

LÚCIO ADÉRITO DOS ANJOS VEIMROBER JÚNIOR

UTILIZAÇÃO DA MACROALGA *Sargassum* sp COMO ADSORVENTE NATURAL
NO CONTROLE DE POLUIÇÃO POR COBRE EM MEIO AQUOSO

RECIFE-PE

Setembro de 2010

LÚCIO ADÉRITO DOS ANJOS VEIMROBER JÚNIOR

**UTILIZAÇÃO DA MACROALGA *Sargassum* sp COMO ADSORVENTE NATURAL
NO CONTROLE DE POLUIÇÃO POR COBRE EM MEIO AQUOSO**

Orientador: Prof^o. Dr. Marcus Metri Corrêa
Co-orientadora: Prof^a Dr^a. Valdinete Lins da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Federal Rural de Pernambuco como requisito para obtenção do título de Mestre.
Área de Concentração: Engenharia de Água e Solo.

RECIFE-PE
Setembro de 2010

LÚCIO ADÉRITO DOS ANJOS VEIMROBER JÚNIOR

UTILIZAÇÃO DA MACROALGA *Sargassum* sp COMO ADSORVENTE NATURAL
NO CONTROLE DE POLUIÇÃO POR COBRE EM MEIO AQUOSO

Dissertação apresentada e aprovada em 24 de setembro de 2010.

Orientador:

Profº. Dr. Marcus Metri Correa
DTR - UFRPE / Recife-PE

Examinadores:

Profº. Dr. Abelardo Antônio de Assunção Montenegro
DTR - UFRPE / Recife-PE

Profº Dr. Ênio Farias de França e Silva
DTR - UFRPE / Recife-PE

Profª. Drª. Valdinete Lins da Silva
LEAQ - UFPE / Recife-PE
(Membro Externo)

A Deus, presente em todos os momentos criador dos céus e da Terra. Força e fé em Ti.

Agradeço

Ao meu pai Lúcio Veimrober, minha mãe Eliane Motta, meus irmãos Marcelo, Márcio, Vanessa e Vitor pelo amor e incentivo.

Dedico

À minha querida companheira Laíse Chagas, o amor e cumplicidade
À Amanda Lis Chagas Veimrober, minha amada filha.

Ofereço

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal Rural de Pernambuco por intermédio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, pela oportunidade oferecida.

Ao Professor Dr. Marcus Metri Correa, pela orientação, conselhos, e, sobretudo, pela amizade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq pela concessão da bolsa de estudo.

À Cláudia de Oliveira Cunha e Lívia Previatello da Silva, pela amizade e participações imprescindíveis nesta realização.

À Prof.^a Dr.^a Valdinete Lins da Silva pela co-orientação e principalmente pela amizade.

À todos os profissionais do LEAQ, em especial a Ana Bastos, Socorro, Rita de Cássia e a Ercília pelo apoio e presteza.

Aos professores do Departamento de Tecnologia Rural pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola Mário Monteiro Rolim pelo apoio e incentivo.

Ao prof. Dr. Enio Farias de França e Silva e ao prof. Dr. Egídio Bezerra Neto pelo apoio.

À Prof^a Dr^a Sônia Barreto pela identificação taxonômica das algas.

Ao Professor Dr. Antônio Celso Dantas Antonino, pela disponibilidade e apoio.

A Rômulo Vinícius pelo apoio em minha estada em Recife e principalmente pela amizade.

A todos os colegas da Pós-Graduação, em especial amizade: Bianca, Mércia, Júnior, Waldirene, Gledson e Matheus.

Aos funcionários do Departamento de Tecnologia Rural, Eduardo, Júnior Granja, Sônia e Lulinha.

