

- Walton PH. Methods of Metal Capture from Effluent. *In* Chemistry of Waste Minimization, Clarke JH (ed), Blackie Academic & Professional, New York, 1995.

- Wang TC, Weissman JC, Ramesh G, Varadarajan R, Benemann JR. Parameters for removal of toxic heavy metals by water milfoil (*Myriophyllum spicatum*). Bull Environ Contamin Toxicol 1996;57:779-86.

- Wang WX, Fisher NS. Accumulation of trace elements in a marine copepod. Limnol Oceanogr 1998;43:273-83.

- Wang WX, Fisher NS. Effects of calcium and metabolic inhibitors on trace element uptake in two marine bivalves. J Exp Mar Biol Ecolog 1999;236:149-64.

- Wang WX, Guo LD. Bioavailability of colloid-bound Cd, Cr and Zn to marine plankton. Marine Ecology Prog Ser 2000;202:41-9.

- Ward NI, Brooks RR, Roberts E. Lead levels in sheep organs resulting from pollution from automotive exhausts. Environ Pollut 1978;17:7-12.

- Waudtner R. Indikatoreigenschaften der vegetation von Hochmooren der Bundesrepublik

Deutschland für Schwermetallimmissionen. Diss Bot 1981;59:1-190.

- Waypa JJ, Elimelech M, Hering JG. Arsenic removal by RO and NF membrane. J Am Water Works Assoc 1997;89(10):102-14.

- Webelements Inc. The Periodic Table on the Internet. University of Sheffield, UK, <http://www.webelements.com/webelements/elements/text>, Active Dec, 2000.

- Weber AS and Sherrard JH. Effects of Cadmium on the completely mixed activated sludge process. J Water Pollution Control Federation 1980;52:2378-88.

- Weber WJ. Physicochemical Processes for Water Quality Control. Wiley, New York, 1972.

- Weber WJ, Morris J. Kinetics of adsorption on carbon from solution. J Saint Eng Div Am Civ Eng 1963;89:31-9.

- Weber WJ Jr, DiGiano FA. Process Dynamics in Environmental Systems. John Wiley & Sons Inc, New York, USA, 1996.

- Weeks BA, Huggett RJ, Warinner JE, Mathews ES. Macrophage responses of estuarine fish as bioindicators of toxic contamination. *In* Biomarkers of Environmental Contamination, McCarthy JF and Shugart LR (eds), Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1990;193-201

- Wehr JD. Accumulation of heavy metals by aquatic bryophytes in streams and rivers in Northern England. PhD Thesis, University of Durham 1983:432 pp.

- Wehr JD, Whitton BA. Accumulation of heavy metals by aquatic mosses. 2. *Rhynchostegium riparioides*. Hydrobiologia 1983;100:261-84.

- Wehr JD, Empain A, Mouvet C, Say PJ, Whitton BA. Methods for processing aquatic mosses used as monitors of heavy metals. Water Res 1983;17:985-92.

- Wehr JD, Kelly MG, Whitton BA. Factors affecting accumulation and loss of zinc by the

aquatic moss *Rhynchostegium riparioides*. Aquat Bot 1987;29:261-74.

- Wehrheim B, Wettern M. Biosorption of cadmium, copper and lead by isolated mother cell walls and whole cells of *Chlorella fusca*. Appl Microbiol Biotech 1994;41:725-8.

- Weinert E. Biomonitoring of environmental change using plant distribution patterns. *In* Bioindicators and Environmental Management, Jeffrey DW and Madden B (eds), Academic Press Limited, London, 1991;179-90.

- Weis JS. Interactions of methylmercury, cadmium, and salinity on regeneration in the fiddler crabs *Uca pugilator*, *U. pugnax* and *U minax*. Marine Biology 1978;49:119-24.

- Welch W. Monograph of the Fontinalaceae. Martinus Nijhoff, The Hague, Netherlands 1960.

- Wells JM, Brown DH. Factors affecting the kinetics of intra- and extracellular cadmium uptake by the moss *Rhytidiadelphus squarrosus*. New Phytol 1987;105:123-37.

- Wells JM, Brown DH. Ionic control of intracellular and extracellular Cd uptake by the moss *Rhytidiadelphus squarrosus* (Hedw.) Warnst. New Phytol 1990;116:541-553.

- White MC, Decker AM and Chaney RL. Differential cultivar tolerance in soybean to phytotoxic levels of soil Zn. I Range of cultivar response. Agron J 1979;71:121-6.

- White C, Gadd M. Biosorption of radionuclides by fungal biomass. J Chem Technol Biotechnol 1990;49:331-43.

- Whitehead NE, Brooks RR. Aquatic bryophytes as indicators of uranium mineralisation. Bryologist 1969;72:501-7.

- Whitton BA. Algae as a monitor of heavy metals. *In* Algae as ecological indicator, Shubert LE (eds), Academic Press, New York, 1984;257-80.

- Whitton BA. Use of plants to monitor heavy metals in rivers. *In* Biomonitoring of Environmental Pollution, Yasuno M and Whitton BA (eds), Tokai University Press,

Tokyo, 1988;159-62.

- Whitton BA, Say PJ, Wehr JD. Use of plants to monitor heavy metals in rivers. *In* Heavy Metals in Northern England: Environmental and Biological Aspects, Say PJ and Whitton BA (eds), University of Durham, UK 1981.

- Whitton BA, Say PJ, Jupp BP. Accumulation of zinc, cadmium and lead by the liverwort *Scapania*. Environ Poll Ser B 1982;3:299-316.

- WHO. Guidelines for Drinking Water Quality. 2nd Edition, Vol 2: Health Criteria and Other Supporting Information, Geneva, 1984.

- WHO. Chromium. Environmental Health Criteria 61. World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety (IPCS), Geneva, Switzerland, 1988.

- WHO. Lead – environmental aspects. Environmental Health Criteria 85. World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety (IPCS), Geneva, Switzerland, 1989.

- WHO. Inorganic mercury. Environmental Health Criteria 118. World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety (IPCS), Geneva, Switzerland, 1991.

- WHO. Environmental Health Criteria 134: Cadmium. World Health Organisation, Geneva, 1992a.

- WHO. Environmental Health Criteria 135: Cadmium – Environmental Aspects. World Health Organisation, Geneva, 1992b.

- WHO. Inorganic lead. Environmental Health Criteria 165. World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety (IPCS), Geneva, Switzerland, 1995.

- WHO. Guidelines for Drinking Water Quality. 2nd Edition, Vol 2: Health Criteria and Other Supporting Information, Geneva, 1996.

- Wieder RK. Metal cation binding to *Sphagnum* peat and sawdust: relation to wetland treatment of metal-polluted waters. Water Air Soil Pollut 1990;53:391-400.

- Wiegolaski FE. Biological indicators of pollution. Urban Ecology 1975;1:63-79.

- Wilde EW and Benemann JR. Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae. Biotech Adv 1993;11:781-812.

- Wilhelmi BS, Duncan JR. Metal recovery from *Sacchaaromyces cerevisiae* biosorption columns. Biotechnol Lett 1995;17(9):1007-12.

- Williamson P, Evans PR. Lead levels in roadside invertebrates and small mammals. Bull Environ Contam Toxicol 1972;8:280-8.

- Wilson JG, Elkaim B. The toxicity of freshwater: Estuarine bioindicators. *In* Bioindicators and Environmental Management, Jeffrey DW and Madden B (eds), Academic Press Limited, London, 1991;311-22.

- Wilson MW, Edyvean RG. Biosorption for the removal of heavy metals from industrial wastewaters. Institution of Chemical Engineers Symposium Series. Environ Biotechnol 1994;89-91.

- Wing RE. Corn fiber citrate: Preparation and ion exchange properties. Ind Crops Prod 1996;5:301-30.

- Wing RE, Sessa DJ, Willet JL. Thermochemical conversion of biomass to value-added ion exchange materials. *In* Making a Business from Biomass in Energy, Environment, Chemicals, Fibers and Materials, Vol 2, Overend RP, Chornet E (eds), Elsevier Science, Oxford, UK, 1997;1015-22.

- Wolverton BC, McDonald RC. The water hyacinth: from prolific pest to potential provider. Ambio 1979;8(1):2-9.

- Wong PK, Lam KC, So CM. Removal and recovery of Cu(II) from industrial effluent by immobilized cells of *Pseudomonas putid*a II-11. Appl Microbiol Biotechnol 1993;39:127-

31.

- Wu J, Eiteman MA, Law SE. Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive-dye wastewater. J Environ Eng ASCE 1998;124:272-7.

- Xue HB, Stumm W, Sigg L. The binding of heavy metals to algal surfaces. Water Res 1988;22:309-24.

- Xu Q, Pascoe D. The bioconcentration of zinc by *Gammarus pulex* (L.) and the application of a kinetic model to determine bioconcentration factors. Water Res 1993;27(11):1683-8.

- Yamagata N, Shigematsu I. Cadmium pollution in perspective. Bull Inst Public Health 1970;19:1.

- Yan G, Viraraghavan T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *Mucor rouxii* biomass. Biores Technol 2001;78:243-9.

- Yang TC, Zall RR. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. Ind Eng Chem Prod Res Dev 1984;23:168-72.

- Yang RT. Gas Separation by adsorption Processes. Chapter 1. Butterworths, Boston 1987:26-33.

- Yang J, Volesky B. Cadmium biosorption rate in protonated *Sargassum* biomass. Envir Sci Technol 1999;33:751-7.

- Yetis U, Ozcengiz G, Dilek FB, Ergen N, Erbay A, Dolek A. Heavy metal biosorption by white-rot fungi. Water Sci Technol 1998;38(4-5):323-30.

- Yetis U, Dolek A, Dilek FB, Ozcengiz G. The removal of Pb(II) by *Phanerochaete chrysosporium*. Water Res 2000;34(16):4090-100.

- Yiacuomi S and Tien C. Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions. Kluwer Academic Publishers, Boston, MA 1995.

- Yin P, Yu Q, Jin B, Ling Z. Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass cultured from starch wastewater. Water Res 1999;33(8):1960-3.

- Yoshimuira E, Kitai K, Nishizawa NK, Satake K, Mori S, Yamazaki S. Accumulation of metals and cellular distribution of aluminium in the liverwort *Scapania undulata* in acidic and neutral streams in Japan. J Environ Sci Health A 1998;33:671-80.

- Zajic JE, Chiu YS. Recovery of heavy metals by microbes. Developments in Industrial Microbiol 1972;13:91-100.

- Zarnovsky L, Derco J, Kuffa R and Drtil M. The influence of cadmium on activated sludge activity. Water Sci and Technol 1994;30(11):235-42.

- Zarraa MA. Adsorption equilibria of single-component and multi-component metal ions onto a scrap rubber. Adsorp Sci Technol 1998;16(6):493-502.

- Zauke GP, von Lemm R, Meurs HG, Butte W. Validation of estuarine gammarid collectives (Amphipoda: Crustacea) as biomonitors for cadmium in semi-controlled toxicokinetic flow-through experiments. Environ Pollut 1995;90:209-19.

- Zauke GP, Krause M, Weber A. Trace metals in mesozooplankton of the North Sea: concentrations in different taxa and preliminary results on bioaccumulation in copepod collectives (*Calanus finmarchicus* / *C helgolandicus*). Int Rev Ges Hydrobiol 1996a;81:141-60.

- Zauke GP, Ritterhoff J, Meurs HG. Theoretical background for the assesssment of the quality status of ecosystems: lessosns from studies of heavy metals in aquatic invertebrates. Senckenbergiana marit 1996b;27:207-14.

- Zenk MH. Heavy metal detoxification in higher plants: a review. Gene 1996;179:21-30.

- Zhang L, Zhao L, Yu Y, Chen C. Removal of lead from aqueous solution by non-living *Rhizopus nigricans*. Water Res 1998;32:1437-44.

- Zhang X, Luo S, Yang Q, Zhang H, Li J. Accumulation of uranium at low concentration by the green alga *Scenedesmus abliquus*. J Appl Phycol 1997;9:65-71.

- Zhao M, Duncan, JR. Removal and recovery of nickel from aqueous solution and electroplating rinse effluent using *Azolla filiculoides*. Process Biochem 1998;33(3):249-55.

- Zhou JL, Kiff RJ, Biomass J. The uptake of copper from aqueous solution by immobilized fungal biomass. J Chem Technol Biotechnol 1991;52:317-30.

- Zouboulis AI, Loukidou MX, Matis KA. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. Process Biochem 2004;39:909-16.

- Zulfadhly Z, Mashitah MD, Bhatia S. Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus*. Environ Pollut 2001;112:463-70.

Apêndice A

A. Resultados Experimentais dos ensaios de Contaminação/Descontaminação

A.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos no estudo da cinética de acumulação/eliminação de cádmio, crómio hexavalente, chumbo e zinco em função de factores como: concentração de metal em solução, pH, temperatura, intensidade luminosa, estado fisiológico e natureza da biomassa (época de colheita, biomassa viva/morta), dureza da água e exposição a ciclos consecutivos. Para o período de acumulação e de eliminação de metal foram retiradas amostras de musgo a intervalos de tempo previamente definidos, apresentando-se os respectivos dados experimentais sob a forma de tabela. No decurso das experiências foram também registados regularmente os valores da concentração de metal na água.

A.2 Experiência 1. Cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito da concentração.

Tabela A.1 *Concentração de Zn(II) na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação (mg l^{-1}).*

Tempo (h)	Tanque I	Tanque II	Tanque III	Tanque IV
Período de acumulação				
0	0,96	2,33	2,89	3,79
24	1,05	2,35	2,94	3,76
48	1,04	2,40	2,84	3,66
72	0,89	2,61	3,31	3,88
96	1,12	2,46	2,84	3,81
120	1,09	2,40	2,75	3,57
144	1,20	2,39	3,11	3,87
Média ± LC 95%	1,05 ± 0,07	2,42 ± 0,07	3,0 ± 0,1	3,76 ± 0,08
Período de eliminação				
147	0,01	0,09	0,16	0,14.
150	< 0,03	0,04	0,09	0,04
154	< 0,03	< 0,03	0,04	< 0,03
168	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
192	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
216	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
240	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
264	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03

LC 95% - Limite de confiança para 95%

Tabela A.2 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque I ($C_W = 1,05 \pm 0,07$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	94,8	0,573	0,029	302,1	
	101,6	0,453	0,023	222,9	262,5
4	101,6	1,560	0,080	787,2	
	101,5	1,416	0,071	697,7	742,4
10	101,8	3,370	0,168	1655,2	
	101,4	3,553	0,178	1752,0	1703,6
24	101,9	6,850	0,342	3361,1	
	101,1	6,545	0,327	3236,7	3298,9
48	100,8	6,545	0,327	3246,3	
	100,3	7,033	0,352	3506,0	3376,1
72	100,2	9,414	0,471	4697,6	
	101,1	9,170	0,458	4535,0	4616,3
96	101,0	10,208	0,510	5053,3	
	100,7	9,231	0,462	4583,3	4818,3
120	100,4	9,780	0,489	4870,6	
	101,3	10,330	0,517	5098,6	4984,6
144	99,8	9,902	0,495	4961,1	
	100,2	10,391	0,520	5185,0	5073,1
Período de eliminação					
147	102,4	9,402	0,470	4590,7	
	100,9	8,562	0,428	4243,0	4416,8
150	100,7	6,731	0,337	3342,0	
	99,5	6,578	0,329	3305,6	3323,8
154	96,6	6,273	0,314	3246,8	
	100,5	6,197	0,310	3082,9	3164,9
168	99,7	3,984	0,199	1997,8	
	101,1	4,823	0,241	2385,2	2191,5
192	101,3	2,915	0,146	1438,9	
	100,0	2,534	0,127	1266,8	1352,8
216	101,0	1,923	0,096	952,0	
	101,7	2,381	0,119	1170,6	1061,3
240	98,9	1,923	0,096	972,2	
	99,9	2,228	0,111	1115,3	1043,8
264	100,7	2,152	0,108	1068,5	
	99,7	1,999	0,100	1002,7	1035,6

C Zn(II) – Concentração de zinco na amostra de musgo digerida
MZn/Mmusgo – Massa de zinco/massa de musgo em peso seco

Tabela A.3 *Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque II ($C_W = 2,42 \pm 0,07$ mg l^{-1}).*

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	94,8	0,573	0,029	302,1	
	101,6	0,453	0,023	222,9	262,5
4	98,5	2,618	0,131	1329,1	
	100,2	2,559	0,128	1276,9	1303,0
10	99,9	5,210	0,261	2607,6	
	100,7	5,150	0,258	2557,3	2582,5
24	98,7	7,831	0,392	3967,3	
	101,4	8,368	0,418	4126,0	4046,7
48	100,7	13,342	0,667	6624,8	
	99,9	13,461	0,673	6737,5	6681,1
72	98,9	13,312	0,666	6730,3	
	100,0	14,057	0,703	7028,6	6879,4
96	99,1	15,785	0,789	7964,1	
	98,9	15,606	0,780	7889,9	7927,0
120	100,7	16,302	0,815	8094,2	
	99,8	16,004	0,800	8018,0	8056,1
144	101,0	15,780	0,789	7812,1	
	100,6	16,600	0,830	8250,3	8031,2
Período de eliminação					
147	100,1	12,578	0,629	6282,8	
	101,7	13,919	0,696	6843,0	6562,9
150	101,2	12,057	0,603	5957,0	
	101,8	12,504	0,625	6141,3	6049,1
154	99,2	11,685	0,584	5889,4	
	101,8	11,908	0,595	5848,7	5869,0
168	99,6	9,525	0,476	4781,6	
	98,5	9,823	0,491	4986,2	4883,9
192	100,2	5,652	0,283	2820,5	
	99,6	5,354	0,268	2688,0	2754,3
216	101,5	5,503	0,275	2711,1	
	100,2	5,206	0,260	2597,6	2654,3
240	100,3	5,280	0,264	2632,1	
	99,9	5,354	0,268	2679,9	2656,0
264	100,5	4,386	0,219	2182,3	
	100,7	4,759	0,238	2362,8	2272,5

Tabela A.4 *Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque III ($C_W = 3,0 \pm 0,1$ mg l^{-1}).*

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Periodo de acumulação					
0	94,8	0,573	0,029	302,1	
	101,6	0,453	0,023	222,9	262,5
4	98,3	3,126	0,156	1590,0	
	100,4	3,126	0,156	1556,7	1573,3
10	100,4	6,877	0,344	3424,8	
	102,4	7,071	0,354	3452,8	3438,8
24	100,1	9,128	0,456	4559,2	
	100,8	9,016	0,451	4472,4	4515,8
48	99,7	13,184	0,659	6611,9	
	100,9	13,573	0,679	6726,1	6669,0
72	99,6	16,220	0,811	8142,5	
	99,0	15,942	0,797	8051,5	8097,0
96	100,5	18,651	0,933	9279,1	
	100,6	17,887	0,894	8890,1	9084,6
120	100,7	19,137	0,957	9502,1	
	101,4	19,832	0,992	9779,0	9640,6
144	99,3	19,693	0,985	9915,9	
	102,2	20,596	1,030	10076,3	9996,1
Periodo de eliminação					
147	100,4	13,233	0,662	6590,1	
	98,0	13,163	0,658	6716,0	6653,0*
150	100,3	15,386	0,769	7670,1	
	100,4	14,969	0,748	7454,9	7562,5
154	100,5	13,372	0,669	6652,6	
	103,0	14,553	0,728	7064,4	6858,5
168	100,3	8,857	0,443	4415,1	
	100,9	9,065	0,453	4492,1	4453,6
192	100,0	7,606	0,380	3803,1	
	99,7	7,676	0,384	3849,4	3826,3
216	101,2	8,996	0,450	4444,4	
	100,4	8,231	0,412	4099,3	4271,9
240	99,8	4,967	0,248	2488,3	
	99,8	4,828	0,241	2418,7	2453,5
264	99,8	4,133	0,207	2070,7	
	101,2	5,800	0,290	2865,7	2468,2

* ponto experimental rejeitado

Tabela A.5 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque IV ($C_W = 3,76 \pm 0,08$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	94,8	0,573	0,029	302,1	
	101,6	0,453	0,023	222,9	262,5
4	101,1	3,320	0,166	1642,1	
	100,3	3,237	0,162	1613,7	1627,9
10	101,5	4,515	0,226	2224,2	
	100,2	4,432	0,222	2211,5	2217,8
24	101,9	9,433	0,472	4628,6	
	102,2	10,156	0,508	4968,5	4798,6
48	100,6	15,602	0,780	7754,3	
	100,1	15,435	0,772	7709,7	7732,0
72	101,8	18,720	0,936	9194,7	
	100,0	17,956	0,898	8978,2	9086,5
96	100,7	20,457	1,023	10157,4	
	101,2	22,055	1,103	10896,6	10527,0
120	101,2	20,596	1,030	10175,9	
	100,8	20,388	1,019	10112,9	10144,4
144	100,1	23,166	1,158	11571,5	
	101,0	24,000	1,200	11881,1	11726,3
Período de eliminação					
147	99,8	18,095	0,905	9065,8	
	100,4	18,026	0,901	8977,0	9021,4
150	100,0	13,997	0,700	6998,5	
	102,3	14,275	0,714	6976,9	6987,7
154	100,8	17,331	0,867	8596,8	
	100,3	17,748	0,887	8847,5	8722,1
168	101,3	14,622	0,731	7217,2	
	101,2	14,761	0,738	7293,0	7255,1
192	99,4	12,260	0,613	6167,2	
	102,0	12,677	0,634	6214,3	6190,7
216	99,4	15,456	0,773	7766,7	
	99,5	15,386	0,769	7739,6	7753,1
240	101,3	7,537	0,377	3720,1	
	100,8	6,564	0,328	3256,1	3488,1
264	101,6	5,036	0,252	2478,4	
	100,4	3,786	0,189	1885,4	2181,9

A.3 Experiência 2. Cinética de acumulação/eliminação de Cd(II) pela *F. antipyretica*: efeito da concentração.