E a todos que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADO

UTILIZAÇÃO DA MACROALGA *Sargassum* sp COMO ADSORVENTE NATURAL NO CONTROLE DE POLUIÇÃO POR COBRE EM MEIO AQUOSO

Autor: Lúcio A. dos A. Veimrober Júnior

Orientador: Prof. Dr. Marcus Metri Correa

RESUMO

A deposição de metais pesados em ambientes aquáticos é um fenômeno crescente relacionado aos processos industriais e despejos de uso doméstico, cuja produção tem aumentado de forma significativa para atender à grande demanda atual. A proposta deste trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção de Cobre em soluções aquosas por macroalgas "Sargaço" coletadas nas praias do litoral norte de Pernambuco. Estas foram lavadas, secas em casa de vegetação a temperatura ambiente ($37 \pm 1,0^\circ\text{C}$), trituradas em moinho de facas e classificadas. Para otimização do processo foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 , em duplicata com ponto central em triplicata, para avaliar a influência da quantidade de alga (0,05 a 0,25g), do tempo de contato (2 às 6h) e do pH do tampão (3,0 a 5,0) com granulometria da alga de 35 mesh e agitação a 200 rpm na biorretenção do Cobre. Os ensaios de biossorção foram realizados colocando-se a alga em contato com 25 mL de uma solução contendo 50 mg.L^{-1} de Cu^{2+} em tampão acetato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, nas condições do planejamento experimental. Os teores de Cu^{2+} , antes e depois dos ensaios, foram determinados por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama. A quantidade de Cobre adsorvido em mg por grama de adsorvente variou de 3,11 a 19,38. Todas as variáveis principais foram significativas em um nível de 95% de confiança. A partir da linearização da equação de Langmuir, foi possível obter uma capacidade máxima de adsorção de $1,248 \text{ mg.g}^{-1}$ e uma constante de adsorção de $0,335 \text{ L.mg}^{-1}$. O coeficiente de correlação (R^2) entre os dados e o modelo foi satisfatório (0,9645). As curvas de ruptura foram obtidas até que todo o leito fosse saturado pelos íons da solução. O tempo foi definido de acordo com a vazão, utilizando-se um tempo de 8 horas com uma vazão de $2,0 \text{ mL.min}^{-1}$ quando houve uma estabilização do processo. As algas Sargaço mostraram ter um alto potencial para remover Cobre de soluções aquosas. Desta forma elas podem ser utilizadas no controle de poluição de cobre em meio aquoso.

PALAVRAS – CHAVE: metais; batelada; água.

ABSTRACT

USE OF SEAWEED *Sargassum* sp. AS ADSORBENTS NATURAL IN CONTROL OF POLLUTION BY COPPER IN AQUEOUS MEDIUM

The deposition of heavy metals in aquatic environments is a growing phenomenon related to industrial processes and dump domestic use, whose production has increased significantly to meet the great demand today. The purpose of this study was to evaluate the adsorption capacity of copper in aqueous solutions by macroalgae "Sargasso" collected on the beaches of the north coast of Pernambuco. These were washed, dried in the greenhouse at ambient temperature (37 ± 1.0 ° C), crushed in a grinder of knives and classified. To optimize the process we used a 2^3 factorial design, in duplicate, with the central point in triplicate, to assess the influence of the amount of algae (0.05 to 0.25 g) of contact time (2 to 6 h) and pH buffer (3.0 to 5.0) with a particle size of 35 mesh seaweed and agitation at 200 rpm at biorretenção Copper. The tests were performed biosorption by placing the alga in contact with 25 mL of a solution containing 50 mg.L^{-1} for Cu^{2+} in acetate buffer 0.1 mol L^{-1} under the conditions of the experimental design. The concentration of Cu^{2+} , before and after the tests were determined by Atomic Absorption Spectrometry in Flame. The amount of copper adsorbed in mg per gram of adsorbent varied from 3.11 to 19.38. All the main variables were significant in a 95% level of confidence. From the linearization of the Langmuir equation, we obtained a maximum adsorption capacity of 1.248 mg.g^{-1} and an adsorption constant of 0.335 L.mg^{-1} . The correlation coefficient (R^2) between the data and the model was satisfactory (0.9645). The breakthrough curves were obtained until the entire bed was saturated by ions of the solution. The time was set according to the flow, using a time of 8 hours with a flow rate of 2.0 mL min^{-1} when there was a stabilization process. Algae Sargasso shown to have a high potential to remove copper from aqueous solutions. This way they can be used to control pollution of copper in aqueous media.

KEY - WORDS: metals; batch; water.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PRINCIPAIS ORIGENS DE DESCARGAS INDUSTRIAIS DE COBRE	18
TABELA 2- PROPRIEDADE DO ELEMENTO COBRE	20
TABELA 3- VARIÁVEIS E NÍVEIS ESTUDADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3	47
TABELA 4- MATRIZ DE PLANEJAMENTO DO FATORIAL 2^3	47
TABELA 5 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO DO FATORIAL 2^3	52
TABELA 5- DADOS CARACTERÍSTICOS DO PROCESSO ADSORTIVO.....	60
TABELA 6- INTERPRETAÇÃO MATEMÁTICA DOS DADOS OBTIDOS NAS PCA'S.....	62

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- CONSTITUINTES DA PAREDE CELULAR DA ALGA. ÁCIDO ALGÍNICO.....	24
FIGURA 2- ESQUEMA BOTÂNICO DA MACROALGA SARGASSUM SP.(PARTE AÉREA).....	25
FIGURA 3- VISÃO ESQUEMÁTICA DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH.....	38
FIGURA 4- CÍRCULO DE CORRELAÇÃO.....	40
FIGURA 5- IMAGEM DE SATÉLITE DOS LOCAIS DE COLETA DA ALGA.....	42
FIGURA 6- COLETA E LAVAGEM SUPERFICIAL DAS ALGAS COLETADAS.....	43
FIGURA 7-TRATAMENTO DAS ALGAS.....	44
FIGURA 8- BANCADAS UTILIZADAS NA SECAGEM DAS ALGAS EM CASA DE VEGETAÇÃO.....	44
FIGURA 9- EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO EXPERIMENTO.....	48
FIGURA 10- BIOSORVENTE TRATADO UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS.....	49
FIGURA 11-SISTEMA DE BIORRETENÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO.....	50
FIGURA 12- AVALIAÇÃO DA QUANTIDADE DE COBRE REMOVIDO (%).....	53
FIGURA 13- AVALIAÇÃO DA QUANTIDADE DE COBRE ADSORVIDO EM MG POR GRAMA (Q)	55
FIGURA 14-SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.....	56
FIGURA 15- TRANSMITÂNCIA NO INFRAVERMELHO.....	58
FIGURA 16- CINÉTICA DE BIORRETENÇÃO DE COBRE (PARTE 1)	59
FIGURA 17- CINÉTICA DE BIORRETENÇÃO DE COBRE (PARTE 2).....	59
FIGURA 18- ISOTERMA DE RETENÇÃO DE COBRE.....	60
FIGURA 19- FORMA LINEARIZADA DO MODELO DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR.....	60
FIGURA 20- GRÁFICO BILOT DE ESCORES E PESOS	61
FIGURA 21- CURVA DE RUPTURA EM COLUNA DE FLUXO CONTÍNUO.....	63

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
ABSTRACT	7
LISTA DE TABELAS.....	8
LISTA DE FIGURAS	9
1.INTRODUÇÃO...	12
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 METAIS PESADOS E MEIO-AMBIENTE	16
2.1.1 O COBRE, SEUS USOS E SEUS IMPACTOS.....	18
2.2 COBRE.....	19
2.2.1 HISTÓRIA.....	19
2.2.2 PRODUÇÃO MUNDIAL.....	19
2.2.3 O COBRE E CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS	19
2.2.4 O COBRE E A SAÚDE.....	21
2.2.5 O COBRE E O SOLO	22
2.3 SARGASSUM SP.....	23
2.4 UTILIZAÇÃO DE ALGA COMO BIOSORVENTE.....	25
2.5 REUSO DE ÁGUA NA AGRICULTURA.....	28
2.6 DESLOCAMENTO MISCÍVEL.....	30
2.6.1 ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH	36
2.7.ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS- PCA	39
3.0 MATERIAL E MÉTODOS.....	42
3.1 BIOMATERIAL	42
3.1.1 LOCALIZAÇÃO DA COLETA DAS AMOSTRAS:	42
3.1.2 PREPARAÇÃO DO BIOSORVENTE:	43
3.2 SISTEMA EXPERIMENTAL PARA A AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DO COBRE PELA MACROALGA.....	44
3.2.1 SOLUÇÃO AQUOSA DE COBRE	44
3.2.2 ESTUDO DO MEIO TAMPONANTE	45
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORBATO.....	45
3.3.1 ANÁLISE DAS ALGAS “SARGAÇO” EM INFRAVERMELHO.....	45

3.4 ANÁLISE DE BIORRETENÇÃO.....	46
3.4.1 AVALIAÇÃO DO PROCESSO ADSORTIVO.....	46
3.4.2. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE REMOÇÃO DO METAL EM BATELADA ATRAVÉS DE UM PLANEJAMENTO FATORIAL.....	46
3.4.3 ESTUDO DE CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE BIORRETENÇÃO.....	48
3.4.4 RETENÇÃO DO COBRE EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 PLANEJAMENTO FATORIAL:	52
4.1.2 REMOÇÃO PERCENTUAL.....	52
4.1.3 REMOÇÃO Q (MG/G)	54
4.2 INFRAVERMELHO	57
4.3 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE BIORREMOÇÃO.....	58
4.4 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	60
4.5 BIORRETENÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO COM USO DA MACROALGA SARGASSUM SP.	62
5. CONCLUSÕES	64
6. RECOMENDAÇÕES PARA PRÓXIMAS PESQUISAS.....	65
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

1. INTRODUÇÃO

A necessidade da expansão industrial tem provocado um ritmo acelerado de exploração e degradação dos recursos naturais disponíveis. Essa expansão somada à deposição de efluentes domésticos contribui fortemente para o aumento da liberação de compostos tóxicos nos ambientes naturais, principalmente nos cursos d'água. A limitação de reservas de água doce no planeta aliada ao aumento da demanda de água para atender o consumo humano, agrícola e industrial, torna necessária a adoção de medidas que visem racionalizar a utilização dos recursos hídricos e diminuir os impactos negativos relativos à geração de efluentes.