Tabela A.6 *Concentração de Cd(II) na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação da (mg l^{-1}).*

Tempo (h)	Tanque I	Tanque II	Tanque III	Tanque IV
Período de acumulação				
24	0,44	0,97	1,64	2,45
48	0,66	0,93	1,57	2,30
72	0,61	0,91	1,61	2,35
96	0,65	0,93	1,61	2,30
120	0,77	0,98	1,59	2,23
144	0,76	0,83	1,36	1,97
Média ± LC 95%	0,64 ± 0,04	0,92 ± 0,08	1,6 ± 0,1	2,3 ± 0,1
Período de eliminação				
168	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
194	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
217	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
240	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
288	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
336	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03

Tabela A.7 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cd(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque I ($C_W = 0,64 \pm 0,04$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Cd(II) (mg l^{-1})	Massa Cd (mg)	MCd/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	100,2	0,068	0,003	34,1	
	100,5	0,064	0,003	32,0	33,1
5	101,6	1,702	0,085	837,5	
	101,5	1,733	0,087	853,7	845,6
10	100,7	2,220	0,111	1102,4	
	101,0	2,123	0,106	1050,9	1076,6
24	100,8	2,279	0,114	1130,6	
	100,1	2,380	0,119	1189,0	1159,8
48	100,9	3,139	0,157	1555,5	
	100,7	2,948	0,147	1463,5	1509,5
72	100,6	3,828	0,191	1902,6	
	100,5	4,096	0,205	2037,8	1970,2
96	100,8	3,988	0,199	1978,2	
	100,5	4,085	0,204	2032,6	2005,4
120	100,8	4,329	0,216	2147,4	
	100,4	4,562	0,228	2272,0	2209,7
144	101,3	5,738	0,287	2832,4	
	100,5	5,411	0,271	2692,2	2762,3
Período de eliminação					
147	102,3	3,812	0,191	1863,3	
	102,8	3,496	0,175	1700,2	1781,8
152	101,5	2,450	0,122	1206,8	
	100,7	2,551	0,128	1266,5	1236,7
168	100,6	2,424	0,121	1204,7	
	100,9	2,328	0,116	1153,7	1179,2
194	100,9	2,373	0,119	1176,1	
	100,8	2,192	0,110	1087,5	1131,8
217	100,8	2,747	0,137	1362,8	
	100,4	2,836	0,142	1412,4	1387,6
240	103,9	1,945	0,097	936,1	
	103,5	1,957	0,098	945,6	940,9
288	104,4	1,827	0,091	875,0	
	101,8	1,808	0,090	887,9	881,5
336	103,4	1,810	0,090	875,0	
	104,7	1,787	0,089	853,4	864,2

C Cd(II) – Concentração de cádmio na amostra de musgo digerida
MCd/Mmusgo – Massa de cádmio/massa de musgo em peso seco

Tabela A.8 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cd(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque II ($C_W = 0,92 \pm 0,08$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Cd(II) (mg l^{-1})	Massa Cd (mg)	MCd/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	100,2	0,068	0,003	34,1	
	100,5	0,064	0,003	32,0	33,1
5	101,2	1,589	0,079	785,3	
	102,6	1,491	0,075	726,8	756,1
10	100,3	1,639	0,082	816,8	
	101,3	1,786	0,089	881,4	849,1
24	100,9	3,110	0,156	1541,3	
	100,2	3,356	0,168	1674,4	1607,9
48	101,4	4,091	0,205	2017,5	
	102,6	4,141	0,207	2017,8	2017,6
72	101,1	3,944	0,197	1950,7	
	100,3	3,797	0,190	1892,9	1921,8
96	100,8	4,925	0,246	2443,2	
	101,2	4,876	0,244	2409,3	2426,2
120	100,4	5,318	0,266	2648,4	
	101,2	5,759	0,288	2845,6	2747,0
144	103,0	6,201	0,310	3010,2	
	100,4	5,808	0,290	2892,7	2951,4
Período de eliminação					
147	100,9	5,185	0,259	2569,6	
	102,7	5,333	0,267	2596,2	2582,9
152	101,0	2,904	0,145	1437,7	
	100,8	2,806	0,140	1391,9	1414,8
168	100,3	3,542	0,177	1765,7	
	100,8	3,468	0,173	1720,4	1743,1
194	100,8	3,125	0,156	1550,1	
	100,1	2,782	0,139	1389,4	1469,8
217	101,9	2,659	0,133	1304,7	
	100,0	2,340	0,117	1170,0	1237,4
240	101,3	1,531	0,077	755,5	
	103,2	1,849	0,092	896,1	825,8
288	101,4	2,070	0,104	1020,8	
	102,5	2,021	0,101	986,0	1003,4
336	101,0	1,482	0,074	733,4	
	100,5	1,334	0,067	663,9	698,7

Tabela A.9 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cd(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque III ($C_W = 1,6 \pm 0,1$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Cd(II) (mg l^{-1})	Massa Cd (mg)	MCd/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Periodo de acumulação					
0	100,2	0,068	0,003	34,1	
	100,5	0,064	0,003	32,0	33,1
5	101,1	1,576	0,079	779,6	
	100,3	1,636	0,082	815,4	797,5
10	103,9	3,537	0,177	1702,1	
	100,8	3,699	0,185	1835,0	1768,5
24	101,7	7,545	0,377	3709,5	
	100,7	7,074	0,354	3512,3	3610,9*
48	100,1	5,232	0,262	2613,4	
	101,8	5,224	0,261	2565,9	2589,7
72	101,0	5,501	0,275	2723,5	
	101,0	5,656	0,283	2800,0	2761,7
96	101,2	7,739	0,387	3823,7	
	100,8	6,848	0,342	3396,9	3610,3
120	103,3	8,579	0,429	4152,4	
	102,0	8,682	0,434	4255,8	4204,1
144	100,8	8,127	0,406	4031,4	
	100,8	7,822	0,391	3880,2	3955,8
Periodo de eliminação					
147	100,6	4,317	0,216	2145,7	
	102,6	4,315	0,216	2102,9	2124,3
152	101,8	4,351	0,218	2137,0	
	101,0	4,592	0,230	2273,5	2205,2
168	101,7	4,729	0,237	2325,0	
	102,2	5,099	0,255	2494,8	2409,9
194	101,5	4,117	0,206	2028,2	
	101,1	4,048	0,202	2001,9	2015,0
217	102,7	-	-	-	
	100,6	1,957	0,098	972,5	972,5*
240	100,1	3,042	0,152	1519,4	
	101,8	3,095	0,155	1520,3	1519,8
288	103,1	4,472	0,224	2168,6	
	102,3	4,315	0,216	2109,1	2138,8
336	101,6	2,398	0,120	1180,2	
	103,2	2,784	0,139	1349,0	1264,6

* pontos experimentais rejeitados

Tabela A.10 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cd(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque IV ($C_W = 2,3 \pm 0,1$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Cd(II) (mg l^{-1})	Massa Cd (mg)	MCd/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	100,2	0,068	0,003	34,1	
	100,5	0,064	0,003	32,0	33,1
5	101,3	3,074	0,154	1517,3	
	101,5	3,188	0,159	1570,7	1544,0
10	101,6	4,282	0,214	2107,4	
	100,8	4,186	0,209	2076,3	2091,8
24	101,6	6,906	0,345	3398,6	
	101,5	6,892	0,345	3394,9	3396,7
48	102,9	7,753	0,388	3767,3	
	102,4	7,789	0,389	3803,13	3785,2
72	101,3	7,263	0,363	3585,1	
	102,4	7,242	0,362	3536,1	3560,6
96	100,4	5,641	0,282	2809,0	
	101,4	5,601	0,280	2762,0	2785,5
120	100,7	6,777	0,339	3365,1	
	102,0	6,738	0,337	3302,9	3334,0
144	101,6	6,870	0,344	3381,0	
	100,6	7,946	0,397	3949,4	3665,2
Período de eliminação					
147	101,7	4,386	0,219	2156,23	
	100,4	4,234	0,212	2108,6	2132,4
152	102,1	4,221	0,211	2067,3	
	101,8	4,023	0,201	1976,0	2021,7
168	102,1	2,940	0,147	1439,8	
	100,9	3,274	0,164	1622,5	1531,1
194	100,9	3,496	0,175	1732,3	
	100,9	3,480	0,174	1724,4	1728,4
217	101,5	3,314	0,166	1632,3	
	101,2	3,205	0,160	1583,3	1607,8
240	101,5	2,604	0,130	1282,8	
	100,8	2,650	0,133	1314,7	1298,8
288	102,3	2,761	0,138	1349,6	
	100,6	2,844	0,142	1413,3	1381,4
336	100,9	3,215	0,161	1593,3	
	100,8	3,408	0,170	1690,6	1642,0

A.4 Experiência 3. Cinética de acumulação/eliminação de Pb(II) pela *F. antipyretica*: efeito da concentração.

Tabela A.11 Concentração de Pb(II) na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação (mg l^{-1}).

Tempo (h)	Tanque I	Tanque II	Tanque III	Tanque IV
Período de acumulação				
24	0,90	1,44	1,59	2,07
48	0,96	1,67	1,76	2,21
72	0,93	1,56	1,70	2,21
96	0,93	1,73	1,76	2,24
120	0,90	1,59	1,67	2,19
144	0,96	1,62	1,73	2,24
Média ± LC 95%	0,93 ± 0,02	1,60 ± 0,08	1,70 ± 0,05	2,19 ± 0,05
Período de eliminação				
168	0,05	0,05	0,08	0,08
192	< 0,03	0,05	< 0,03	0,05
216	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
240	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
288	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
336	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
412	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
479	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03

Tabela A.12 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Pb(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque I (C_W = 0,93 ± 0,02 mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Pb(II) (mg l^{-1})	Massa Pb (mg)	MPb/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	103,7	0,268	0,013	129,0	
	102,4	0,203	0,010	99,1	114,1
5	103,8	4,798	0,240	2311,0	
	103,1	4,621	0,231	2240,9	2275,9
10	104,2	7,875	0,394	3778,7	
	104,8	7,422	0,371	3541,1	3659,9
24	103,5	17,545	0,877	8475,8	
	104,6	17,448	0,872	8340,3	8408,0
48	107,7	29,321	1,466	13612,4	
	105,0	27,639	1,382	13161,6	13387,0
72	103,9	52,488	2,624	25258,8	
	102,0	35,243	1,762	17276,0	21267,4
96	104,6	34,394	1,720	16440,5	
	105,7	34,818	1,741	16470,3	16455,4*
120	103,2	53,144	2,657	25748,1	
	100,1	50,261	2,513	25105,6	25426,9
144	101,5	54,679	2,734	26935,3	
	100,8	52,925	2,646	26252,6	26593,9
Período de eliminação					
147	103,9	60,343	3,017	29038,8	
	104,6	44,984	2,249	21502,9	25270,9
152	105,8	36,253	1,813	17132,7	
	103,4	27,120	1,356	13114,1	15123,4*
168	105,2	40,585	2,029	19289,4	
	108,4	44,518	2,226	20534,0	19911,7
192	107,8	40,585	2,029	18824,1	
	102,6	41,967	2,098	20451,6	19637,9
216	102,4	34,223	1,711	16710,6	
	101,5	33,774	1,689	16637,6	16674,1
240	105,1	31,762	1,588	15110,4	
	102,6	28,880	1,444	14073,9	14592,2
288	104,0	28,439	1,422	13672,5	
	103,0	30,872	1,544	14986,5	14329,5
336	104,4	23,848	1,192	11421,5	
	104,4	24,500	1,225	11733,5	11577,5
412	101,7	24,717	1,236	12151,9	
	106,4	27,779	1,389	13053,9	12602,9
479	102,5	25,807	1,290	12588,7	
	105,5	26,244	1,312	12437,9	12513,3

C Pb(II) – Concentração de chumbo na amostra de musgo digerida
MPb/Mmusgo – Massa de chumbo/massa de musgo em peso seco
* ponto experimental rejeitado

Tabela A.13 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Pb(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque II ($C_W = 1,60 \pm 0,08$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Pb(II) (mg l^{-1})	Massa Pb (mg)	MPb/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	103,7	0,268	0,013	129,0	
	102,4	0,203	0,010	99,1	114,1
5	102,3	11,004	0,550	5378,5	
	104,0	10,873	0,544	5227,5	5303,0
10	102,5	14,522	0,726	7083,9	
	103,1	16,432	0,822	7969,1	7526,5
24	104,1	23,744	1,187	11404,5	
	101,6	22,961	1,148	11299,8	11352,1
48	106,0	38,109	1,905	17976,1	
	103,3	37,703	1,885	18249,3	18112,7
72	102,5	44,256	2,213	21588,2	
	104,7	44,256	2,213	21134,5	21361,3
96	102,9	53,879	2,694	26180,4	
	104,2	55,579	2,779	26669,2	26424,8
120	100,5	58,572	2,929	29140,2	
	102,1	63,326	3,166	31011,6	30075,9
144	101,3	69,911	3,496	34507,1	
	100,5	65,507	3,275	32590,7	33548,9
Período de eliminação					
147	103,4	51,460	2,573	24884,0	
	105,2	53,428	2,671	25393,5	25138,7*
152	102,9	49,034	2,452	23826,0	
	102,3	50,000	2,500	24437,9	24132,0*
168	102,3	59,484	2,974	29073,5	
	103,9	61,297	3,065	29498,0	29285,8
192	103,9	50,000	2,500	24061,6	
	102,8	51,950	2,597	25267,4	24664,5
216	103,1	48,313	2,416	23430,2	
	102,0	48,793	2,440	23918,3	23674,2
240	103,7	45,461	2,273	21919,6	
	104,9	45,933	2,297	21893,7	21906,7
288	102,3	40,356	2,018	19724,4	
	102,7	40,814	2,041	19870,5	19797,5
336	103,2	36,737	1,837	17799,1	
	102,1	36,514	1,826	17881,3	17840,2
412	104,3	32,754	1,638	15701,7	
	104,6	37,635	1,882	17989,9	16845,8
479	103,7	34,072	1,704	16428,0	
	104,1	35,622	1,781	17109,4	16768,7

* ponto experimental rejeitado

Tabela A.14 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Pb(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque III ($C_W = 1,70 \pm 0,05$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Pb(II) (mg l^{-1})	Massa Pb (mg)	MPb/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Periodo de acumulação					
0	103,7	0,268	0,013	129,0	
	102,4	0,203	0,010	99,1	114,1
5	102,4	9,480	0,474	4629,1	
	103,2	9,516	0,476	4610,5	4619,8
10	103,8	12,764	0,638	6148,2	
	103,0	12,374	0,619	6006,7	6077,5
24	103,9	27,462	1,373	13215,5	
	103,4	26,726	1,336	12923,4	13069,4
48	102,7	34,506	1,725	16799,2	
	102,6	39,757	1,988	19374,8	18087,0
72	104,1	45,062	2,253	21643,8	
	102,4	44,301	2,215	21631,5	21637,6
96	104,8	59,747	2,987	28505,4	
	103,7	57,400	2,870	27676,0	28090,7
120	102,3	66,459	3,323	32482,4	
	100,8	62,500	3,125	31002,0	31742,2
144	100,4	68,451	3,423	34088,9	
	102,2	71,252	3,563	34859,3	34474,1
Periodo de eliminação					
147	102,3	67,869	3,393	33171,5	
	102,8	65,339	3,267	31779,7	32475,6
152	102,0	59,475	2,974	29154,5	
	102,2	70,899	3,545	34686,2	31920,3
168	103,5	52,466	2,623	25346,1	
	104,2	62,162	3,108	29828,1	27587,1
192	103,9	49,255	2,463	23702,9	
	102,2	49,680	2,484	24305,4	24004,2
216	102,6	41,930	2,096	20433,6	
	103,2	40,083	2,004	19419,9	19926,7*
240	101,9	44,832	2,242	21998,2	
	102,2	43,169	2,158	21120,0	21559,1
288	101,8	42,342	2,117	20796,8	
	102,8	44,415	2,221	21602,8	21199,8
336	103,2	38,047	1,902	18433,5	
	102,0	35,827	1,791	17562,3	17997,9
412	103,3	36,430	1,822	17633,3	
	101,9	35,225	1,761	17284,2	17458,7
479	103,4	36,229	1,811	17518,9	
	103,3	35,827	1,791	17341,2	17430,1

* ponto experimental rejeitado

Tabela A.15 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Pb(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque IV ($C_W = 2,19 \pm 0,05$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Pb(II) (mg l^{-1})	Massa Pb (mg)	MPb/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	103,7	0,268	0,013	129,0	
	102,4	0,203	0,010	99,1	114,1
5	101,3	13,374	0,669	6601,4	
	103,3	12,298	0,615	5952,4	6276,9
10	102,6	22,262	1,113	10849,1	
	102,7	21,620	1,081	10526,0	10687,5
24	104,1	36,275	1,814	17423,1	
	103,6	37,931	1,897	18306,6	17864,8
48	105,4	54,828	2,741	26009,4	
	105,5	57,590	2,880	27293,9	26651,6
72	103,4	65,980	3,299	31905,2	
	102,4	67,394	3,370	32907,1	32406,2
96	102,5	72,020	3,601	35131,9	
	102,6	72,378	3,619	35272,1	35202,0
120	100,3	84,727	4,236	42236,9	
	100,8	86,574	4,329	42943,3	42590,1
144	101,2	94,796	4,740	46836,0	
	100,9	92,162	4,608	45670,1	46253,1
Período de eliminação					
147	104,7	107,974	5,399	51563,6	
	102,6	105,330	5,266	51330,3	51447,0*
152	105,2	79,521	3,976	37795,3	
	103,9	79,075	3,954	38053,4	37924,4
168	104,3	83,590	4,179	40071,8	
	102,2	84,737	4,237	41456,6	40764,2
192	103,4	80,417	4,021	38886,4	
	103,5	77,081	3,854	37237,1	38061,8
216	105,0	64,321	3,216	30628,8	
	105,6	64,732	3,237	30649,6	30639,2
240	103,0	64,321	3,216	31223,6	
	102,0	61,465	3,073	30129,7	30676,6
288	102,9	64,321	3,216	31253,9	
	103,5	64,321	3,216	31072,7	31163,3
336	105,9	54,894	2,745	25918,0	
	103,5	52,365	2,618	25296,9	25607,4
412	102,8	56,467	2,823	27464,5	
	103,5	44,214	2,211	21359,5	24412,0
479	102,9	44,028	2,201	21393,8	
	103,6	44,959	2,248	21698,3	21546,1

* ponto experimental rejeitado

A.5 Experiência 4. Cinética de acumulação/eliminação de Cr(VI) pela *F. antipyretica*: efeito da concentração.