Segundo estimativa da Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais (ABETRE), dos 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos gerados anualmente no Brasil, somente 850 mil toneladas recebem tratamento adequado (JIMENEZ, 2004); os 72% restantes são depositados indevidamente em lixões ou descartados em meios aquáticos sem qualquer tipo de tratamento (FURTADO, 2003). Segundo a Norma NBR 10004 da ABNT (2004) “os resíduos sólidos são definidos como os resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, agrícola, etc. Incluem-se nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água”.

Em 2003, o Inventário Estadual de Resíduos Sólidos Industriais, elaborado pela Agencia Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado de Pernambuco (CPRH) mostra que o estado gera aproximadamente 81,5 mil toneladas de resíduos sólidos perigosos sendo destes 26,6% gerados pelas usinas de açúcar e 73,4% pelos demais, e que menos da metade desses resíduos são reciclados ou reutilizados.

Grande preocupação dos componentes dos efluentes são os metais pesados. Os metais pesados fazem parte da composição da maior parte dos efluentes industriais, e em menor proporção compõem os efluentes

domésticos. A produção de metais não ferrosos, de fabricação/processamento de minérios, de galvanoplastia, de produção e formulação de tintas, de produção de pigmentos, etc., são as principais fontes de descargas de efluentes contendo metais. (FREITAS, 2007). Tais poluentes apresentam tendência para se acumularem nos organismos vivos provocando distúrbios e doenças variadas. Portanto, torna-se necessário minimizar os efeitos destrutivos da dispersão destes compostos no meio ambiente através do tratamento de efluentes ricos em metais pesados, procurando ou imobilizar o potencial nocivo dos elementos constituintes, ou removê-los para uma possível reutilização como matéria-prima em setores industriais apropriados, ou ainda destruí-los (VOLESKY, 1995). O reuso de água na agricultura pode ser uma alternativa para utilização desses efluentes, porém é necessário que haja a despoluição dos elementos prejudiciais.

O Cobre é um metal pesado que ocorre em águas naturais em pequenas concentrações. Maiores teores são decorrentes de sua utilização como algicida, do lançamento de despejos industriais e do desgaste de canalização de cobre (LEMES, 2001). Na agricultura, o Cobre pode ser introduzido no solo através de diferentes meios, através dos lodos domésticos e de resíduos industriais, entretanto, práticas agrícolas tradicionais também podem contribuir através do uso de fertilizantes minerais, defensivos, irrigação com água de qualidade inferior e adubos orgânicos. O cobre faz parte dos elementos que são requeridos pela maioria dos organismos vivos em pequenas concentrações, porém pode ser tóxico quando em excesso.

Existem diversos métodos de tratamento de efluentes, dentre eles aqueles que utilizam adsorventes, como por exemplo, o carvão ativado que é popularmente o mais usado para a remoção de metais em meio aquoso. Porém a utilização desse adsorvente apresenta algumas desvantagens como o alto custo. Acerca dessa realidade novas tecnologias para a remoção de metais vêm sendo desenvolvidas. Entre as tecnologias em desenvolvimento, há muitas técnicas envolvendo o uso de microrganismos tais como bactérias, fungos e algas, merecendo destaque as macroalgas inativadas que contêm alta capacidade de sorver metais pesados. A remoção de metais dos efluentes por uso de biomassa é chamada de biossorção (FERNANDES, 2003).

As algas marinhas apresentam muitas vantagens para o uso na retenção de metais pesados, dentre elas a facilidade de acesso visto a grande extensão do litoral brasileiro, tornando assim, um material facilmente disponível e de baixo custo para o uso como um meio adsorvente.

A retenção de diversos metais como o chumbo, cobalto, zinco, níquel, cádmio, cobre e cromo utilizando a macroalga marinha do gênero *Sargassum* foi estudada demonstrando um grande potencial biossorvente desta biomassa. (ÇETINKAYA & DÖNNEZ, 1999; COSSICH, 2000; DAVIS Et Al., 2000; VALDMAM Et Al., 2001; VOLESKY Et Al., 2003; SHENG Et Al., 2004; HASHIM & CHU, 2004).

O litoral pernambucano possui uma riqueza algológica muito grande. O alto índice de proliferação da alga marinha *Sargassum sp.*, principalmente no litoral norte do estado, oferece muitas das vezes um problema para a administração das cidades costeiras pernambucanas, influenciando no aspecto visual, turístico e econômico de suas praias. Sabendo-se da eficiência que esta alga possui e da possibilidade de seu uso em pesquisa com biossorção de metais pesados, faz-se necessário um estudo aprofundado para as condições e características específicas ao Estado de Pernambuco.

O presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver um processo de tratamento simples e de baixo custo para a remoção de cobre simulando o uso de efluentes, utilizando como filtro natural, a biomassa da macroalga *Sargassum sp.*, a fim de minimizar os efeitos nocivos desse elemento sobre os cursos d'água, solos e plantas.

Os objetivos específicos são:

1. Avaliar o poder de biossorção da macroalga *Sargassum sp* em reter o metal Cu^{2+} ;
2. Realizar um estudo quimiométrico do processo de biossorção avaliando a influência do pH, da massa de alga, do tempo e da concentração do Cu^{2+} na eficiência de tratamento em escala de bancada;
3. Avaliar, em estudos cinéticos, o tempo necessário para se atingir o equilíbrio;

4. Determinar parâmetros cinéticos de bioabsorção em batelada;
5. Utilizar a modelagem matemática para descrever os principais fenômenos durante o processo de bioabsorção e determinar os parâmetros hidrodinâmicos envolvidos no processo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metais pesados e meio ambiente

De acordo com o Dicionário de Ecologia e Ciências Ambientais (1998), metais pesados são aqueles metais com números atômicos de médio e altos, como cobre, cádmio, prata, arsênio, cromo e mercúrio. São tóxicos em concentrações relativamente baixas, podem se acumular em níveis que interrompem o crescimento das plantas e interferem na vida animal. De acordo com MALAVOLTA (2006), os elementos que possuem massa específica maior que 5 g. cm^{-3} e número atômico maior do que 20 são denominados “metais pesados”. Em termos geológicos, são conhecidos como elementos traços e constituem menos de 1% das rochas da crosta terrestre, (MOREIRA, 2004).

Os metais pesados são importantes em diferentes usos e são fisiologicamente essenciais para plantas e animais, porém são elementos persistentes e se concentram nas cadeias alimentares através de bioacumulação podendo resultar em alterações na estrutura e função dos biomas. Nos ecossistemas aquáticos, um íon metálico pode seguir diversos caminhos, tais como interações iônicas simples, associação com partículas, precipitação, oxidações e reduções químicas e biológicas, complexação com ligantes, adsorção e absorção por organismos, (FREITAS, 2007).

O impacto sobre um bioma dependerá da forma em que um elemento metálico é encontrado no ambiente. Muitos metais formam complexos estáveis com biomoléculas e sua presença, mesmo em quantidades pequenas, pode ser prejudicial a vegetais e animais. O íon metálico livre é a forma mais tóxica à vida aquática, (FEEMA, 1992). Quando absorvidos pelo ser humano, os metais pesados se depositam no tecido ósseo e gorduroso e deslocam minerais nobres dos ossos e músculos para a circulação. Esse processo provoca doenças. Dependendo do metal e da concentração, podem ser tóxicos para o ser humano, com efeitos cancerígenos e mutagênicos, (FREITAS, 2007).

Os problemas de contaminação com metais pesados tiveram início na Idade Média com as atividades mineradoras, mas foi acelerado no início do século XIX com o processamento de metais em indústrias químicas e de fundição, (VINK, 1999). Os metais pesados se tornam mais necessários à medida que o tempo passa. Eles estão presentes em aparelhos

eletrodomésticos ou eletroeletrônicos e seus componentes, como baterias, pilhas e produtos magnetizados. Mercúrio, chumbo, cádmio, manganês e níquel são alguns dos metais pesados presentes nesses aparelhos. O chumbo é usado na soldagem de computadores, e o mercúrio está no visor de celulares (ALVES,2010).

As indústrias de tintas, de cloro, de plásticos PVC e as metalúrgicas, também utilizam em seus processos metais pesados como o mercúrio, chumbo e vários outros. Esses metais são descartados nos cursos d'água após serem usados na linha de produção. A metalurgia abrange áreas como: produção de automóveis, eletro-eletrônicos, fabricação de jóias, construção civil, galvanoplastia, química, etc. e para que haja tais utilizações faz-se necessário o aporte da mineração, as quais somadas representam grande parte da poluição de metais sobre os mananciais e os solos. Efluentes industriais, quando descartados diretamente para serem tratados juntamente com o esgoto doméstico em estações de tratamento municipais, resultam em problemas como a diminuição da degradação biológica da matéria orgânica, devido à intoxicação microbiana e contaminação do lodo com metais pesados, (COSTA, 1998). Referindo-se a química tal problema parece não ter solução, visto que os metais são altamente reativos e não podem ser destruídos naturalmente. A poluição aquática, uma das mais sérias, provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, as quais interferem na sua qualidade, impossibilitando o seu uso para o consumo humano, (FELLENBERG, 1980). No Brasil temos a Portaria nº 518 de 25/03/04 do Ministério da Saúde que estabelece os critérios e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Para o regimento das questões de despejos de efluentes a Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/05, descreve que o lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderá ser feito, direta ou indiretamente, desde que atendam às condições dispostas na Resolução para as respectivas classes de corpos de água.