Tabela A.16 Concentração de Cr(VI) na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação (mg l^{-1}).

Tempo (h)	Tanque I	Tanque II	Tanque III	Tanque IV
Período de acumulação				
5	1,71	3,22	4,49	4,50
24	1,75	3,22	4,37	3,99
48	1,67	3,06	4,20	4,27
72	1,69	3,09	4,14	4,07
96	2,03	3,15	4,37	4,34
124	1,59	2,91	3,87	4,25
Média ± LC 95%	1,7 ± 0,2	3,1 ± 0,1	4,2 ± 0,2	4,2 ± 0,2
Período de eliminação				
168	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
192	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
216	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
242	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
264	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
312	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03

Tabela A.17 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cr(VI) por Fontinalis antipyretica: Tanque I ($C_W = 1,7 \pm 0,2$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Cr(VI) (mg l^{-1})	Massa Cr (mg)	MCr/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	102,3	0,030	0,002	14,8	
	100,6	0,008	0,001	4,2	9,5
5	102,1	0,215	0,011	105,3	
	100,9	0,198	0,010	98,1	101,7
10	101,2	0,413	0,021	204,3	
	100,5	0,391	0,020	194,6	199,4
24	101,3	1,098	0,055	541,8	
	101,3	1,098	0,055	541,8	541,8
48	101,4	2,017	0,101	994,5	
	101,2	2,319	0,116	1145,9	1070,2
72	101,2	2,152	0,108	1063,4	
	101,7	2,171	0,109	1067,5	1065,4*
96	100,6	4,123	0,206	2049,1	
	101,3	4,219	0,211	2082,3	2065,7
121	101,0	3,828	0,191	1895,0	
	101,4	3,699	0,185	1824,0	1859,5*
144	101,6	4,776	0,239	2350,6	
	101,4	4,664	0,233	2299,7	2325,2
Período de eliminação					
147	100.8	4,350	0,217	2157,7	
	101,4	4,545	0,227	2241,3	2199,5
152	100,6	4,093	0,205	2034,3	
	100,9	4,221	0,211	2091,7	2063,0
168	101,3	4,008	0,200	1978,5	
	101,4	4,093	0,205	2018,3	1998,4
192	100,9	3,563	0,178	1765,6	
	101,0	3,485	0,174	1725,3	1745,5
216	100,6	3,660	0,183	1819,0	
	101,3	3,504	0,175	1729,3	1774,1
242	100,3	3,367	0,168	1678,5	
	100,5	3,327	0,166	1655,0	1666,8
264	100,9	3,022	0,151	1497,4	
	100,8	2,862	0,143	1419,5	1458,5
312	100,7	3,302	0,165	1639,7	
	101,1	3,373	0,169	1668,3	1654,0*

C Cr(VI) – Concentração de crómio(VI) na amostra de musgo digerida
MCr/Mmusgo – Massa de crómio(VI)/massa de musgo em peso seco
* ponto experimental rejeitado

Tabela A.18 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cr(VI) por Fontinalis antipyretica: Tanque II ($C_W = 3,1 \pm 0,1$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Cr(VI) (mg l^{-1})	Massa Cr (mg)	MCr/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	102,3	0,030	0,002	14,8	
	100,6	0,008	0,001	4,2	9,5
5	101,3	0,478	0,024	235,9	
	100,9	0,420	0,021	208,1	222,0
10	101,6	0,523	0,026	257,3	
	101,5	0,515	0,026	253,5	255,4
24	101,7	1,606	0,080	789,3	
	101,1	1,568	0,078	775,7	782,5
48	101,4	3,099	0,155	1528,1	
	101,0	2,844	0,142	1408,0	1468,0
72	100,7	3,634	0,182	1804,4	
	101,0	3,598	0,180	1781,1	1792,8
96	102,0	3,969	0,198	1945,6	
	101,3	3,909	0,195	1929,5	1937,6
121	101,4	4,052	0,203	1998,0	
	102,2	4,240	0,212	2074,4	2036,2
144	101,5	4,799	0,240	2364,0	
	100,9	4,720	0,236	2339,0	2351,5
Período de eliminação					
147	100,7	4,474	0,224	2221,3	
	101,3	4,410	0,220	2176,5	2198,9
152	101,2	4,467	0,223	2207,2	
	101,6	4,244	0,212	2088,8	2148,0
168	101,9	4,102	0,205	2012,7	
	101,7	4,346	0,217	2136,6	2074,6
192	100,5	3,731	0,187	1856,4	
	101,0	3,794	0,190	1878,4	1867,4
216	101,5	2,954	0,148	1455,0	
	101,4	2,979	0,149	1468,8	1461,9
242	101,5	3,715	0,186	1830,1	
	101,8	3,776	0,189	1854,7	1842,4*
264	100,7	2,434	0,122	1208,6	
	100,9	2,455	0,123	1216,4	1212,5
312	101,3	2,166	0,108	1069,1	
	100,6	2,367	0,118	1176,5	1122,8

* ponto experimental rejeitado

Tabela A.19 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cr(VI) por Fontinalis antipyretica: Tanque III ($C_W = 4,2 \pm 0,2$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Cr(VI) (mg l^{-1})	Massa Cr (mg)	MCr/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	102,3	0,030	0,002	14,8	
	100,6	0,008	0,001	4,2	9,5
5	101,7	0,334	0,017	164,3	
	101,0	0,267	0,013	132,1	148,2
10	101,6	0,762	0,038	375,2	
	101,3	0,781	0,039	385,4	380,3
24	100,8	1,312	0,066	650,9	
	101,2	1,288	0,064	636,3	643,6
48	101,1	2,810	0,140	1389,6	
	101,9	2,852	0,143	1399,3	1394,4
72	101,9	3,648	0,182	1790,1	
	101,4	3,727	0,186	1837,9	1814,0
96	101,5	4,194	0,210	2066,0	
	100,8	4,175	0,209	2070,9	2068,4
121	101,6	3,564	0,178	1753,8	
	101,0	3,434	0,172	1699,8	1726,8*
144	100,9	5,094	0,255	2524,2	
	101,3	5,207	0,260	2569,9	2547,0
Período de eliminação					
147	101,2	5,074	0,254	2506,8	
	100,8	5,094	0,255	2526,7	2516,8
152	100,7	4,973	0,249	2469,4	
	100,5	4,991	0,250	2483,1	2476,3
168	101,0	4,637	0,232	2295,8	
	101,5	4,716	0,236	2323,0	2309,4
192	101,4	4,603	0,230	2269,7	
	100,9	4,431	0,222	2195,7	2232,7
216	101,1	4,114	0,206	2034,8	
	102,2	4,131	0,207	2021,1	2027,9*
242	101,3	4,425	0,221	2183,9	
	101,1	4,461	0,223	2206,2	2195,0
264	100,4	3,386	0,169	1686,2	
	100,4	3,120	0,156	1554,0	1620,1*
312	100,5	4,139	0,207	2059,4	
	100,6	4,152	0,208	2063,6	2061,5

* ponto experimental rejeitado

Tabela A.20 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cr(VI) por Fontinalis antipyretica: Tanque IV ($C_W = 4,2 \pm 0,2$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Cr(VI) (mg l^{-1})	Massa Cr (mg)	MCr/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	102,3	0,030	0,002	14,8	
	100,6	0,008	0,001	4,2	9,5
5	101,1	0,306	0,015	151,5	
	101,1	0,257	0,013	127,1	139,3
10	101,6	0,503	0,025	247,5	
	101,1	0,541	0,027	267,6	257,6
24	100,3	1,253	0,063	624,7	
	100,6	1,165	0,058	579,0	601,8
48	101,1	3,336	0,167	1650,1	
	101,1	3,220	0,161	1592,6	1621,3
72	100,7	3,809	0,190	1891,1	
	100,9	3,774	0,189	1870,2	1880,7
96	101,4	3,926	0,196	1935,7	
	101,3	3,994	0,200	1971,3	1953,5
121	101,1	4,463	0,223	2207,2	
	101,3	4,408	0,220	2175,5	2191,4
144	100,3	4,858	0,243	2421,9	
	100,6	4,856	0,243	2413,5	2417,7
Período de eliminação					
147	101,7	4,594	0,230	2258,7	
	100,6	4,560	0,228	2266,2	2262,5
152	101,4	4,484	0,224	2211,3	
	101,8	4,465	0,223	2193,1	2202,2
168	101,6	4,551	0,228	2239,7	
	100,8	4,284	0,214	2125,2	2182,5
192	100,6	4,536	0,227	2254,5	
	100,8	4,010	0,201	1989,3	2121,9
216	101,7	3,699	0,185	1818,5	
	100,6	3,839	0,192	1908,3	1863,4
242	101,2	3,484	0,174	1721,1	
	100,3	3,269	0,163	1629,8	1675,4
264	101,1	3,538	0,177	1749,5	
	100,5	3,295	0,165	1639,3	1694,4
312	100,4	3,416	0,171	1701,1	
	101,0	3,462	0,173	1713,6	1707,4

A.6 Experiência 5. Cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito do pH do meio.

Tabela A.21 Concentração de Zn(II) (mg l^{-1}) e pH na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação.

Tempo (h)	Tanque I		Tanque II		Tanque III	
	C (mg l^{-1})	pH	C (mg l^{-1})	pH	C (mg l^{-1})	pH
Período de acumulação						
0	2,41	2,71	2,50	6,42	2,66	7,21
24	2,37	2,72	2,59	6,36	2,48	7,17
48	2,41	2,69	2,75	6,36	2,39	7,22
72	2,35	2,80	2,52	6,34	2,50	7,21
96	2,37	2,75	2,64	6,40	2,43	7,20
120	2,28	2,80	2,61	6,20	2,28	7,16
144	2,26	2,72	2,55	6,75	2,30	7,20
Média ± LC 95%	2,35 ± 0,04	2,74 ± 0,03	2,59 ± 0,06	6,4 ± 0,1	2,4 ± 0,1	7,20 ± 0,02
Período de eliminação						
150	0,116	-	0,145	-	0,160	-
168	< 0,03	7,73	< 0,03	7,77	< 0,03	7,73
192	< 0,03	7,33	< 0,03	7,30	< 0,03	7,32
216	< 0,03	7,32	< 0,03	7,55	< 0,03	7,55
242	< 0,03	7,31	< 0,03	7,32	< 0,03	7,42
264	< 0,03	7,32	< 0,03	7,33	< 0,03	7,35
Média ± LC 95%	< 0,03	7,4 ± 0,2	< 0,03	7,5 ± 0,2	< 0,03	7,5 ± 0,2

Tabela A.22 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque I (C_W = 2,35 ± 0,04 mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação: pH=2,74 ± 0,03					
0	102,6	2,413	0,121	1175,9	
	100,9	2,371	0,119	1174,9	1175,4
4	101,5	1,685	0,084	830,1	
	104,2	1,739	0,087	834,3	832,2
10	101,8	0,946	0,047	464,4	
	101,8	0,869	0,043	426,8	445,6
24	101,6	0,524	0,026	257,9	
	99,0	0,486	0,024	245,4	251,7
48	101,2	0,390	0,020	192,7	
	104,3	0,367	0,018	176,0	184,3
72	104,3	0,425	0,021	203,5	
	103,3	0,409	0,020	198,1	200,8
96	103,1	0,448	0,022	217,0	
	100,9	0,359	0,018	178,1	197,6
121	101,9	0,394	0,020	193,3	
	102,0	0,405	0,020	198,7	196,0
144	101,3	0,390	0,020	192,5	
	100,5	0,398	0,020	197,9	195,2
Período de eliminação: pH=7,4 ± 0,2					
147	100,9	0,995	0,050	493,3	
	100,3	0,965	0,048	480,9	487,1
150	101,9	0,892	0,045	437,7	
	103,0	0,911	0,046	442,3	440,0
154	101,4	0,857	0,043	422,8	
	101,1	0,900	0,045	444,9	433,9
168	100,2	0,743	0,037	370,5	
	102,0	0,708	0,035	347,1	358,8
192	100,7	0,720	0,036	357,3	
	102,3	0,766	0,038	374,2	365,7
216	100,9	0,635	0,032	314,8	
	100,9	0,639	0,032	316,7	315,7
240	100,6	0,643	0,032	319,5	
	101,5	0,643	0,032	316,7	318,1
264	100,4	0,612	0,031	304,9	
	100,9	0,635	0,032	314,8	309,9

Tabela A.23 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque II (C_W = 2,59 ± 0,06 mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação: pH=6,4 ± 0,1					
0	102,6	2,413	0,121	1175,9	
	100,9	2,371	0,119	1174,9	1175,4
4	103,0	2,506	0,125	1216,5	
	103,5	2,653	0,133	1281,6	1249,1
10	100,5	2,702	0,135	1344,3	
	100,3	2,653	0,133	1322,5	1333,4
24	102,0	2,653	0,133	1300,5	
	103,2	3,143	0,157	1523,0	1411,7
48	102,1	2,727	0,136	1335,2	
	104,4	3,340	0,167	1599,4	1467,3
72	101,8	2,947	0,147	1447,6	
	104,0	3,389	0,169	1629,1	1538,3
96	101,0	3,192	0,160	1580,4	
	100,3	3,094	0,155	1542,6	1561,5
121	101,5	3,340	0,167	1645,1	
	101,3	3,045	0,152	1503,1	1574,1
144	100,8	3,143	0,157	1559,2	
	103,4	3,389	0,169	1638,6	1598,9
Período de eliminação: pH=7,5 ± 0,2					
147	101,4	2,702	0,135	1332,4	
	101,7	2,849	0,142	1400,8	1366,6
150	102,5	2,702	0,135	1318,1	
	100,3	2,653	0,133	1322,5	1320,3
154	101,4	1,917	0,096	945,5	
	102,8	2,114	0,106	1028,0	986,7
168	100,8	1,574	0,079	780,8	
	100,9	1,427	0,071	707,2	744,0
192	100,5	0,544	0,027	270,8	
	100,6	0,397	0,020	197,4	234,1*
216	101,4	0,986	0,049	486,0	
	101,4	1,035	0,052	510,2	498,1
240	100,9	0,642	0,032	318,3	
	101,0	0,642	0,032	318,0	318,2
264	100,4	0,397	0,020	197,8	
	102,4	0,691	0,035	337,6	267,7

* ponto experimental rejeitado

Tabela A.24 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn/(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque III ($C_W = 2,43 \pm 0,10$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Periodo de acumulação: pH=7,20 ± 0,02					
0	102,6	2,413	0,121	1175,9	
	100,9	2,371	0,119	1174,9	1175,4
4	101,7	2,825	0,141	1388,9	
	101,9	2,714	0,136	1331,8	1360,3
10	104,0	3,600	0,180	1731,0	
	100,7	3,397	0,170	1686,9	1708,9
24	102,8	4,431	0,222	2155,3	
	102,0	4,413	0,221	2163,2	2159,2
48	101,5	4,413	0,221	2173,8	
	102,6	4,653	0,233	2267,5	2220,7
72	101,9	5,502	0,275	2699,8	
	103,6	5,539	0,277	2673,3	2686,6
96	100,6	5,576	0,279	2771,4	
	100,6	5,447	0,272	2707,2	2739,3
121	100,5	5,853	0,293	2912,0	
	101,8	5,613	0,281	2756,9	2834,4
144	101,6	6,185	0,309	3044,0	
	103,0	6,222	0,311	3020,5	3032,3
Periodo de eliminação: pH=7,5 ± 0,2					
147	101,9	5,724	0,286	2808,5	
	102,2	5,687	0,284	2782,2	2795,4
150	100,3	4,948	0,247	2466,8	
	104,4	4,930	0,246	2361,0	2413,9
154	103,6	4,357	0,218	2103,0	
	102,1	4,339	0,217	2124,9	2114,0
168	102,8	3,471	0,174	1688,3	
	103,7	3,490	0,174	1682,6	1685,5
192	101,4	2,530	0,126	1247,3	
	100,7	2,437	0,122	1210,1	1228,7
216	100,9	2,105	0,105	1043,1	
	101,1	2,086	0,104	1031,9	1037,4
240	101,1	2,086	0,104	1031,9	
	101,0	2,326	0,116	1151,7	1091,8
264	102,0	1,957	0,098	959,4	
	101,1	1,957	0,098	967,9	963,7

A.7 Experiência 6. Cinética de acumulação/eliminação de Cd(II) pela *F. antipyretica*: efeito do pH do meio e da natureza dos musgos.

Tabela A.25 Concentração de Cd(II) (mg l^{-1}) e pH na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação.