2.1.1 O cobre, seus usos e seus impactos

O cobre é um metal pesado utilizado na mineração, química, indústria elétrica, galvanoplastia, fabricação de dutos e utensílios domésticos e seu lançamento nos corpos d'água tem agravado os efeitos nocivos a saúde humana e ao meio ambiente.

O cobre possui boa condutividade elétrica, não sendo melhor apenas que a prata. Com o grande desenvolvimento da indústria elétrica, telefônica, hidráulica, a produção de cobre tem sido cada vez mais intensificada. O cobre possui diversas características que evidenciam o seu destaque no aumento produtivo. Estudiosos em tecnologia de materiais confirmam que não há melhor material do que o cobre para a condução de água, devido a sua inércia química e a resistência a corrosão, além disso, por possuir alta capacidade de condução elétrica e menor custo. (PROCOBRE, 2000).

O cobre também é utilizado como aditivo para comida animal e promoção de crescimento, bem como para o controle de doenças em animais e aves domésticas.

A mineração, a indústria de curtumes e seus derivados, a fabricação de produtos metálicos e equipamentos elétricos são algumas das indústrias que efetuam maiores descargas de cobre, as quais contribuem para a ação antropogênica no lançamento de cobre em águas superficiais.

Tabela 1 - Principais origens de descargas industriais de cobre

COBRE	ORIGEM
Cu (cloreto)	Galvanoplastia do alumínio, tintas indelévels
Cu (nitrato)	Tinturas têxteis, impressões fotográficas e inseticidas
Cu (sulfatos)	Curtimento, tintura, galvanoplastia

Fonte: Braile e Cavalcanti (1993)

2.2 Cobre

2.2.1 História

A descoberta do cobre remonta a tempos históricos sendo descobertos há mais de 6000 anos em Chipre. O nome do metal vem do latim cuprum e do grego kipros, nome da deusa Vênus, que tinha na Ilha de Chipre um dos seus templos mais famosos, (MOURA, 2001). Porém, estudos arqueológicos demonstram que o cobre foi um dos primeiros metais utilizados por seres humanos e foi utilizado na Ásia há cerca de 10.000 anos atrás, para itens como moedas e ornamentos.

As descobertas e invenções que incidem sobre a eletricidade e o magnetismo são datadas do início do século XIX por cientistas como Ampere, Faraday e Ohm, e os produtos manufaturados de cobre ajudaram a alavancar a Revolução Industrial e impulsionar o cobre no desenvolvimento econômico mundial. Hoje, o cobre continua a servir as necessidades da sociedade e sua demanda tem aumentado.

2.2.2 Produção mundial

De acordo com o ICSG (2010), o Chile é o maior produtor de cobre de mina do mundo com cerca de 5.361,00 ton/ano , seguido pelos Estados Unidos e Peru. Na produção de cobre refinado a China desponta como a maior produtora, com cerca de 3.000,00 ton/ano.

No plano de investimentos da Companhia Vale do Rio Doce, responsável por 75% da produção brasileira de cobre de mina, há o anúncio de que o cobre terá o maior aumento de produção do metal de 2008 a 2012, com elevação prevista de 15,3% em cinco anos, passando sua produção para 592 mil toneladas/ano. A produção brasileira de cobre, que passou do 25º lugar em 2001 no ranking mundial para o 16º em 2006, tende a crescer significativamente, (IBRAM, 2007).

2.2.3 O cobre e características químicas

O cobre apresenta-se em quatro estados de oxidação: Cu (cobre metálico), Cu(I), Cu(II) (o principal estado de valência encontrado em sistemas

aquáticos) e Cu(III). É encontrado em uma grande variedade de sais minerais e compostos orgânicos, e pode também ser encontrado naturalmente na forma metálica. Os íons Cu (II) ligam-se preferencialmente a oxigênio via ligantes inorgânicos como H₂O, OH⁻, SO₄²⁻ etc., e a ligantes orgânicos via grupos fenólicos, carboxílicos, aminos etc (VIEIRA, 2008 *apud* COTTON, 1989). Para o cobre o estado de oxidação (+2) é o mais estável e o mais abundante. O íon hidratado [Cu(H₂O)₆]²⁺ forma-se quando o hidróxido ou carbonato são dissolvidos num ácido, ou quando CuSO₄ ou Cu(NO₃)₂ são dissolvidos em água (LEE, 1997).

Tabela 2- Propriedades do elemento Cobre

1. Símbolo: Cu, tabela periódica n° 29
2. Densidade: 8, 930 Kg/dm ³
3. Ponto de fusão: 1083 °C
4. Dilatação térmica: 0 0168 mm/m/°
5. Resistência à tração: 220-300 N/mm ²
6. Massa atômica: 63,6 u
7. Volume molar: 7,11 ×10 ⁻⁶ m ³ /mol
8. Condutividade elétrica: 59,6 10 ⁶ /m ohm
9. Valência: 1, 2

O cobre é encontrado naturalmente em águas em concentrações inferiores a 20 mg/L. Este elemento é encontrado vestigiosamente em abundância na crosta terrestre e em geral está presente nas águas superficiais (NRIAGU, 1979). Quase todo o cobre em amostras naturais está complexado com compostos orgânicos (NEUBECKER, 1983; NOR, 1987). São conhecidos mais de uma centena e meia de minerais de cobre, sendo que os minerais com maior interesse comercial são a Calcocita (Cu₂S) que possui 79,8% de cobre, e a Calcopirita (CuFeS₂) com 34,5%, (UFRJ/IF, 2008).

A exposição natural do cobre esta relacionada a vulcões, poeira, e fogo nas florestas. Atividades como fundições de ferro e minérios, produtos que gerem combustão, desmatamento, assoreamento dos rios, revolvimento de solo, etc. fazem parte da exposição do elemento por ações antrópicas direta ou indiretamente.

2.2.4 O cobre e a saúde

O cobre é um micronutriente necessário para as plantas e animais em baixas concentrações, e é reconhecidamente essencial para boa parte dos animais. É um elemento essencial e diferentes efeitos adversos à saúde estão relacionados com a sua deficiência bem como ao seu excesso. A deficiência de cobre produz cansaço e uma baixa concentração deste elemento no sangue causa diminuição do número de glóbulos vermelhos acarretando em anemia. O cobre quando não ligado a uma proteína é tóxico. Os alimentos ácidos ou as bebidas que estão em contato prolongados com recipientes, tubos ou válvulas de cobre podem estar contaminados com quantidades pequenas deste metal, (MERCK, 2000). Caso se ingira involuntariamente grandes quantidades de sais de cobre não ligados a proteínas, pode-se absorver uma quantidade suficiente para lesar os rins. Também se produzem pequenas hemorragias puntiformes na pele e aneurismas arteriais, (MERCK, 2000). Os níveis deste metal, que são tolerados sem aparecimento de sintomas de toxicidade, podem variar com a espécie animal e o período de acumulação passiva pode variar de algumas semanas a um ano, (PELÁEZ-RODRIGUEZ, 2001).

Para o organismo humano, pequenas quantidades de cobre beneficiam o seu funcionamento, pois a presença de cobre facilita a assimilação do ferro combatendo assim as anemias. Segundo Alloway & Ayres (1994) e Gupta & Torres (1998), a ingestão excessiva de cobre pelo homem conduz a irritação severa e corrosão da mucosa, dano capilar difundida, efeitos danosos renais, acumulação no fígado e irritação do sistema nervoso, seguido por depressão.

Concentrações elevadas desse elemento são prejudiciais à saúde e confere sabor às águas, concentrações de 5 mg.L^{-1} tornam a água absolutamente impalatável, devido ao gosto produzido.

Segundo a PORTARIA 518/04 o padrão de potabilidade d'água para o cobre possui Valor Máximo Permitido (VMP) de até de 2 mg.L^{-1} . De acordo com a Resolução CONAMA nº 357 (2005), no que se refere ao lançamento de efluentes, tem-se que o Valor Máximo Permitido (VMP) para o lançamento de concentração de cobre é de até $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

2.2.5 O cobre e o solo

De acordo com a literatura, a concentração média do elemento no solo está em torno de $20 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ variando na faixa de 6 a $80 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ (TAVARES & CARVALHO, 1992).

O cobre (Cu), em virtude de atender aos critérios de essencialidade para as plantas, é classificado como micronutriente, porém quando presente em altas concentrações no solo pode apresentar caráter tóxico. Esta variação é resultado da aplicação, ao solo, de pesticidas, fertilizantes e, mais recentemente, de resíduos urbanos e industriais em decorrência do crescente interesse pela utilização desses resíduos na agricultura. A dinâmica do cobre no solo é bastante complexa e altamente afetada por inúmeros fatores do meio, principalmente a composição química, física e mineralógica do solo, a quantidade de matéria orgânica e o pH (McBRIDE et al., 1997).