Tempo (h)	Tanque I		Tanque II		Tanque III		Tanque IV	
	C (mg l^{-1})	pH	C (mg l^{-1})	pH	C (mg l^{-1})	pH	C (mg l^{-1})	pH
Período de acumulação								
0	1,61	5,66	1,41	5,66	1,66	4,99	1,47	4,12
5	1,60	5,75	1,38	5,76	1,66	5,03	1,47	4,07
10	1,59	5,66	1,44	5,65	1,66	5,03	1,49	3,99
25	1,69	5,78	1,41	5,79	1,68	5,17	1,44	4,05
49	1,94	5,89	1,27	5,88	1,65	5,32	1,54	4,05
72	1,61	5,95	1,27	5,95	1,69	4,97	1,57	4,21
96	1,69	5,90	1,24	5,90	1,68	5,03	1,55	4,26
120	1,24	5,75	1,24	5,77	1,70	4,78	1,52	4,06
144	1,90	5,75	1,17	5,74	1,56	4,79	1,42	4,14
Média ± LC 95%	1,65±0,13		1,31±0,06		1,66±0,03		1,50±0,03	
Período de eliminação								
147	0,06	5,74	< 0,03	5,73	0,03	4,80	0,05	4,26
152	0,05	5,76	< 0,03	5,76	0,03	4,81	0,05	4,24
168	< 0,03	5,87	< 0,03	5,83	0,04	4,80	0,05	4,28
192	< 0,03	5,78	< 0,03	5,75	< 0,03	4,88	< 0,03	4,30
216	< 0,03	5,94	< 0,03	5,70	< 0,03	4,85	< 0,03	4,33
240	< 0,03	5,97	< 0,03	5,71	< 0,03	5,00	< 0,03	4,35
264	< 0,03	5,83	< 0,03	5,82	< 0,03	5,27	< 0,03	4,19
312	< 0,03	5,78	< 0,03	5,78	< 0,03	5,03	< 0,03	4,14
Média ± LC 95%	< 0,03	5,81±0,05	< 0,03	5,78±0,04	< 0,03	4,97±0,08	< 0,03	4,18±0,05

Tabela A.26 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cd(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque 1 (pH = 5,81 ± 0,05; C_W = 1,7 ± 0,1 mg l^{-1}; musgo vivo).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Cd(II) (mg l^{-1})	Massa Cd (mg)	MCd/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Periodo de acumulação					
0	100,5	<0,03	0,000	0	
	101,1	<0,03	0,000	0	0
5	100,4	1,940	0,097	966,0	
	101,7	1,912	0,096	939,8	952,9
10	100,7	1,750	0,088	869,0	
	101,2	1,667	0,083	823,6	846,3
25	100,1	2,722	0,136	1359,6	
	100,5	2,670	0,134	1328,2	1343,9
49	100,7	3,550	0,178	1762,5	
	100,1	3,520	0,176	1758,0	1760,3
72	100,2	3,414	0,171	1703,7	
	90,4	3,248	0,162	1796,7	1750,2
96	100,1	4,554	0,228	2274,7	
	101,0	2,714	0,136	2137,7	1810,5
121	100,6	3,508	0,175	1743,5	
	100,2	3,196	0,160	1594,9	1669,2
144	100,8	3,520	0,176	1745,8	
	100,8	3,474	0,174	1723,4	1734,6
Periodo de eliminação					
147	101,5	3,275	0,164	1627,9	
	100,7	1,899	0,095	939,2	1283,6
152	101,3	1,088	0,054	543,3	
	101,3	1,118	0,054	541,7	542,5
168	101,0	0,378	0,056	554,9	
	101,3	0,324	0,019	187,7	371,3
192	100,5	0,279	0,014	138,7	
	101,1	0,267	0,013	132,3	135,5
216	101,2	0,171	0,009	85,0	
	101,5	0,174	0,009	86,5	85,8
240	100,5	0,194	0,010	96,2	
	100,0	0,221	0,011	109,8	103,0
264	100,3	0,139	0,007	69,1	
	101,5	0,147	0,007	73,2	71,2
312	100,6	0,064	0,003	31,7	
	101,4	0,107	0,005	53,5	42,6

Tabela A.27 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cd(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque II (pH = 5,78 ± 0,04; C_W = 1,31 ± 0,06 mg l^{-1}; musgo morto).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Cd(II) (mg l^{-1})	Massa Cd (mg)	MCd/Mmusgo (µg g^{-1})	Média (µg g^{-1})
Período de acumulação					
0	100,5	<0,03	0,000	0	
	101,1	<0,03	0,000	0	0
5	101,0	2,182	0,109	1080,1	
	100,9	2,221	0,111	1100,7	1090,4
10	100,4	3,011	0,151	1499,6	
	101,1	2,969	0,148	1468,2	1483,9
25	100,7	3,053	0,153	1515,7	
	100,3	2,977	0,149	1484,3	1500,0
49	100,3	3,092	0,155	1541,5	
	100,3	3,004	0,150	1497,4	1519,4
72	100,7	3,233	0,162	1605,5	
	100,8	3,233	0,162	1603,9	1650,0
96	100,8	3,226	0,161	1600,0	
	101,6	2,687	0,134	1322,1	1461,0
121	100,5	2,952	0,148	1468,8	
	100,9	2,968	0,148	1470,5	1469,6
144	100,8	3,173	0,159	1574,0	
	101,6	3,113	0,156	1532,0	1553,0
Período de eliminação					
147	100,6	2,058	0,103	1023,0	
	100,4	1,986	0,099	988,9	1006,0
152	101,1	1,189	0,059	587,9	
	100,9	1,173	0,059	581,1	584,5
168	100,6	1,006	0,050	499,9	
	100,8	0,952	0,048	472,2	486,0
192	100,6	0,432	0,022	214,5	
	100,6	0,378	0,019	187,9	201,2
216	101,0	0,283	0,014	140,1	
	101,1	0,280	0,014	138,3	139,2
240	100,7	0,310	0,016	154,0	
	100,4	0,321	0,016	160,0	157,0
264	100,1	0,245	0,012	122,6	
	100,2	0,281	0,014	140,4	131,5
312	100,4	0,166	0,008	82,6	
	100,3	0,152	0,008	75,6	79,1

Tabela A.28 *Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cd(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque III (pH = 4,97 ± 0,08; C_W = 1,66 ± 0,03 mg l^{-1}; musgo vivo).*

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Cd(II) (mg l^{-1})	Massa Cd (mg)	MCd/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	100,5	<0,03	0,000	0	
	101,1	<0,03	0,000	0	0
5	101,7	2,083	0,104	1023,8	
	100,9	2,047	0,102	1014,3	1019,1
10	101,5	2,008	0,100	988,9	
	101,5	2,054	0,103	1011,8	1000,4
25	101,3	2,119	0,106	1045,8	
	100,4	2,173	0,109	1082,3	1064,0
49	101,7	1,873	0,094	920,9	
	101,8	1,559	0,078	765,7	843,3
72	100,8	1,579	0,079	917,2	
	101,3	1,696	0,085	942,9	930,0
96	101,0	2,120	0,106	1049,3	
	100,9	2,223	0,111	1101,7	1075,5
121	100,9	1,848	0,092	915,8	
	101,3	1,858	0,093	917,2	916,5
144	101,3	1,924	0,096	949,5	
	100,8	1,987	0,099	985,4	967,5
Período de eliminação					
147	101,5	1,003	0,050	493,8	
	100,7	0,852	0,043	423,0	458,4
152	101,3	0,283	0,014	139,7	
	101,3	0,292	0,015	143,9	141,8
168	101,0	0,178	0,009	87,9	
	101,3	0,196	0,010	96,8	92,3
192	100,5	0,139	0,007	69,1	
	101,1	0,151	0,008	74,7	71,9
216	101,2	0,064	0,003	31,7	
	101,5	0,075	0,004	37,1	34,4
240	100,5	0,045	0,002	22,2	
	100,0	0,059	0,003	29,4	25,8
264	100,3	0,063	0,003	31,3	
	101,5	0,037	0,002	18,0	24,7
312	100,6	0,033	0,002	16,3	
	101,4	0,032	0,002	15,9	16,1

Tabela A.29 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Cd(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque IV (pH = 4,18 ± 0,05; C_W = 1,50 ± 0,03 mg l^{-1}; musgo vivo).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Cd(II) (mg l^{-1})	Massa Cd (mg)	MCd/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	100,5	<0,03	0,000	0	
	101,1	<0,03	0,000	0	0
5	100,9	0,830	0,042	411,4	
	101,0	0,822	0,041	406,7	409,1
10	101,5	1,024	0,051	504,4	
	101,6	1,024	0,051	503,9	504,2
25	100,2	1,136	0,057	566,9	
	100,7	1,136	0,057	563,8	565,3
49	101,0	1,263	0,063	625,2	
	100,8	1,293	0,065	641,6	633,4
72	101,2	1,233	0,062	609,3	
	101,3	1,105	0,055	545,5	577,4
96	101,8	1,043	0,052	512,0	
	101,8	1,060	0,053	520,8	516,4
121	100,5	1,081	0,054	537,7	
	100,8	1,115	0,056	552,8	545,3
144	100,8	1,164	0,058	577,1	
	100,7	1,163	0,058	577,3	577,2
Período de eliminação					
147	100,9	0,476	0,024	235,9	
	101,3	0,468	0,023	230,9	233,4
152	100,8	0,193	0,010	95,5	
	100,5	0,172	0,009	85,3	90,4
168	100,6	0,083	0,004	41,0	
	100,7	0,053	0,003	26,2	33,6
192	101,3	0,022	0,001	10,7	
	101,0	0,030	0,002	15,0	12,8
216	101,0	0,054	0,003	26,6	
	101,3	0,065	0,003	32,3	29,4
240	101,4	0,069	0,003	33,8	
	101,5	0,068	0,003	33,3	33,5
264	101,0	0,016	0,001	7,8	
	101,3	0,035	0,002	17,1	12,4
312	101,2	0,032	0,002	15,8	
	101,5	0,028	0,001	13,5	14,7

A.8 Experiência 7. Cinética de acumulação/eliminação de Pb(II) pela *F. antipyretica*: efeito do pH do meio.

Tabela A.30 Concentração de Pb(II) (mg l^{-1}) e pH na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação.

Tempo (h)	Tanque I		Tanque II		Tanque III		Tanque IV	
	C (mg l^{-1})	pH	C (mg l^{-1})	pH	C (mg l^{-1})	pH	C (mg l^{-1})	pH
Período de acumulação								
5		3,85		3,14		5,58		5,71
24	2,67	3,66	1,95	3,12	3,81	5,32	1,60	5,79
48	2,71	3,63	1,92	3,12	5,18	5,39	1,66	5,77
72	2,84	3,52	2,01	3,02	4,37	5,30	1,72	5,71
96	2,81	3,62	1,88	3,12	4,38	5,34	1,69	5,61
120	2,62	3,65	1,89	3,13	4,66	5,29	1,81	5,70
144	3,17	3,50	1,74	3,15	3,85	5,51	1,78	5,79
Média ± LC 95%	2,8±0,2	3,63±0,08	1,90±0,07	3,11±0,03	4,4±0,4	5,39±0,08	1,71±0,06	5,73±0,05
Período de eliminação								
152	0,31	5,50	0,29	5,50	0,42	5,50	0,27	5,50
168	0,07	5,61	0,13	5,61	0,06	5,57	0,07	5,61
192	< 0,03	5,49	< 0,03	5,47	< 0,03	5,46	< 0,03	5,50
216	< 0,03	5,50	< 0,03	5,48	< 0,03	5,46	< 0,03	5,48
240	< 0,03	5,50	< 0,03	5,52	< 0,03	5,49	< 0,03	5,52
264	< 0,03	5,60	< 0,03	5,58	< 0,03	5,57	< 0,03	5,60
312	< 0,03	5,56	< 0,03	5,55	< 0,03	5,55	< 0,03	5,57
Média ± LC 95%	< 0,03	5,52±0,05	< 0,03	5,51±0,06	< 0,03	5,54±0,05	< 0,03	5,55±0,04

Tabela A.31 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Pb(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque I ($C_W = 2,8 \pm 0,2$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Pb(II) (mg l^{-1})	Massa Pb (mg)	MPb/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação: pH=3,63 ± 0,08					
0	101,7	0,0498	0,002	24,5	
	101,0	0,0183	0,001	9,1	16,8
5	101,0	9,676	0,484	4790,0	
	100,8	7,283	0,364	3612,6	4201,3
10	101,6	10,043	0,502	4942,4	
	100,9	10,196	0,510	5052,7	4997,5
24	101,5	16,032	0,802	7897,6	
	100,5	15,000	0,750	7462,7	7680,1
48	100,7	16,611	0,831	8247,9	
	100,6	18,682	0,934	9285,2	8766,5
72	101,0	20,512	1,026	10154,5	
	101,2	19,747	0,987	9756,4	9955,5
96	101,2	22,875	1,144	11301,6	
	101,5	22,102	1,105	10887,9	11094,8
121	101,3	24,241	1,212	11965,2	
	100,6	22,514	1,126	11190,0	11577,6
144	101,3	25,974	1,299	12820,4	
	100,4	25,542	1,277	12719,9	12770,1
Período de eliminação: pH=5,52 ± 0,05					
147	101,0	22,838	1,142	11306,2	
	101,7	21,782	1,089	10708,7	11007,4
152	101,3	22,192	1,110	10953,5	
	101,0	22,460	1,123	11119,1	11036,3
168	101,7	19,384	0,969	9530,2	
	101,2	20,372	1,019	10065,4	9797,8
192	100,7	19,384	0,969	9624,9	
	100,6	16,961	0,848	8429,9	9027,4
216	100,6	19,990	0,999	9935,2	
	101,4	13,869	0,693	6838,6	8386,9
240	100,5	15,769	0,788	7845,1	
	100,7	17,195	0,860	8537,6	8191,4
264	100,7	16,778	0,839	8330,5	
	101,5	16,728	0,836	8240,2	8285,3
312	101,0	15,637	0,782	7741,2	
	101,0	16,363	0,818	8100,3	7920,7

Tabela A.32 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Pb(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque II (C_W = 1,90 ± 0,07 mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Pb(II) (mg l^{-1})	Massa Pb (mg)	MPb/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação: pH=3,11 ± 0,03					
0	101,7	0,050	0,002	24,5	
	101,0	0,018	0,001	9,1	16,8
5	100,9	7,135	0,357	3535,5	
	101,1	6,191	0,310	3062,0	3298,8
10	101,3	10,983	0,549	5421,0	
	101,5	10,596	0,530	5219,9	5320,5
24	101,5	11,434	0,572	5632,3	
	100,4	11,668	0,583	5810,6	5721,5
48	101,7	12,295	0,615	6044,8	
	101,8	13,357	0,668	6560,3	6302,5
72	100,8	13,644	0,682	6768,0	
	101,1	13,118	0,656	6487,6	6627,8
96	100,7	16,247	0,812	8066,9	
	100,8	14,886	0,744	7384,0	7725,4
121	101,1	13,949	0,697	6898,6	
	100,7	13,676	0,684	6790,6	6844,6
144	100,5	17,212	0,861	8563,0	
	100,3	16,628	0,831	8289,1	8426,0
Período de eliminação: pH=5,51 ± 0,06					
147	101,3	13,788	0,689	6805,8	
	101,1	13,500	0,675	6676,7	6741,3
152	100,6	10,550	0,528	5243,6	
	101,5	12,437	0,622	6126,5	5685,1
168	100,8	10,751	0,538	5332,8	
	101,3	9,829	0,491	4851,2	5092,0
192	100,3	8,675	0,434	4324,3	
	101,1	8,434	0,422	4170,9	4247,6
216	101,1	7,536	0,377	3726,9	
	101,3	7,969	0,398	3933,1	3830,0
240	101,2	9,347	0,467	4617,9	
	101,3	9,035	0,452	4459,4	4538,7*
264	100,9	11,005	0,550	5453,5	
	100,4	9,197	0,460	4580,1	5016,8*
312	100,8	6,928	0,346	3436,3	
	100,5	7,242	0,362	3603,0	3519,6

* ponto experimental rejeitado

Tabela A.33 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Pb(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque III (C_W = 4,4 ± 0,4 mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Pb(II) (mg l^{-1})	Massa Pb (mg)	MPb/Mmusgo (µg g^{-1})	Média (µg g^{-1})
Periodo de acumulação: pH=5,39 ± 0,08					
0	101,7	0,050	0,002	24,5	
	101,0	0,018	0,001	9,1	16,8
5	100,8	14,005	0,700	6947,1	
	100,4	13,872	0,694	6908,2	6927,6
10	100,1	24,468	1,223	12221,8	
	100,3	24,443	1,222	12184,9	12203,4
24	100,7	39,113	1,956	19420,6	
	100,2	38,399	1,920	19161,0	19290,8
48	100,6	51,661	2,583	25676,4	
	100,4	51,800	2,590	25797,0	25736,7
72	100,2	61,058	3,053	30468,0	
	100,6	60,397	3,020	30018,4	30243,2
96	101,0	57,021	2,851	28228,0	
	101,0	54,851	2,743	27154,0	27691,0
121	100,2	59,353	2,968	29617,3	
	100,5	58,084	2,904	28897,4	29257,4
144	101,4	61,728	3,086	30437,9	
	100,8	61,560	3,078	30535,5	30486,7
Periodo de eliminação: pH=5,54 ± 0,05					
147	101,6	58,692	2,935	28883,8	
	101,4	60,116	3,006	29643,2	29263,5
152	100,7	54,893	2,745	27255,8	
	100,8	53,705	2,685	26639,6	26947,7
168	100,6	46,177	2,309	22950,7	
	101,4	49,170	2,459	24245,6	23598,1
192	101,2	39,703	1,985	19616,2	
	101,6	40,548	2,027	19954,5	19785,4
216	101,1	40,315	2,016	19938,1	
	101,0	37,340	1,867	18485,4	19211,7
240	100,4	36,297	1,815	18076,4	
	100,5	36,188	1,809	18003,9	18040,1
264	101,1	27,286	1,364	13494,4	
	101,2	27,286	1,364	13481,1	13487,8
312	100,8	23,649	1,182	11730,7	
	101,0	23,957	1,198	11859,8	11795,3

Tabela A.34 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Pb(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque IV (C_W = 1,71 ± 0,06 mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Pb(II) (mg l^{-1})	Massa Pb (mg)	MPb/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação: pH=5,73 ± 0,05					
0	101,7	0,050	0,002	24,5	
	101,0	0,018	0,001	9,1	16,8
5	100,9	6,860	0,343	3399,2	
	100,5	7,163	0,358	3563,5	3481,4
10	100,3	13,723	0,686	6841,1	
	101,1	13,452	0,673	6652,9	6747,0
24	100,5	16,406	0,820	8162,2	
	101,1	16,269	0,813	8046,0	8104,1
48	101,1	29,010	1,451	14347,2	
	101,5	28,920	1,446	14246,3	14296,7
72	101,6	37,643	1,882	18525,3	
	101,1	41,436	2,072	20492,8	19509,1
96	101,1	47,832	2,392	23655,8	
	101,4	47,590	2,380	23466,5	23561,2
121	100,0	50,363	2,518	25181,7	
	101,5	51,087	2,554	25166,2	25173,9
144	101,3	55,041	2,752	27167,3	
	101,3	53,953	2,698	26630,5	26898,9
Período de eliminação: pH=5,55 ± 0,04					
147	100,6	51,641	2,582	25666,6	
	100,5	51,482	2,574	25613,1	25639,8
152	100,7	50,950	2,547	25297,7	
	100,9	52,261	2,613	25897,2	25597,5
168	100,4	40,831	2,042	20334,4	
	100,6	42,149	2,107	20948,9	20641,6
192	101,4	37,916	1,896	18696,1	
	101,0	35,782	1,789	17713,7	18204,9
216	101,1	33,587	1,679	16610,6	
	101,4	35,595	1,780	17551,7	17081,2
240	101,2	27,286	1,364	13481,1	
	101,6	27,286	1,364	13428,0	13454,5
264	101,2	23,439	1,172	11580,6	
	101,1	25,129	1,256	12427,6	12004,1
312	100,5	25,451	1,273	12662,0	
	100,8	24,179	1,209	11993,4	12327,7

A.9 Experiência 8. Cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito da temperatura.

Tabela A.35 Concentração de Zn(II) (mg l^{-1}) e temperatura da água (°C) nos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação.

Tempo (h)	Tanque I		Tanque II		Tanque III		Tanque IV	
	C (mg l^{-1})	T (°C)	C (mg l^{-1})	T (°C)	C (mg l^{-1})	T (°C)	C (mg l^{-1})	T (°C)
Período de acumulação								
0	1,57	12,3	1,65	25,3	2,17	12,5	2,29	25,4
24	1,67	12,3	1,65	25,5	2,17	12,4	2,33	25,5
48	1,55	12,3	1,62	25,7	2,13	12,4	2,40	26,0
72	1,57	12,2	1,59	25,4	2,18	12,3	2,36	25,8
96	1,72	12,2	1,65	25,6	1,95	12,3	2,35	26,0
120	1,71	12,1	1,58	25,9	1,88	12,3	2,33	26,1
144	1,41	12,2	1,46	26,0	1,68	12,4	2,02	26,2
Média ± LC 95%	1,60±0,08		1,60±0,05		2,0±0,1		2,30±0,09	
Período de eliminação								
147	0,03	12,2	0,03	26,0	0,03	12,4	0,03	26,2
168	0,03	12,3	0,03	26,3	0,03	12,5	0,03	26,5
192	0,03	12,2	0,03	26,2	0,03	12,4	0,03	26,5
217	0,03	12,3	0,03	26,4	0,03	12,5	0,03	26,8
264	0,03	12,1	0,03	26,4	0,03	12,3	0,03	26,8
288	0,03	12,1	0,03	26,7	0,03	12,3	0,03	27,0
312	0,03	12,1	0,03	26,4	0,03	12,3	0,03	26,8
Média ± LC 95%	< 0,03	12,2±0,1	< 0,03	26,0±0,2	< 0,03	12,4±0,1	< 0,03	26,3±0,3

Tabela A.36 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque I ($T = 12,2 \pm 0,1$ºC; $C_W = 1,60 \pm 0,08$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	105,9	5,621	0,281	2653,7	
	102,5	5,471	0,274	2668,8	2661,3
4	106,5	5,940	0,297	2788,9	
	105,5	5,590	0,279	2649,3	2719,1
10	108,5	6,992	0,350	3222,0	
	108,9	6,700	0,335	3076,1	3149,1
24	110,0	9,445	0,472	4293,2	
	105,7	8,347	0,417	3948,4	4120,8
48	107,2	10,029	0,501	4677,8	
	107,9	10,204	0,510	4728,7	4703,2
72	103,2	9,620	0,481	4661,0	
	104,7	10,204	0,510	4873,2	4767,1
96	107,9	10,613	0,531	4918,1	
	108,3	10,555	0,528	4873,0	4895,6
120	105,8	10,380	0,519	4905,3	
	107,1	10,789	0,539	5036,7	4971,0
144	105,0	10,613	0,531	5054,0	
	108,9	11,139	0,557	5114,3	5084,1
Período de eliminação					
147	104,7	6,116	0,306	2920,6	
	102,8	6,232	0,312	3031,4	2976,0
155	105,1	5,356	0,268	2548,2	
	107,3	5,415	0,271	2523,2	2535,7
168	108,2	4,831	0,242	2232,3	
	110,3	4,947	0,247	2242,7	2237,5
192	102,0	3,896	0,195	1909,8	
	108,2	3,546	0,177	1638,4	1774,1
217	101,9	2,669	0,133	1309,8	
	106,9	2,611	0,131	1221,2	1265,5
264	108,8	2,728	0,136	1253,6	
	106,0	2,202	0,110	1038,7	1146,2
288	102,3	1,852	0,093	905,0	
	107,7	2,027	0,101	941,0	923,0
312	110,3	1,793	0,090	812,9	
	109,2	1,560	0,078	714,1	763,5

Tabela A.37 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque II ($T = 26,0 \pm 0,2°C$; $C_W = 1,60 \pm 0,05$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	105,9	5,621	0,281	2653,7	
	102,5	5,471	0,274	2668,8	2661,3
4	106,2	8,162	0,408	3842,9	
	104,3	8,752	0,438	4195,5	4019,2
10	111,0	9,105	0,455	4101,5	
	108,0	8,693	0,435	4024,5	4063,0
24	107,9	10,520	0,526	4874,8	
	107,1	10,756	0,538	5021,3	4948,0
48	109,3	13,054	0,653	5971,6	
	107,9	12,406	0,620	5748,7	5860,2
72	107,1	13,408	0,670	6259,4	
	105,4	13,820	0,691	6556,0	6407,7
96	106,8	14,645	0,732	6856,4	
	102,0	13,349	0,667	6543,5	6699,9
120	109,7	14,763	0,738	6728,8	
	106,1	13,997	0,700	6596,1	6662,5
144	105,7	13,761	0,688	6509,6	
	103,4	14,468	0,723	6996,3	6752,9
Período de eliminação					
147	106,8	11,345	0,567	5311,3	
	106,0	12,052	0,603	5685,0	5498,1
155	104,8	8,811	0,441	4203,6	
	103,3	9,282	0,464	4492,8	4348,2
168	104,7	8,457	0,423	4038,7	
	107,2	9,105	0,455	4246,9	4142,8
192	105,5	4,567	0,228	2164,7	
	109,4	4,626	0,231	2114,4	2139,5*
217	108,4	5,334	0,267	2460,1	
	105,2	5,628	0,281	2675,0	2567,6
264	109,6	5,334	0,267	2433,2	
	106,9	5,275	0,264	2467,1	2450,1
288	108,1	3,507	0,175	1621,9	
	102,6	3,389	0,169	1651,4	1636,7
312	109,2	2,799	0,140	1281,8	
	109,7	3,035	0,152	1383,4	1332,6

* ponto experimental rejeitado

Tabela A.38 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque III ($T = 12,4 \pm 0,1°C$; $C_W = 2,0 \pm 0,1$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	105,9	5,621	0,281	2653,7	
	102,5	5,471	0,274	2668,8	2661,3
4	105,0	7,192	0,360	3424,8	
	106,3	6,879	0,344	3235,6	3330,2
10	104,7	9,749	0,487	4655,9	
	103,9	9,749	0,487	4691,8	4673,8
24	103,2	10,480	0,524	5077,6	
	105,4	9,802	0,490	4649,7	4863,7
48	105,2	11,994	0,600	5700,4	
	107,5	11,681	0,584	5432,8	5566,6
72	107,7	12,672	0,634	5883,1	
	105,0	11,472	0,574	5462,8	5672,9
96	105,5	11,994	0,600	5684,2	
	105,2	11,472	0,574	5452,4	5568,3*
120	107,6	10,689	0,534	4967,0	
	104,0	10,428	0,521	5013,4	4990,2
144	110,9	12,766	0,638	5755,7	
	103,2	12,046	0,602	5836,2	5796,0
Período de eliminação					
147	99,7	7,662	0,383	3842,4	
	106,9	7,923	0,396	3705,7	3774,1
155	107,6	5,313	0,266	2468,9	
	107,1	5,261	0,263	2456,1	2462,5
168	109,4	4,687	0,234	2142,1	
	108,1	4,739	0,237	2192,0	2167,0
192	106,6	3,278	0,164	1537,4	
	104,4	3,069	0,153	1469,8	1503,6
217	109,9	4,113	0,206	1871,1	
	104,7	3,852	0,193	1839,4	1855,3
264	105,3	3,069	0,153	1457,2	
	107,2	3,382	0,169	1577,4	1517,3
288	104,0	2,182	0,109	1048,9	
	108,2	2,129	0,106	984,0	1016,4*
312	105,4	3,330	0,166	1579,6	
	89,1	2,651	0,133	1487,9	1533,7

* ponto experimental rejeitado

Tabela A.39 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque IV ($T = 26,3 \pm 0,3°C$; $C_W = 2,30 \pm 0,09$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	105,9	5,621	0,281	2653,7	
	102,5	5,471	0,274	2668,8	2661,3
4	103,6	10,112	0,506	4880,1	
	103,0	10,215	0,511	4958,8	4919,5
10	105,6	11,301	0,565	5350,7	
	104,9	11,456	0,573	5460,3	5405,5
24	108,1	14,351	0,718	6637,7	
	110,0	13,937	0,697	6335,1	6486,4
48	103,9	13,524	0,676	6508,0	
	108,1	14,247	0,712	6589,9	6548,9
72	106,6	16,729	0,836	7846,5	
	106,8	16,832	0,842	7880,2	7863,3
96	109,9	16,263	0,813	7399,2	
	107,5	15,281	0,764	7107,5	7253,4
120	109,5	17,918	0,896	8181,6	
	109,7	18,486	0,924	8425,9	8303,7
144	105,7	16,625	0,831	7864,4	
	109,0	17,349	0,867	7958,3	7911,3
Período de eliminação					
147	105,6	15,488	0,774	7333,3	
	105,1	16,315	0,816	7761,7	7547,5
155	110,0	13,213	0,661	6006,1	
	106,4	13,524	0,676	6355,1	6180,6
168	103,2	7,785	0,389	3772,0	
	105,4	8,612	0,431	4085,6	3928,8
192	101,9	6,183	0,309	3033,8	
	108,3	5,924	0,296	2735,1	2884,4
217	104,6	5,045	0,252	2411,8	
	107,4	5,459	0,273	2541,5	2476,6
264	107,2	4,270	0,214	1991,6	
	108,8	4,529	0,226	2081,1	2036,4
288	105,8	4,425	0,221	2091,3	
	108,5	4,373	0,219	2015,4	2053,3
312	107,2	4,529	0,226	2112,2	
	105,1	4,477	0,224	2129,8	2121,0

A.10 Experiência 9. Cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito da intensidade luminosa.

Tabela A.40 Concentração de Zn(II) na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação (mg l^{-1}).

Tempo (h)	Tanque I	Tanque II	Tanque III
Período de acumulação			
0	1,43	4,01	4,75
24	1,42	3,97	4,60
48	1,41	3,97	4,71
72	1,45	4,12	4,85
96	1,38	3,82	4,78
120	1,37	3,78	4,93
144	1,39	3,67	4,66
Média ± LC 95%	1,41±0,02	3,9±0,1	4,75±0,08
Período de eliminação			
147	< 0,03	< 0,03	< 0,03
156	< 0,03	< 0,03	< 0,03
168	< 0,03	< 0,03	< 0,03
192	< 0,03	< 0,03	< 0,03
216	< 0,03	< 0,03	< 0,03
240	< 0,03	< 0,03	< 0,03
265	< 0,03	< 0,03	< 0,03
312	< 0,03	< 0,03	< 0,03

Tabela A.41 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque I (C_W = 1,41 ± 0,02 mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	106,6	0,915	0,046	429,1	
	108,0	0,877	0,044	405,8	417,4
4	104,2	6,435	0,322	3087,7	
	106,3	6,435	0,322	3026,7	3057,2
10	109,4	7,522	0,376	3437,7	
	103,9	6,913	0,346	3326,8	3382,3
24	108,8	8,696	0,435	3996,2	
	107,0	8,435	0,422	3941,5	3968,8
48	102,8	8,565	0,428	4166,0	
	103,6	8,391	0,420	4049,9	4107,9
72	105,1	9,870	0,493	4695,3	
	102,5	9,565	0,478	4666,0	4680,6
96	107,9	9,000	0,450	4170,5	
	107,8	9,217	0,461	4275,2	4222,9
120	107,7	9,304	0,465	4319,6	
	103,6	9,826	0,491	4742,3	4530,9
144	102,9	10,696	0,535	5197,1	
	103,6	10,478	0,524	5057,1	5127,1
Período de eliminação					
147	101,4	8,087	0,404	3987,7	
	101,0	8,217	0,411	4068,0	4027,8
155	105,5	7,043	0,352	3338,1	
	106,6	6,913	0,346	3242,5	3290,3
168	109,3	7,261	0,363	3321,5	
	107,3	6,522	0,326	3039,0	3180,3
192	106,9	3,609	0,180	1687,9	
	104,3	3,696	0,185	1771,6	1729,8
216	102,5	4,304	0,215	2099,7	
	100,8	4,261	0,213	2113,5	2106,6*
240	102,2	2,913	0,146	1425,2	
	104,0	3,000	0,150	1442,3	1433,7
265	106,7	2,652	0,133	1242,8	
	102,4	2,478	0,124	1210,1	1226,5
312	102,6	2,826	0,141	1377,2	
	105,7	2,783	0,139	1316,3	1346,8

* ponto experimental rejeitado

Tabela A.42 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque II ($C_W = 3,9 \pm 0,1$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Periodo de acumulação					
0	106,6	0,915	0,046	429,1	
	108,0	0,877	0,044	405,8	417,4
4	108,2	10,064	0,503	4650,6	
	108,5	10,000	0,500	4608,3	4629,4
10	104,0	13,193	0,660	6342,7	
	102,7	12,171	0,609	5925,6	6134,1
24	103,3	13,704	0,685	6633,0	
	105,1	15,747	0,787	7491,5	7062,2
48	105,9	15,619	0,781	7374,6	
	106,6	15,300	0,765	7176,4	7275,5
72	108,1	18,046	0,902	8346,9	
	106,2	17,854	0,893	8406,0	8376,5
96	105,9	14,853	0,743	7012,8	
	106,7	15,172	0,759	7109,8	7061,3
120	103,4	18,493	0,925	8942,4	
	104,8	18,557	0,928	8853,5	8897,9
144	106,0	17,854	0,893	8421,9	
	105,0	17,280	0,864	8228,4	8325,2
Periodo de eliminação					
147	104,9	12,874	0,644	6136,1	
	109,4	14,087	0,704	6438,2	6287,2
155	105,2	10,702	0,535	5086,7	
	106,0	10,447	0,522	4927,8	5007,3
168	106,5	6,232	0,312	2926,0	
	107,7	5,977	0,299	2774,8	2850,4
192	105,9	6,552	0,328	3093,4	
	104,2	6,360	0,318	3051,9	3072,6
216	107,7	3,678	0,184	1707,6	
	103,3	3,487	0,174	1687,6	1697,6
240	105,5	3,934	0,197	1864,3	
	103,8	3,934	0,197	1894,8	1879,5
265	108,4	3,614	0,181	1667,1	
	106,4	3,742	0,187	1758,5	1712,8
312	109,8	2,656	0,133	1209,7	
	108,6	2,848	0,142	1311,2	1260,5

Tabela A.43 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque III ($C_W = 4,75 \pm 0,08$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	106,6	0,915	0,046	429,1	
	108,0	0,877	0,044	405,8	417,4
4	103,5	9,146	0,457	4418,2	
	108,8	10,034	0,502	4611,0	4514,6
10	104,5	17,038	0,852	8152,3	
	104,4	15,262	0,763	7309,6	7730,9
24	106,6	18,025	0,901	8454,4	
	104,1	18,617	0,931	8941,8	8698,1
48	103,3	18,124	0,906	8772,3	
	104,2	19,011	0,951	9122,6	8947,4
72	104,0	18,025	0,901	8665,8	
	103,3	19,899	0,995	9631,8	9148,8
96	101,7	20,393	1,020	10025,9	
	102,9	20,787	1,039	10100,7	10063,3
120	108,9	22,760	1,138	10450,2	
	103,3	22,859	1,143	11064,4	10757,3
144	106,0	23,550	1,177	11108,4	
	106,2	23,846	1,192	11226,8	11167,6
Período de eliminação					
147	103,8	16,644	0,832	8017,2	
	104,3	16,940	0,847	8120,6	8068,9
155	102,9	10,231	0,512	4971,3	
	100,6	9,442	0,472	4692,6	4832,0
168	104,7	11,513	0,576	5498,3	
	103,1	11,217	0,561	5440,1	5469,2
192	103,9	6,285	0,314	3024,3	
	102,2	6,087	0,304	2978,1	3001,2
216	103,2	5,298	0,265	2566,8	
	107,5	5,495	0,275	2555,9	2561,4
240	104,9	6,581	0,329	3136,6	
	109,1	5,397	0,270	2473,2	2804,9
265	107,6	5,298	0,265	2461,9	
	109,3	5,791	0,290	2649,2	2555,6
312	106,5	4,015	0,201	1885,2	
	105,2	3,719	0,186	1767,8	1826,5

A.11 Experiência 10. Cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito do estado fisiológico dos musgos (época de colheita - Outono).

Tabela A.44 Concentração de Zn(II) na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação (mg l^{-1}).

Tempo (h)	Tanque I	Tanque II	Tanque III	Tanque IV
Período de acumulação				
0	1,18	2,35	3,29	3,94
24	1,13	2,45	3,39	4,09
48	1,19	2,40	3,36	4,11
72	1,21	2,27	3,44	4,24
96	1,26	2,60	3,45	4,03
120	1,25	2,62	3,58	4,12
144	1,14	2,08	2,62	3,31
Média ± LC 95%	1,20±0,04	2,4±0,1	3,3±0,2	4,0±0,2
Período de eliminação				
147	0,15	0,14	0,26	0,26
150	0,03	0,03	0,03	0,04
154	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
168	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
192	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
216	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
240	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
264	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03

Tabela A.45 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque I ($C_W = 1,20 \pm 0,04$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	102,3	0,889	0,044	434,4	
	103,7	0,737	0,037	355,2	394,8
4	104,4	2,943	0,147	1409,6	
	100,4	1,939	0,097	965,7	1187,6
10	101,8	6,646	0,332	3264,1	
	100,2	6,457	0,323	3222,3	3243,2
24	102,4	8,277	0,414	4041,7	
	101,1	8,403	0,420	4155,7	4098,7
48	102,6	11,854	0,593	5777,0	
	104,0	11,854	0,593	5699,2	5738,1
72	100,4	10,976	0,549	5466,1	
	102,5	11,227	0,561	5476,5	5471,3*
96	103,7	13,925	0,696	6714,2	
	101,6	13,674	0,684	6729,5	6721,9
120	101,4	14,051	0,703	6928,4	
	102,7	14,239	0,712	6932,4	6930,4
144	102,8	14,929	0,746	7261,4	
	100,6	14,427	0,721	7170,7	7216,0
Período de eliminação					
147	101,0	14,347	0,717	7102,6	
	100,9	14,661	0,733	7265,2	7183,9
150	101,6	11,680	0,584	5748,2	
	103,1	12,386	0,619	6006,9	5877,5
154	100,3	12,308	0,615	6135,5	
	100,4	12,543	0,627	6246,6	6191,0
168	102,2	9,881	0,494	4834,0	
	102,2	9,912	0,496	4849,4	4841,7
192	101,0	9,944	0,497	4922,5	
	101,2	9,944	0,497	4912,8	4917,7
216	100,5	7,778	0,389	3869,9	
	100,8	7,778	0,389	3858,4	3864,1
240	102,8	6,649	0,332	3233,9	
	101,1	6,586	0,329	3257,2	3245,6
264	102,3	7,308	0,365	3571,8	
	101,1	7,182	0,359	3552,1	3561,9

* ponto experimental rejeitado

Tabela A.46 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque II ($C_W = 2,4 \pm 0,1$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Periodo de acumulação					
0	102,3	0,889	0,044	434,4	
	103,7	0,737	0,037	355,2	394,8
4	101,6	5,521	0,276	2717,2	
	100,3	5,458	0,273	2720,8	2719,0
10	102,7	9,515	0,476	4632,5	
	102,7	9,642	0,482	4694,2	4663,3
24	102,4	11,861	0,593	5791,3	
	102,0	11,544	0,577	5658,6	5724,9
48	100,3	18,326	0,916	9135,8	
	103,5	18,029	0,901	8709,4	8922,6
72	102,9	20,165	1,008	9798,3	
	102,9	19,848	0,992	9644,2	9721,3
96	100,5	20,545	1,027	10221,5	
	101,2	20,228	1,011	9994,2	10107,8
120	103,0	20,482	1,024	9942,6	
	101,3	20,482	1,024	10109,5	10026,0
144	100,4	20,799	1,040	10357,9	
	103,9	21,686	1,084	10436,1	10397,0
Periodo de eliminação					
147	103,2	16,932	0,847	8203,4	
	102,1	16,044	0,802	7857,2	8030,3
150	100,5	15,664	0,783	7793,0	
	102,7	16,235	0,812	7903,9	7848,5
154	102,2	13,255	0,663	6484,9	
	100,8	13,635	0,682	6763,6	6624,3
168	103,4	13,319	0,666	6440,3	
	103,8	13,382	0,669	6446,0	6443,2
192	102,9	11,227	0,561	5455,1	
	102,7	11,100	0,555	5404,0	5429,6
216	101,7	9,987	0,499	4910,2	
	101,4	9,892	0,495	4877,8	4894,0
240	100,5	8,339	0,417	4148,8	
	101,8	8,086	0,404	3971,3	4060,1
264	101,4	8,529	0,426	4205,8	
	100,3	8,561	0,428	4267,7	4236,7

Tabela A.47 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque III ($C_W = 3,3 \pm 0,2$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	102,3	0,889	0,044	434,4	
	103,7	0,737	0,037	355,2	394,8
4	100,9	5,120	0,256	2536,9	
	103,2	5,327	0,266	2581,1	2559,0
10	101,3	12,463	0,623	6151,4	
	102,2	12,740	0,637	6232,8	6192,1
24	102,0	14,749	0,737	7229,8	
	101,2	14,957	0,748	7389,7	7309,8
48	102,1	20,707	1,035	10140,4	
	102,2	20,430	1,021	9994,9	10067,6
72	101,3	20,774	1,039	10253,8	
	102,7	21,640	1,082	10535,6	10394,7
96	100,4	23,632	1,182	11768,8	
	101,7	23,978	1,199	11788,7	11778,8
120	100,9	24,238	1,212	12010,9	
	101,3	24,238	1,212	11963,5	11987,2
144	101,2	23,545	1,177	11633,0	
	102,6	24,151	1,208	11769,7	11701,3
Período de eliminação					
147	101,4	21,380	1,069	10542,6	
	100,8	21,034	1,052	10433,5	10488,0
150	100,9	17,051	0,853	8449,2	
	100,4	16,791	0,840	8361,9	8405,6
154	102,3	14,626	0,731	7148,5	
	102,5	15,752	0,788	7683,7	7416,1
168	100,9	16,704	0,835	8277,6	
	100,0	16,358	0,818	8178,9	8228,3*
192	100,2	11,422	0,571	5699,5	
	102,9	11,855	0,593	5760,4	5730,0
216	100,5	11,076	0,554	5510,2	
	102,0	11,335	0,567	5556,5	5533,4
240	102,5	10,662	0,533	5200,8	
	103,5	10,454	0,523	5050,1	5125,4
264	101,2	8,029	0,401	3966,9	
	100,6	7,891	0,395	3921,7	3944,3

* ponto experimental rejeitado

Tabela A.48 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque IV ($C_W = 4,0 \pm 0,2$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	102,3	0,889	0,044	434,4	
	103,7	0,737	0,037	355,2	394,8
4	102,0	7,879	0,394	3862,3	
	100,1	7,652	0,383	3822,3	3842,3
10	103,3	11,282	0,564	5460,6	
	103,1	11,055	0,553	5361,2	5410,9
24	102,5	14,155	0,708	6904,9	
	103,0	14,079	0,704	6834,7	6869,8
48	103,1	18,551	0,928	8996,5	
	103,0	18,929	0,946	9188,7	9092,6
72	101,8	22,583	1,129	11092,1	
	102,9	22,457	1,123	10912,3	11002,2
96	103,2	22,710	1,135	11002,7	
	100,8	22,583	1,129	11202,1	11102,4
120	103,1	23,970	1,198	11624,5	
	103,0	24,348	1,217	11819,3	11721,9
144	101,1	24,222	1,211	11979,1	
	101,0	23,844	1,192	11803,8	11891,5
Período de eliminação					
147	101,9	23,214	1,161	11390,4	
	101,1	22,331	1,117	11044,2	11217,3
150	101,9	22,583	1,129	11081,2	
	101,4	22,331	1,117	11011,6	11046,4
154	100,8	18,803	0,940	9326,8	
	101,4	18,929	0,946	9333,7	9330,2
168	100,6	12,376	0,619	6150,9	
	100,9	12,502	0,625	6195,0	6173,0
192	100,1	11,619	0,581	5803,9	
	101,6	11,997	0,600	5904,3	5854,1
216	100,2	8,343	0,417	4163,1	
	100,9	8,217	0,411	4071,7	4117,4*
240	102,4	9,855	0,493	4812,0	
	103,0	9,855	0,493	4784,0	4798,0
264	103,3	10,233	0,512	4953,1	
		10,485	0,524	5055,5	5004,3

* ponto experimental rejeitado

A.12 Experiência 11. Cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito da natureza dos musgos (musgos vivos - TQI / musgos mortos - TQ II e III).

Tabela A.49 Concentração de Zn(II) na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação (mg l^{-1}).

Tempo (h)	Tanque I	Tanque II	Tanque III
Período de acumulação			
0	2,67	2,34	3,82
24	2,53	2,57	3,87
48	2,80	2,67	3,87
72	2,89	2,48	3,89
96	2,81	2,85	3,76
120	2,49	2,49	3,79
144	2,51	2,49	3,72
Média ± LC 95%	2,7±0,1	2,6±0,1	3,82±0,05
Período de eliminação			
147	< 0,03	< 0,03	< 0,03
156	< 0,03	< 0,03	< 0,03
168	< 0,03	< 0,03	< 0,03
192	< 0,03	< 0,03	< 0,03
216	< 0,03	< 0,03	< 0,03
240	< 0,03	< 0,03	< 0,03
264	< 0,03	< 0,03	< 0,03
288	< 0,03	< 0,03	< 0,03

Tabela A.50 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque I ($C_W = 2,7 \pm 0,1$ mg l^{-1}; musgo vivo).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Periodo de acumulação					
0	109,0	0,747	0,037	342,8	
	100,5	0,282	0,014	140,5	241,6
4	103,3	3,409	0,170	1650,1	
	103,4	3,237	0,162	1565,2	1607,7
10	101,9	4,729	0,236	2320,5	
	101,8	4,614	0,231	2266,4	2293,4
24	100,1	6,279	0,314	3136,2	
	100,9	6,164	0,308	3054,5	3095,3
48	107,3	7,082	0,354	3300,2	
	104,3	6,910	0,346	3312,6	3306,4
72	102,0	7,541	0,377	3696,7	
	100,9	7,484	0,374	3708,6	3702,7
96	102,9	8,058	0,403	3915,4	
	102,7	7,713	0,386	3755,4	3835,4
120	101,0	8,919	0,446	4415,2	
	101,9	9,034	0,452	4432,5	4423,9
144	106,5	8,115	0,406	3810,0	
	105,3	8,058	0,403	3826,1	3818,1
Periodo de eliminação					
147	103,9	7,541	0,377	3629,1	
	102,9	7,541	0,377	3664,4	3646,8
156	102,6	4,500	0,225	2192,8	
	106,8	4,557	0,228	2133,4	2163,1
168	105,6	5,073	0,254	2402,2	
	104,3	4,557	0,228	2184,5	2293,4
192	103,3	3,294	0,165	1594,5	
	103,9	2,893	0,145	1392,0	1493,3
216	107,3	2,548	0,127	1187,4	
	101,7	2,376	0,119	1168,2	1177,8
240	104,2	1,802	0,090	864,7	
	105,3	1,974	0,099	937,5	901,1
264	103,9	2,491	0,125	1198,7	
	102,5	1,458	0,073	711,1	954,9
288	105,1	1,573	0,079	748,1	
	103,9	1,458	0,073	701,5	724,8

Tabela A.51 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque II (C_W = 2,6 ± 0,1 mg l^{-1}; musgo morto).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	109,0	0,747	0,037	342,8	
	100,5	0,282	0,014	140,5	241,6
4	102,3	3,403	0,170	1663,4	
	102,5	3,117	0,156	1520,4	1591,9
10	104,8	7,242	0,362	3455,1	
	106,9	7,356	0,368	3440,8	3448,0
24	103,7	10,278	0,514	4955,9	
	101,0	10,336	0,517	5116,7	5036,3
48	103,4	12,112	0,606	5856,8	
	100,7	11,310	0,565	5615,6	5736,2
72	102,7	13,601	0,680	6621,9	
	103,0	12,341	0,617	5990,8	6306,4
96	101,9	12,341	0,617	6055,5	
	101,6	12,857	0,643	6327,1	6191,3
120	103,1	12,857	0,643	6235,0	
	103,2	12,627	0,631	6118,0	6176,5
144	103,2	14,060	0,703	6811,9	
	106,2	13,945	0,697	6565,5	6688,7
Período de eliminação					
147	103,2	11,711	0,586	5673,8	
	104,6	11,883	0,594	5680,0	5676,9
156	106,9	10,107	0,505	4727,1	
	103,2	9,648	0,482	4674,5	4700,8
168	107,6	7,471	0,374	3471,7	
	101,0	6,669	0,333	3301,5	3386,6
192	105,1	5,695	0,285	2709,3	
	101,4	5,351	0,268	2638,7	2674,0
216	105,2	5,294	0,265	2516,1	
	108,5	5,466	0,273	2518,8	2517,5
240	101,9	4,492	0,225	2204,0	
	105,7	4,606	0,230	2179,0	2191,5
264	107,5	3,575	0,179	1662,8	
	105,5	3,346	0,167	1585,8	1624,3
288	106,3	3,231	0,162	1519,9	
	103,8	3,117	0,156	1501,3	1510,6

Tabela A.52 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque III (C_W = 3,82 ± 0,05 mg l^{-1}; musgo morto).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	109,0	0,747	0,037	342,8	
	100,5	0,282	0,014	140,5	241,6
4	107,4	8,224	0,411	3828,9	
	104,8	8,048	0,402	3839,6	3834,2
10	106,8	11,109	0,555	5200,9	
	102,0	10,579	0,529	5185,9	5193,4
24	103,0	14,229	0,711	6907,5	
	107,7	14,641	0,732	6797,3	6852,4
48	103,9	15,525	0,776	7470,9	
	107,6	16,113	0,806	7487,6	7479,2
72	102,5	15,878	0,794	7745,3	
	101,9	15,819	0,791	7762,0	7753,6
96	101,9	16,879	0,844	8281,9	
	103,2	16,937	0,847	8206,1	8244,0
120	105,1	18,233	0,912	8674,0	
	107,5	18,468	0,923	8589,8	8631,9
144	105,5	16,408	0,820	7776,1	
	103,0	16,231	0,812	7879,1	7827,6
Período de eliminação					
147	102,6	14,759	0,738	7192,6	
	105,8	-	-	-	7192,6
156	104,8	12,287	0,614	5861,9	
	107,8	12,287	0,614	5698,8	5780,4
168	101,1	8,107	0,405	4009,2	
	104,8	7,871	0,394	3755,3	3882,3
192	103,5	5,811	0,291	2807,1	
	103,8	5,516	0,276	2657,2	2732,1
216	105,2	5,222	0,261	2481,9	
	106,7	5,575	0,279	2612,5	2547,2
240	102,2	4,751	0,238	2324,3	
	103,8	4,398	0,220	2118,4	2221,4
264	100,8	3,986	0,199	1977,0	
	103,5	3,868	0,193	1868,5	1922,8
288	104,0	4,045	0,202	1944,5	
	108,5	3,691	0,185	1701,0	1822,8

A.13 Experiência 12. Cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: efeito da dureza total da água ($[Ca^{2+}]$).

Tabela A.53 Concentração de Zn(II)) (mg l^{-1}) e dureza total da água (mg $CaCO_3$ l^{-1}) nos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação.

Tempo (h)	Tanque I		Tanque II		Tanque III	
	[Zn(II)] (mg l^{-1})	Dureza Total (mg $CaCO_3$ l^{-1})	[Zn(II)] (mg l^{-1})	Dureza Total (mg $CaCO_3$ l^{-1})	[Zn(II)] (mg l^{-1})	Dureza Total (mg $CaCO_3$ l^{-1})
Período de acumulação						
4	3,58		4,80		3,42	
24	3,13	101,9	4,80	139,2	3,58	164,7
48	3,52	109,0	4,72	161,2	3,66	159,5
78	3,39	105,5	5,13	148,5	3,42	159,8
96	3,19	94,0	4,80	133,2	3,17	154,8
120	3,84	97,9	4,97	142,2	3,58	152,4
144	3,13	112,8	4,72	144,2	3,17	139,1
Média ± LC 95%	3,4 ± 0,2	104 ± 6	4,9 ± 0,1	145 ± 8	3,4 ± 0,2	155 ± 7
Período de eliminação						
168	0,05	108,8	< 0,03	96,7	< 0,03	104,6
192	0,03	103,5	< 0,03	102,3	0,03	100,6
216	< 0,03	101,1	< 0,03	102,2	< 0,03	103,4
242	< 0,03	104,5	< 0,03	106,8	< 0,03	103,4
264	< 0,03	100,4	< 0,03	106,9	< 0,03	103,5
288	< 0,03	102,9	< 0,03	106,6	< 0,03	104,9
Média ± LC 95%	< 0,03	104 ± 2	< 0,03	104 ± 3	< 0,03	103 ± 1

Tabela A.54 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque I ($C_W = 3,4 \pm 0,2$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação: Dureza Total = 104 ± 6 mg $CaCO_3$ l^{-1}					
0	100,5	0,330	0,017	164,4	
	101,8	0,247	0,012	121,3	142,8
4	104,9	5,304	0,265	2528,3	
	100,8	4,696	0,235	2329,2	2428,7
10	101,0	6,783	0,339	3357,7	
	101,1	6,609	0,330	3268,4	3313,1
24	100,8	8,435	0,422	4183,9	
	102,0	8,000	0,400	3921,6	4052,7
48	103,1	9,826	0,491	4765,3	
	103,1	10,174	0,509	4934,0	4849,7
78	101,8	10,261	0,513	5039,7	
	101,6	11,043	0,552	5434,8	5237,3
96	104,3	11,140	0,557	5340,3	
	102,6	10,805	0,540	5265,4	5302,8
120	101,0	10,747	0,537	5320,4	
	86,3	9,272	0,464	5372,0	5346,2
144	102,9	11,043	0,552	5366,1	
	100,8	11,043	0,552	5477,9	5422,0
Período de eliminação: Dureza Total = 104 ± 2 mg $CaCO_3$ l^{-1}					
147	101,3	9,130	0,457	4506,6	
	105,3	9,391	0,470	4459,3	4483,0
154	102,1	6,000	0,300	2938,3	
	101,4	5,565	0,278	2744,2	2841,2
168	104,6	4,435	0,222	2119,9	
	100,9	4,348	0,217	2154,5	2137,2
192	101,2	3,391	0,170	1675,5	
	101,8	3,130	0,157	1537,5	1606,5
216	103,2	3,304	0,165	1600,9	
	101,1	2,435	0,122	1204,1	1402,5
242	100,8	3,478	0,174	1725,3	
	103,5	2,522	0,126	1218,2	1471,8
264	102,5	2,957	0,148	1442,2	
	101,9	3,043	0,152	1493,4	1467,8
288	103,0	3,043	0,152	1477,4	
	105,1	3,478	0,174	1654,7	1566,1

Tabela A.55 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque II ($C_W = 4,9 \pm 0,1$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação: Dureza Total = 145 ± 8 mg $CaCO_3$ l^{-1}					
0	100,5	0,330	0,017	164,4	
	101,8	0,247	0,012	121,3	142,8
4	102,3	5,032	0,252	2459,4	
	101,4	4,932	0,247	2431,9	2445,7
10	100,5	6,032	0,302	3001,2	
	100,7	6,082	0,304	3020,1	3010,6
24	100,8	10,234	0,512	5076,4	
	100,9	9,984	0,499	4947,5	5012,0
48	104,1	12,435	0,622	5972,6	
	102,1	12,185	0,609	5967,1	5969,9
78	103,5	12,935	0,647	6248,9	
	101,6	12,585	0,629	6193,4	6221,1
96	106,6	12,785	0,639	5996,8	
	106,1	12,635	0,632	5954,3	5975,5
120	102,8	12,685	0,634	6169,8	
	102,5	12,360	0,618	6029,2	6099,5
144	102,2	12,910	0,646	6316,1	
	102,1	12,485	0,624	6114,1	6215,1
Período de eliminação: Dureza Total = 104 ± 3 mg $CaCO_3$ l^{-1}					
147	102,8	8,633	0,432	4199,2	
	102,4	8,278	0,414	4042,1	4120,6
154	101,0	5,932	0,297	2936,8	
	104,4	6,247	0,312	2992,1	2964,5
168	100,9	4,417	0,221	2188,7	
	101,6	4,282	0,214	2107,1	2147,9
192	103,0	2,781	0,139	1350,1	
	106,0	3,932	0,197	1854,5	1602,3
216	104,6	3,531	0,177	1688,1	
	101,9	2,796	0,140	1372,0	1530,0
242	101,3	2,631	0,132	1298,6	
	103,7	3,131	0,157	1509,8	1404,2
264	105,7	3,381	0,169	1599,5	
	100,4	2,826	0,141	1407,4	1503,5
288	105,5	3,081	0,154	1460,3	
	101,0	2,531	0,127	1253,0	1356,6

Tabela A.56 Resultados experimentais da acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque III ($C_W = 3,4 \pm 0,2$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação: Dureza Total = 155 ± 7 mg $CaCO_3$ l^{-1}					
0	100,5	0,330	0,017	164,4	
	101,8	0,247	0,012	121,3	142,8
4	100,9	5,153	0,258	2553,6	
	101,4	5,201	0,260	2564,7	2559,2
10	101,6	5,824	0,291	2866,0	
	101,3	5,728	0,286	2827,2	2846,6
24	100,8	7,596	0,380	3767,8	
	102,3	7,644	0,382	3735,9	3751,8
48	103,5	10,278	0,514	4965,1	
	100,3	9,703	0,485	4837,0	4901,1
78	100,6	8,985	0,449	4465,5	
	101,1	8,889	0,444	4396,1	4430,8
96	100,7	10,182	0,509	5055,6	
	100,6	9,607	0,480	4775,0	4915,3
120	100,8	9,895	0,495	4908,1	
	101,6	9,847	0,492	4845,8	4876,9
144	101,7	9,943	0,497	4888,2	
	101,0	9,416	0,471	4661,2	4774,7
Período de eliminação: Dureza Total = 103 ± 1 mg $CaCO_3$ l^{-1}					
147	106,0	9,416	0,471	4441,4	
	102,0	8,745	0,437	4286,9	4364,1
154	101,1	6,494	0,325	3211,8	
	105,3	6,686	0,334	3174,7	3193,2
168	104,7	4,626	0,231	2209,4	
	100,5	4,195	0,210	2087,3	2148,3
192	101,3	3,477	0,174	1716,2	
	102,2	3,285	0,164	1607,4	1661,8
216	105,8	3,716	0,186	1756,4	
	105,2	3,621	0,181	1720,9	1738,6
242	103,2	3,669	0,183	1777,4	
	105,9	3,046	0,152	1438,1	1607,8
264	102,9	3,429	0,171	1666,2	
	105,0	2,902	0,145	1382,0	1524,1
288	101,6	3,142	0,157	1546,1	
	101,0	3,429	0,171	1697,6	1621,9

A.14 Experiência 13. Cinética de acumulação/eliminação de Zn(II) pela *F. antipyretica*: ciclos consecutivos.

Tabela A.57 Concentração de Zn(II) na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação (mg l^{-1}): 1º ciclo.

Tempo (h)	Tanque I	Tanque II	Tanque III	Tanque IV
1º Período de acumulação				
0	0,75	1,57	1,92	5,69
24	0,84	1,51	2,09	6,43
48	0,86	1,48	2,03	5,92
72	0,83	1,55	2,12	4,91
96	0,87	1,55	2,52	4,99
120	0,88	1,55	2,16	5,08
144	0,95	1,59	2,09	5,02
Média ± LC 95%	0,86 ± 0,04	1,55 ± 0,03	2,1 ± 0,1	5,4 ± 0,4
1º Período de eliminação				
147	0,08	0,16	0,16	0,21
168	0,06	0,04	< 0,03	0,06
192	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
216	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
243	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
264	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
312	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03

Tabela A.58 Concentração de Zn(II) na água dos tanques durante os períodos de acumulação e de eliminação (mg l^{-1}): 2º ciclo.

Tempo (h)	Tanque I	Tanque II	Tanque III	Tanque IV
2º Período de acumulação				
24	0,89	1,58	2,37	5,87
48	0,96	1,50	1,83	6,61
77	0,96	1,50	1,83	6,61
98	1,07	1,64	1,89	6,68
120	0,95	1,73	2,14	6,43
144	0,93	1,67	2,14	6,28
Média ± LC 95%	0,96 ± 0,05	1,60 ± 0,08	2,0 ± 0,2	6,4 ± 0,2
2º Período de eliminação				
154	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
168	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
192	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
216	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
241	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
267	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
312	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03

Tabela A.59 Resultados experimentais do 1º ciclo de acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque I (C_W = 0,86 ± 0,04 mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
0	109,6	0,445	0,022	202,9	
	103,9	0,428	0,021	206,1	204,5
5	108,8	0,602	0,030	276,5	
	110,3	1,068	0,053	484,3	380,4
10	108,6	1,639	0,082	754,6	
	108,7	1,898	0,095	873,2	813,9
24	111,8	3,247	0,162	1452,1	
	104,7	3,402	0,170	1624,9	1538,5
48	107,3	3,351	0,168	1561,3	
	107,3	3,299	0,165	1537,2	1549,2
72	112,0	4,232	0,212	1889,4	
	108,2	3,558	0,178	1644,2	1766,8
96	100,6	3,454	0,173	1716,9	
	107,1	4,004	0,200	1869,4	1793,1
120	106,8	3,817	0,191	1787,2	
	108,0	4,108	0,205	1901,8	1844,5
144	106,3	3,766	0,188	1771,2	
	105,4	3,869	0,193	1835,5	1803,4
Período de eliminação					
147	111,4	3,039	0,152	1364,2	
	106,5	2,884	0,144	1353,9	1359,0
155	105,9	2,158	0,108	1018,7	
	105,2	2,417	0,121	1148,8	1083,8
168	108,3	2,061	0,103	951,5	
	108,9	2,372	0,119	1089,1	1020,3
192	105,9	1,611	0,081	760,8	
	108,9	1,715	0,086	787,5	774,1
216	108,9	1,715	0,086	787,5	
	110,7	1,750	0,087	790,3	788,9
243	111,6	1,923	0,096	861,4	
	106,1	1,335	0,067	629,0	745,2
264	111,0	1,957	0,098	881,6	
	111,2	1,957	0,098	880,0	880,8
312	108,2	1,577	0,079	728,6	
	108,0	1,680	0,084	778,0	753,3

Tabela A.60 Resultados experimentais do 2º ciclo de acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque I (C_W = 0,96 ± 0,05 mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
312	108,2	1,577	0,079	728,6	
	108,0	1,680	0,084	778,0	753,3
318	110,3	3,360	0,168	1523,0	
	101,5	2,630	0,131	1295,5	1409,3
322	103,0	3,167	0,158	1537,2	
	110,2	3,038	0,152	1378,3	1457,7
336	103,3	3,639	0,182	1761,3	
	111,3	4,111	0,206	1846,9	1804,1
360	106,8	4,347	0,217	2035,3	
	109,1	4,519	0,226	2071,1	2053,2
389	105,4	4,390	0,220	2082,7	
	104,8	4,626	0,231	2207,3	2145,0
411	105,3	6,086	0,304	2890,0	
	108,3	6,086	0,304	2809,9	2850,0
432	109,1	5,077	0,254	2326,9	
	103,7	4,948	0,247	2386,0	2356,4
456	106,3	4,884	0,244	2297,3	
	109,6	5,056	0,253	2306,5	2301,9
Período de eliminação					
466	110,5	5,292	0,265	2394,6	
	106,6	5,249	0,262	2462,0	2428,3
480	104,2	3,231	0,162	1550,4	
	104,8	3,446	0,172	1643,9	1597,2
504	107,3	3,811	0,191	1775,7	
	106,9	3,832	0,192	1792,4	1784,0
528	109,3	2,802	0,140	1281,6	
	104,3	2,930	0,147	1404,8	1343,2
553	107,4	3,381	0,169	1574,2	
	105,6	2,673	0,134	1265,5	1419,8
579	104,0	2,866	0,143	1377,9	
	104,3	2,716	0,136	1301,9	1339,9
624	109,9	2,694	0,135	1225,8	
	109,3	2,759	0,138	1262,0	1243,9

Tabela A.61 Resultados experimentais do 1º ciclo de acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque II (C_W = 1,55 ± 0,03 mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (µg g^{-1})	Média (µg g^{-1})
Período de acumulação					
0	109,6	0,445	0,022	202,9	
	103,9	0,428	0,021	206,1	204,5
5	110,1	2,061	0,103	936,1	
	110,1	2,258	0,113	1025,2	980,7
10	104,8	2,650	0,133	1264,4	
	107,9	3,043	0,152	1410,0	1337,2
24	109,2	5,202	0,260	2382,0	
	108,9	5,006	0,250	2298,4	2340,2
48	110,9	5,006	0,250	2256,9	
	104,8	5,055	0,253	2411,7	2334,3
72	106,9	5,300	0,265	2479,1	
	104,1	4,957	0,248	2380,8	2430,0
96	107,4	5,840	0,292	2718,9	
	104,2	5,546	0,277	2661,1	2690,0
120	105,7	5,448	0,272	2576,9	
	101,6	5,840	0,292	2874,1	2725,5
144	108,6	6,724	0,336	3095,6	
	105,0	7,754	0,388	3692,5	3394,0
Período de eliminação					
147	103,0	5,693	0,285	2763,6	
	105,1	5,840	0,292	2778,4	2771,0
155	106,2	3,926	0,196	1848,5	
	106,7	3,828	0,191	1793,8	1821,2
168	106,1	2,912	0,146	1372,3	
	106,1	3,141	0,157	1480,2	1426,2
192	103,5	1,767	0,088	853,5	
	102,2	1,767	0,088	864,4	858,9
216	109,7	2,617	0,131	1193,0	
	106,6	2,585	0,129	1212,4	1202,7
243	110,1	1,800	0,090	817,2	
	110,8	2,127	0,106	959,7	888,5
264	108,0	2,323	0,116	1075,5	
	103,9	2,258	0,113	1086,4	1080,9
312	106,6	1,636	0,082	767,3	
	106,1	1,570	0,079	740,1	753,7

Tabela A.62 Resultados experimentais do 2º ciclo de acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque II (C_W = 1,60 ± 0,08 mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
312	106,6	1,636	0,082	767,3	
	106,1	1,570	0,079	740,1	753,7
318	107,9	3,246	0,162	1504,1	
	105,1	3,145	0,157	1496,3	1500,2
322	110,2	4,051	0,203	1838,0	
	108,4	4,252	0,213	1961,4	1899,7
336	103,7	5,510	0,276	2656,8	
	104,0	5,863	0,293	2818,5	2737,7
360	108,6	6,013	0,301	2768,6	
	109,3	6,215	0,311	2843,0	2805,8
389	105,8	8,278	0,414	3912,1	
	104,1	7,573	0,379	3637,6	3774,8
411	107,9	8,731	0,437	4045,8	
	109,1	8,077	0,404	3701,5	3873,7
432	107,2	7,825	0,391	3649,8	
	105,4	7,121	0,356	3377,9	3513,8
456	108,6	7,825	0,391	3602,7	
	109,5	7,674	0,384	3504,2	3553,4
Período de eliminação					
466	106,0	5,774	0,289	2723,8	
	109,6	5,498	0,275	2508,1	2615,9
480	108,9	4,038	0,202	1854,2	
	108,6	4,365	0,218	2009,9	1932,0
504	113,7	6,076	0,304	2672,1	
	107,2	5,925	0,296	2763,7	2717,9
528	105,3	2,629	0,131	1248,5	
	107,7	2,554	0,128	1185,6	1217,1
553	107,9	2,881	0,144	1335,0	
	110,1	2,705	0,135	1228,3	1281,7
579	104,1	3,133	0,157	1504,6	
	110,2	4,064	0,203	1843,7	1674,1
624	106,2	2,202	0,110	1036,5	
	106,3	2,176	0,109	1023,7	1030,1

Tabela A.63 Resultados experimentais do 1º ciclo de acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque III (C_W = 2,1 ± 0,1 mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (µg g^{-1})	Média (µg g^{-1})
Período de acumulação					
0	109,6	0,445	0,022	202,9	
	103,9	0,428	0,021	206,1	204,5
5	103,0	2,321	0,116	1126,5	
	107,3	2,370	0,119	1104,4	1115,4
10	109,3	3,709	0,185	1696,6	
	106,2	3,511	0,176	1652,8	1674,7
24	104,3	4,998	0,250	2396,0	
	108,5	5,296	0,265	2440,3	2418,2
48	112,8	5,841	0,292	2589,1	
	107,9	5,643	0,282	2614,7	2601,9
72	107,6	5,097	0,255	2368,6	
	109,9	5,643	0,282	2567,2	2467,9
96	103,6	7,527	0,376	3632,6	
	111,0	8,072	0,404	3636,1	3634,4
120	105,6	6,089	0,304	2883,0	
	107,8	6,138	0,307	2847,1	2865,1
144	104,1	5,990	0,299	2876,9	
	113,3	6,783	0,339	2993,4	2935,1
Período de eliminação					
147	103,2	5,251	0,263	2544,0	
	107,1	5,548	0,277	2590,3	2567,2
155	107,0	3,788	0,189	1770,2	
	106,9	3,838	0,192	1795,0	1782,6
168	109,5	3,218	0,161	1469,4	
	106,0	3,243	0,162	1529,6	1499,5
192	106,6	2,598	0,130	1218,7	
	106,9	2,400	0,120	1122,5	1170,6
216	113,2	3,887	0,194	1717,0	
	107,0	3,590	0,179	1677,5	1697,3
243	109,1	3,367	0,168	1543,0	
	101,5	2,747	0,137	1353,2	1448,1
264	103,1	2,871	0,144	1392,3	
	106,8	2,970	0,149	1390,5	1391,4
312	110,0	2,722	0,136	1237,3	
	113,2	3,342	0,167	1476,1	1356,7

Tabela A.64 Resultados experimentais do 2º ciclo de acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque III ($C_W = 2,0 \pm 0,2$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (μg g^{-1})	Média (μg g^{-1})
Período de acumulação					
312	110,0	2,722	0,136	1237,3	
	113,2	3,342	0,167	1476,1	1356,7
318	106,9	3,767	0,188	1762,0	
	113,2	3,823	0,191	1688,5	1725,2
322	110,3	5,931	0,297	2688,6	
	105,5	5,765	0,288	2732,0	2710,3
336	108,4	5,820	0,291	2684,5	
	112,7	5,931	0,297	2631,3	2657,9
360	107,2	8,816	0,441	4112,0	
	107,5	9,038	0,452	4203,7	4157,8
389	108,7	7,318	0,366	3366,2	
	109,5	7,263	0,363	3316,2	3341,2
411	115,2	11,424	0,571	4958,2	
	104,5	10,425	0,521	4988,0	4973,1
432	106,9	8,761	0,438	4097,5	
	111,0	9,426	0,471	4246,1	4171,8
456	115,2	8,705	0,435	3778,2	
	118,5	9,593	0,480	4047,6	3912,9
Período de eliminação					
466	108,2	5,351	0,268	2472,8	
	111,6	5,934	0,297	2658,5	2565,7
480	111,1	3,992	0,200	1796,5	
	113,3	3,825	0,191	1688,2	1742,4
504	112,0	3,909	0,195	1744,9	
	107,2	4,075	0,204	1900,7	1822,8
528	102,5	4,269	0,213	2082,6	
	110,7	4,297	0,215	1940,9	2011,7
553	110,1	2,771	0,139	1258,5	
	113,5	2,577	0,129	1135,3	1196,9
579	110,0	2,050	0,103	931,8	
	106,0	1,884	0,094	888,5	910,2
624	104,7	2,327	0,116	1111,5	
	107,3	2,244	0,112	1045,8	1078,6

Tabela A.65 Resultados experimentais do 1º ciclo de acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque IV ($C_W = 5,4 \pm 0,4$ mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (µg g^{-1})	Média (µg g^{-1})
Período de acumulação					
0	109,6	0,445	0,022	202,9	
	103,9	0,428	0,021	206,1	204,5
5	111,3	5,923	0,296	2660,6	
	111,9	6,497	0,325	2903,0	2781,8
10	119,5	7,876	0,394	3295,3	
	105,7	7,071	0,354	3345,1	3320,2
24	112,1	9,427	0,471	4204,6	
	107,9	9,025	0,451	4181,9	4193,3
48	110,6	13,046	0,652	5897,7	
	113,4	12,873	0,644	5676,1	5786,9
72	109,8	11,724	0,586	5339,0	
	102,7	11,667	0,583	5680,2	5509,6
96	106,9	12,241	0,612	5725,7	
	110,7	12,529	0,626	5658,9	5692,3
120	107,7	11,954	0,598	5549,8	
	110,8	12,127	0,606	5472,3	5511,0
144	116,9	10,403	0,520	4449,6	
	108,3	9,484	0,474	4378,6	4414,1
Período de eliminação					
147	111,8	10,257	0,513	4587,1	
	108,5	9,309	0,465	4289,8	4438,5
155	107,0	6,523	0,326	3048,1	
	109,8	6,006	0,300	2734,9	2891,5
168	106,8	-	-	-	
	104,7	4,972	0,249	2374,3	2374,3
192	106,3	4,771	0,239	2244,0	
	105,6	3,823	0,191	1810,1	2027,1
216	112,3	5,087	0,254	2264,8	
	116,0	5,288	0,264	2279,2	2272,0
243	108,0	2,645	0,132	1224,7	
	115,7	2,904	0,145	1254,9	1239,8
264	107,5	2,789	0,139	1297,2	
	110,1	2,760	0,138	1253,5	1275,3
312	104,6	3,249	0,162	1552,8	
	108,2	3,249	0,162	1501,2	1527,0

Tabela A.66 Resultados experimentais do 2º ciclo de acumulação/eliminação de Zn(II) por Fontinalis antipyretica: Tanque IV (C_W = 6,4 ± 0,2 mg l^{-1}).

Tempo (h)	Massa Musgo (mg)	C Zn(II) (mg l^{-1})	Massa Zn (mg)	MZn/Mmusgo (µg g^{-1})	Média (µg g^{-1})
Período de acumulação					
312	104,6	3,249	0,162	1552,8	
	108,2	3,249	0,162	1501,2	1527,0
318	113,6	3,751	0,188	1651,0	
	117,6	3,463	0,173	1472,2	1561,6
322	109,9	6,810	0,340	3098,2	
	107,0	6,752	0,338	3155,2	3126,7
336	102,4	10,157	0,508	4959,5	
	105,3	11,484	0,574	5453,1	5206,3
360	112,7	14,312	0,716	6349,6	
	114,4	14,601	0,730	6381,4	6365,5
389	105,9	14,658	0,733	6920,8	
	104,2	14,428	0,721	6923,0	6921,9
411	115,8	19,679	0,984	8497,0	
	107,1	17,428	0,871	8136,5	8316,8
432	111,2	18,525	0,926	8329,6	
	113,9	19,044	0,952	8360,1	8344,8
456	109,5	19,160	0,958	8748,7	
	110,6	18,640	0,932	8426,9	8587,8
Período de eliminação					
466	104,0	11,773	0,589	5660,0	
	111,0	12,206	0,610	5498,1	5579,0
480	118,5	8,599	0,430	3628,2	
	112,5	9,089	0,454	4039,7	3833,9
504	106,4	7,329	0,366	3444,2	
	112,2	7,445	0,372	3317,6	3380,9
528	110,2	8,570	0,428	3888,4	
	112,1	8,397	0,420	3745,2	3816,8
553	110,4	6,810	0,340	3084,1	
	108,2	6,492	0,325	3000,2	3042,2
579	111,0	3,693	0,185	1663,7	
	103,7	3,838	0,192	1850,4	1757,1
624	111,4	4,011	0,201	1800,2	
	109,8	3,636	0,182	1655,6	1727,9

Apêndice B

B. Resultados Experimentais da Cinética de Biossorção em *Batch*

B.1 Cinética de biossorção para soluções de metal simples

Os resultados experimentais da cinética de biossorção de cádmio, chumbo, crómio e zinco foram obtidos em adsorvedor fechado nas seguintes condições: T = 20 ± 1°C, biomassa seca = 100 mg, V = 50 ml, velocidade de agitação = 140 rpm e pH = 5,0 - 5,2.

Tabela B.1 *Resultados experimentais da cinética de biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) para concentração inicial de metal de 10 e 100 mg l^{-1} (X_{ads} = 2 g l^{-1}, T = 20°C, pH = 5,0 - 5,2).*

t (min)	Cd 10	Cd 100	Pb 10	Pb 100	Cr 10	Cr 100	Zn 10	Zn 100
				q_t (mg g^{-1})				
3	1,22	10,51	3,63	32,19	0,91	8,57	1,72	10,65
6	2,31	14,05	3,69	36,32	0,97	8,60	2,87	11,56
10	3,66	22,39	4,41	38,79	1,13	8,85	2,90	11,91
20	3,98	23,30	4,64	41,89	1,04	9,22	3,35	12,27
30	4,22	23,30	4,72	43,54	1,07	9,39	3,62	12,27
60	4,46	26,94	4,75	46,62	1,09	9,92	3,84	14,07
90	4,62	28,30	4,70	47,46	1,15	9,96	4,14	14,61
120	4,67	26,94	4,80	47,89	1,15	10,87	4,11	15,15
180	4,65	26,48	4,76	48,55	1,14	11,24	4,34	14,43
300	4,71	27,39	4,77	48,88	1,15	11,27	4,39	14,97

Tabela B.2 *Resultados experimentais da cinética de biossorção de Cd(II), Pb(II), Cr(VI) e Zn(II) para concentração inicial de metal de 10 mg l^{-1} (X_{ads} = 10 g l^{-1}, T = 20°C, pH = 5,0 - 5,2).*

t (min)	Cd 10	Pb 10	Cr 10	Zn 10	Zn*
			q_t (mg g^{-1})		
3	0,45	0,63		0,45	5,44
6	0,61	0,73		0,68	7,38
10	0,93	0,78	0,02	0,73	7,58
20	0,94	0,79	0,04	0,77	7,78
30	0,95	0,80	0,04	0,79	8,64
60	0,95	0,81	0,08	0,85	8,58
90	0,95	0,81	0,11	0,83	-
120	0,95	0,81	0,13	0,85	8,85
180	0,95	0,81	0,14	0,86	8,51
300	0,95	0,81	0,15	0,86	-

* [Zn] = 100 mg l^{-1}, X_{ads} = 5 g l^{-1}

B.2 Cinética de biossorção para soluções binárias e ternárias de metal

Os resultados experimentais da cinética de biossorção de cádmio, chumbo e zinco para sistemas binários e ternários do metal foram obtidos em adsorvedor fechado operando a: T = 20 ± 1°C, X_{ads} = 2 g de musgo seco l^{-1} de solução, V = 50 ml, velocidade de agitação da mistura = 40 rpm e pH = 5,0 - 5,2.

Tabela B.3 Resultados experimentais da cinética de biossorção para o sistema binário Cádmio10 : Chumbo10 (mg l^{-1}).

t (min)	q_t (mg g^{-1})	
	Cd(II)	Pb(II)
10	0,77	4,37
20	1,34	4,46
30	1,97	4,52
60	2,84	4,69
90	2,93	4,78
120	3,08	4,79
180	3,31	4,79
300	3,31	4,81

Tabela B.4 Resultados experimentais da cinética de biossorção para o sistema binário Cádmio10 : Chumbo100 (mg l^{-1}).

t (min)	q_t (mg g^{-1})	
	Cd(II)	Pb(II)
10	0,29	33,97
20	0,82	37,61
30	0,74	39,44
60	1,05	42,66
90	1,17	44,69
120	1,20	44,49
180	1,40	45,21
300	1,67	47,07

Tabela B.5 *Resultados experimentais da cinética de biossorção para o sistema binário Cádmio100 : Chumbo10 (mg l^{-1}).*

t (min)	q_t (mg g^{-1})	
	Cd(II)	Pb(II)
10	20,57	4,10
20	20,12	4,46
30	22,84	4,54
60	24,21	4,68
90	24,66	4,81
120	22,84	4,81
180	23,30	4,83
300	25,12	4,81

Tabela B.6 *Resultados experimentais da cinética de biossorção para o sistema binário Cádmio100 : Chumbo100 (mg l^{-1}).*

t (min)	q_t (mg g^{-1})	
	Cd(II)	Pb(II)
10	10,11	47,25
20	11,02	47,79
30	11,93	48,06
60	11,93	48,33
90	12,84	48,55
120	13,29	48,73
180	12,84	48,90
300	13,29	49,17

Tabela B.7 *Resultados experimentais da cinética de biossorção para o sistema ternário Cádmio10 : Chumbo10 : Zinco10 (mg l^{-1}).*

t (min)	q_t (mg g^{-1})		
	Cd(II)	Pb(II)	Zn(II)
10	3,40	4,61	2,75
20	3,31	4,80	2,81
30	3,65	4,92	2,97
60	3,65	4,90	3,07
90	3,80	4,90	3,34
120	3,76	4,90	3,34
180	3,86	4,89	3,32
300	3,89	4,93	3,51

Tabela B.8 *Resultados experimentais da cinética de biossorção para o sistema ternário Cádmio10 : Chumbo10 : Zinco100 (mg l^{-1}).*

t (min)	q_t (mg g^{-1})		
	Cd(II)	Pb(II)	Zn(II)
10	0,65	4,23	7,20
20	0,79	4,51	7,20
30	1,07	4,80	10,53
60	1,28	4,85	11,90
90	1,59	4,89	12,59
120	1,52	4,88	12,69
180	1,49	4,98	12,49
300	1,53	4,97	12,69

Apêndice C

C.Resultados Experimentais dos Ensaios de Equilíbrio em *Batch*

C.1 Efeito do pH inicial da solução

As Tabelas C.1 a C.15 mostram os resultados experimentais das isotérmicas de biossorção de cádmio, chumbo, crómio e zinco obtidos em adsorvedor fechado para concentração inicial de metal em solução entre 10 e 100 mg l^{-1}, T = 20 ± 1ºC, biomassa seca = 100 mg, V = 50 ml, velocidade de agitação = 140 rpm e pH variável no intervalo 3 a 6.

Tabela C.1 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), pH = 3.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	7,99	1,01
20	14,10	2,95
40	28,67	5,67
60	44,31	7,84
80	65,28	7,36
100	77,83	11,09

C_i - concentração inicial de metal na solução, mg l^{-1}.

C_e - concentração de equilíbrio de metal na solução, mg l^{-1}.

q_e - quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de biossorvente no equilíbrio, mg g^{-1}.

Tabela C.2 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), pH = 4.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	0,94	4,53
20	3,72	8,14
40	12,63	13,69
60	27,56	16,22
80	35,58	22,21
100	59,09	20,46

Tabela C.3 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), pH = 5.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	1,62	4,19
20	4,22	7,89
40	10,64	14,68
60	24,14	17,93
80	34,63	22,69
100	52,57	23,71

Tabela C.4 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), pH = 6.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	1,05	4,47
20	2,55	8,73
40	8,77	15,61
60	21,24	19,38
80	37,68	21,16
100	54,30	22,85

Tabela C.5 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), pH = 3.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	5,96	2,02
20	12,00	4,00
40	17,69	11,15
60	21,89	19,05
80	18,85	30,57
100	16,43	41,78

Tabela C.6 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), pH = 4.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	0,40	4,80
20	0,45	9,78
40	0,70	19,65
60	1,03	29,48
80	1,54	39,23
100	4,08	47,96

Tabela C.7 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), pH = 5.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	0,14	4,93
20	0,17	9,91
40	0,46	19,77
60	0,77	29,61
80	1,28	39,36
100	2,83	48,59

Tabela C.8 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), pH = 6.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	0,40	4,80
20	0,51	9,74
40	0,64	19,68
60	0,59	29,70
80	0,44	39,78
100	0,79	49,61

Tabela C.9 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), pH = 3.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	4,45	3,18
20	8,52	6,56
40	13,85	13,08
60	20,89	19,56
80	31,46	24,27
100	44,52	27,74

Tabela C.10 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), pH = 4.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	8,07	0,97
20	13,99	3,01
40	22,12	8,94
60	27,95	16,02
80	51,04	14,48
100	62,81	18,59

Tabela C.11 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr (VI), pH = 5.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	7,34	1,33
20	15,02	2,49
40	30,83	4,59
60	46,33	6,84
80	62,92	8,54
100	81,45	9,27

Tabela C.12 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), pH = 3.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	7,17	1,41
20	14,74	2,63
40	32,97	3,52
60	51,98	4,01
80	71,73	4,14
100	91,57	4,22

Tabela C.13 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), pH = 4.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	5,72	2,14
20	9,72	5,14
40	26,03	6,99
60	44,30	7,85
80	62,96	8,52
100	80,65	9,67

Tabela C.14 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), pH = 5.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	1,66	4,17
20	6,45	6,78
40	20,75	9,63
60	37,50	11,25
80	54,46	12,77
100	72,82	13,59

Tabela C.15 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn (II), pH = 6.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	1,90	4,05
20	6,22	6,89
40	21,02	9,49
60	36,91	11,55
80	55,07	12,47
100	72,78	13,61

C.2 Efeito da temperatura

Os resultados experimentais das isotérmicas de biossorção de cádmio, chumbo, crómio e zinco a diferentes valores de temperatura (5, 10, 20 e 30ºC) são apresentados nas Tabelas C.16 a C.31. Foram obtidos em adsorvedor fechado para uma concentração inicial de metal no intervalo 10 a 100 mg l^{-1} e nas seguintes condições: biomassa seca =100 mg, V = 50 ml, velocidade de agitação = 140 rpm e pH = 5,0 - 5,2.

Tabela C.16 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), T = 5ºC.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	3,07	3,47
20	3,78	8,11
40	11,20	14,40
60	24,86	17,57
80	35,74	22,13
100	54,80	22,60

Tabela C.17 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), T = 10ºC.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	1,71	4,15
20	2,68	8,66
40	12,21	13,90
60	24,27	17,86
80	35,92	22,04
100	49,82	25,09

Tabela C.18 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), T = 20ºC.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	1,62	4,19
20	4,22	7,89
40	10,64	14,68
60	24,14	17,93
80	34,63	22,69
100	52,57	23,71

Tabela C.19 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), T = 30ºC.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	0,89	4,55
20	3,83	8,09
40	8,13	15,93
60	21,40	19,30
80	30,97	24,52
100	50,46	24,77

Tabela C.20 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), T = 5ºC.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	0,27	4,87
20	0,33	9,83
40	0,46	19,77
60	0,89	29,56
80	0,92	39,54
100	2,16	48,92

Tabela C.21 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), T = 10ºC.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	0,11	4,95
20	0,33	9,84
40	0,52	19,74
60	1,34	29,33
80	1,97	39,01
100	3,81	48,09

Tabela C.22 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), T = 20ºC.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	0,14	4,93
20	0,17	9,91
40	0,46	19,77
60	0,77	29,61
80	1,28	39,36
100	2,83	48,59

Tabela C.23 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), T = 30ºC.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	0,17	4,92
20	0,32	9,84
40	0,74	19,63
60	2,42	28,79
80	4,10	37,95
100	7,63	46,19

Tabela C.24 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), T = 5ºC.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	7,89	1,05
20	15,76	2,12
40	31,67	4,17
60	47,59	6,20
80	66,45	6,77
100	84,91	7,54

Tabela C.25 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), T = 10ºC.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	7,33	1,33
20	14,90	2,55
40	32,16	3,92
60	47,16	6,42
80	66,15	6,93
100	84,30	7,85

Tabela C.26 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), T = 20ºC.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	7,34	1,33
20	15,02	2,49
40	30,83	4,59
60	46,33	6,84
80	62,92	8,54
100	81,45	9,27

Tabela C.27 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), T = 30ºC.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	6,85	1,57
20	14,02	2,99
40	28,78	5,61
60	43,25	8,37
80	61,56	9,22
100	79,41	10,29

Tabela C.28 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), T = 5ºC.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	2,25	3,88
20	6,56	6,72
40	22,87	8,57
60	40,98	9,51
80	58,88	10,56
100	79,30	10,35

Tabela C.29 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), T = 10ºC.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	1,70	4,15
20	7,19	6,40
40	20,51	9,75
60	38,45	10,78
80	57,36	11,32
100	74,20	12,90

Tabela C.30 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), T = 20°C.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	1,66	4,17
20	6,45	6,78
40	20,75	9,63
60	37,50	11,25
80	54,46	12,77
100	72,80	13,60

Tabela C.31 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), T = 30°C.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	2,36	3,82
20	5,27	7,37
40	19,48	10,26
60	37,42	11,29
80	53,62	13,19
100	70,46	14,77

C.3 Efeito da dureza da água (concentração de iões cálcio)

Nas Tabelas C.32 a C.47 são apresentados os resultados experimentais das isotérmicas de biossorção de cádmio, chumbo, crómio e zinco para diferentes valores de dureza total da água (101,0, 116,3, 136,7 e 177,5 mg $CaCO_3$ l^{-1}). Os ensaios foram realizados em adsorvedor fechado para concentração inicial de metal entre 10 a 100 mg l^{-1}, X_{ads} = 2 g l^{-1}, T = 20ºC, volume de solução = 50 ml, velocidade de agitação da mistura = 140 rpm e pH = 5,0 - 5,2. A dureza total da solução aquosa foi obtida por adição de um sal de cálcio, $CaCl_2.H_2O$, pelo que o efeito analisado é o da presença de iões cálcio em solução.

Tabela C.32 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), [$CaCO_3$] = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	1,62	4,19
20	4,22	7,89
40	10,64	14,68
60	24,14	17,93
80	34,63	22,69
100	52,57	23,71

Tabela C.33 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), [$CaCO_3$] = 116,3 mg $CaCO_3$ l^{-1}.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	4,78	2,61
20	8,99	5,51
40	20,73	9,64
60	36,29	11,85
80	49,08	15,46
100	67,19	16,41

Tabela C.34 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), $[CaCO_3] = 136,7\ mg\ CaCO_3\ l^{-1}$.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	4,59	2,70
20	8,81	5,59
40	22,51	8,75
60	36,61	11,69
80	50,46	14,77
100	67,78	16,11

Tabela C.35 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II), $[CaCO_3] = 177,5\ mg\ CaCO_3\ l^{-1}$.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	5,83	2,09
20	10,90	4,55
40	25,02	7,49
60	38,04	10,98
80	56,39	11,81
100	71,32	14,34

Tabela C.36 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), $[CaCO_3] = 101,0\ mg\ CaCO_3\ l^{-1}$.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	0,14	4,93
20	0,17	9,91
40	0,46	19,77
60	0,58	29,71
80	1,03	39,49
100	2,83	48,59

Tabela C.37 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), $[CaCO_3] = 116,3\ mg\ CaCO_3\ l^{-1}$.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	0,05	4,97
20	0,15	9,92
40	0,76	19,62
60	1,78	29,11
80	3,17	38,42
100	4,86	47,57

Tabela C.38 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), $[CaCO_3] = 136,7\ mg\ CaCO_3\ l^{-1}$.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	0,14	4,93
20	0,33	9,84
40	0,68	19,66
60	1,94	29,03
80	3,46	38,27
100	5,90	47,05

Tabela C.39 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II), $[CaCO_3] = 177,5\ mg\ CaCO_3\ l^{-1}$.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	0,14	4,93
20	0,33	9,84
40	0,77	19,61
60	2,20	28,90
80	3,59	38,21
100	6,63	46,69

Tabela C.40 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), [$CaCO_3$] = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	7,34	1,33
20	15,02	2,49
40	30,83	4,59
60	46,33	6,84
80	62,92	8,54
100	81,45	9,27

Tabela C.41 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), [$CaCO_3$] = 116,3 mg $CaCO_3$ l^{-1}.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	6,71	1,65
20	13,94	3,03
40	26,19	6,90
60	42,40	8,80
80	58,35	10,82
100	74,93	12,53

Tabela C.42 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), [$CaCO_3$] = 136,7 mg $CaCO_3$ l^{-1}.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	6,41	1,79
20	13,14	3,43
40	24,95	7,52
60	39,07	10,47
80	55,11	12,45
100	71,39	14,30

Tabela C.43 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cr(VI), [$CaCO_3$] = 177,5 mg $CaCO_3$ l^{-1}.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	5,92	2,04
20	11,97	4,02
40	24,30	7,85
60	37,38	11,31
80	52,53	13,73
100	68,14	15,93

Tabela C.44 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), [$CaCO_3$] = 101,0 mg $CaCO_3$ l^{-1}.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	1,66	4,17
20	6,45	6,78
40	20,75	9,63
60	37,50	11,25
80	54,46	12,77
100	72,80	13,60

Tabela C.45 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), [$CaCO_3$] = 116,3 mg $CaCO_3$ l^{-1}.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	4,76	2,62
20	11,81	4,09
40	27,01	6,49
60	41,24	9,38
80	58,36	10,82
100	78,14	10,93

Tabela C.46 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), [$CaCO_3$] = 136,7 mg $CaCO_3$ l^{-1}.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	5,13	2,44
20	11,79	4,10
40	27,19	6,41
60	43,48	8,26
80	59,10	10,45
100	78,28	10,86

Tabela C.47 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II), [$CaCO_3$] = 177,5 mg $CaCO_3$ l^{-1}.

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
10	,86	2,07
20	11,17	4,42
40	28,74	5,63
60	43,48	8,26
80	58,10	10,20
100	79,59	10,95

C.4 Efeito da natureza do sal de metal

Os resultados experimentais da biossorção dos catiões metálicos cádmio, chumbo e zinco usando diferentes sais do metal (cloreto, nitrato e sulfato) são apresentados nas Tabelas C.48 a C.50, respectivamente.

Os resultados experimentais dos ensaios de biossorção usando cloreto de cádmio, de chumbo e de zinco encontram-se nas Tabelas C.3, C.7 e C.14, respectivamente.

Tabela C.48 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Cd(II) para diferentes sais do metal ($T = 20^{o}C$, $pH = 5$, $X_{ads} = 2\ g\ l^{-1}$).

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
	$CdCl_2.H_2O$		$Cd(NO_3)_2.4H_2O$		$3CdSO_4.8H_2O$	
10	1,62	4,19	0,81	4,60	1,22	4,39
20	4,22	7,89	2,75	8,62	6,94	6,53
40	10,64	14,68	10,23	14,89	24,16	7,92
60	24,14	17,93	24,12	17,94	42,59	8,70
80	34,63	22,69	42,87	18,56	59,54	10,23
100	52,57	23,71	58,13	20,94	79,49	10,25

Tabela C.49 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Pb(II) para diferentes sais do metal ($T = 20^{o}C$, $pH = 5$, $X_{ads} = 2\ g\ l^{-1}$).

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
	$PbCl_2$		$Pb(NO_3)_2$	
10	0,14	4,93	0,15	4,93
20	0,17	9,91	0,28	9,86
40	0,46	19,77	0,47	19,77
60	0,77	29,61	0,71	29,65
80	1,28	39,36	1,27	39,36
100	2,83	48,59	2,96	48,52

Tabela C.50 Resultados experimentais da isotérmica de biossorção de Zn(II) para diferentes sais do metal ($T = 20^{o}C$, $pH = 5$, $X_{ads} = 2\ g\ l^{-1}$).

C_i (mg l^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})	C_e (mg l^{-1})	q_e (mg g^{-1})
	$ZnCl_2$		$Zn(NO_3)_2$		$ZnSO_4$	
10	1,66	4,17	2,63	3,68	2,01	3,99
20	6,45	6,78	5,67	7,17	6,20	6,90
40	20,75	9,63	18,07	10,96	18,08	10,96
60	37,50	11,25	33,66	13,17	36,42	11,79
80	54,46	12,77	51,97	14,02	55,07	12,47
100	72,82	13,59	68,79	15,60	72,40	13,80

BIBLIOTECA F.E. PORTO



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO
BIBLIOTECA
0000078319