O termo adsorção se refere ao acúmulo de determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida dos constituintes do solo e sua solução adjacente (SPOSITO, 1989). A adsorção de metais pela matéria orgânica é particularmente importante para Cu e Pb (SINGH, 1971; ROSS, 1994). O alto grau de seletividade da matéria orgânica com o Cu é causado pela formação de complexos de esfera interna, também referidos como adsorção específica (GUILHERME & ANDERSON, 1998).

Em concentrações baixas de Cu na solução do solo, este será imobilizado pelos ácidos húmicos presentes no solo, mas, à medida que os sítios de ligação forte vão sendo saturados, uma quantidade maior de Cu será solubilizada pelos ácidos fúlvicos ou por compostos orgânicos mais simples (McBRIDE, 1989). A formação de complexos de esfera interna com o Cu dá lugar ao mecanismo de complexação de esfera externa quando o Cu está em elevada concentração na solução do solo (McBRIDE, 1989). Para o autor, o mecanismo de equilíbrio entre a formação desses dois tipos de complexos é

sensível a fatores como pH, extensão de ocupação do metal nos sítios de adsorção e ao estado de hidratação do metal.

2.3 *Sargassum sp.*

A macroalga marinha *Sargassum sp.* é comumente encontrada nos litorais de países de clima tropical, podendo ser encontradas fixas às rochas ou sobre às águas marinhas. Faz parte do grupo das macroalgas, que são algas multicelulares de grandes dimensões, que habitam preferencialmente em ambientes marinhos nas costas e estuários de todo o mundo. São utilizadas, juntamente com outras macroalgas, como fonte mundial de alginato, que possuem como um de seus usos a indústria estética. O alginato contém ácidos monômeros (ácidos gulurônicos e manurônico), e estes constituem eficientes trocadores iônicos para os metais pesados presente em solução (COSTA et al., 2001). Segundo Kratochvil (1997), tais ácidos possuem afinidades com metais, assim apresentados respectivamente:

- Ácido Gulurônico: Pb > Cu > Cd > Ni ~ Ca > Mg ~ Zn ~ Co
- Ácido Manurônico : Pb > Cu > Ca ~ Cd > Zn > Mg ~ Ni ~ Co

Diversos grupos químicos têm sido sugeridos como responsáveis pela ligação com os metais. Dentre eles estão as hidroxilas, carbonilas, carboxilas, sulfidrilas, tioéter, sulfonato, amina, imina, amida, imidazol, fosfonato e fosfodiéster. A importância de um dado grupo para biossorção de determinado metal depende de fatores como: quantidade, acessibilidade, estado químico e disponibilidade destes grupos no material biossorvente, além da afinidade entre o grupo de ligação e o metal, representando a força da ligação, (CUNHA, 2006).

Os grupos hidroxilas também estão presentes em todos os polissacarídeos, mas são menos abundantes e só apresentam pH superior a 10, (Davis et al., 2003). Os principais grupos ácidos responsáveis pela retenção de metais são os grupos carboxílicos dos ácidos urônicos, gulurônico, manurônico e glucurônico, bem como os grupos sulfonados (CRIST et al., 1992; SHIEWER & VOLESKY, 2000 *apud* CUNHA, 2006).

Verificam-se na figura 1 os constituintes da parede celular da alga, composto pelo ácido algínico, sendo um importante componente de troca iônica com metais.

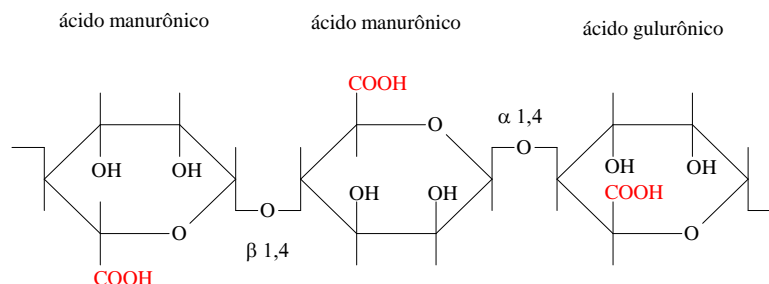


Figura 1- Constituintes da parede celular da alga. ácido algínico – constituídos pelos ácidos manurônico e gulurônicos, (SCHIEWER & VOLESKY, 2000 *apud* CUNHA, 2006).

Muitas das substâncias orgânicas presentes nas algas são caracterizadas por avaliação do espectro do Infravermelho. A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma técnica de inestimável importância na análise orgânica qualitativa, sendo amplamente utilizadas nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas. O infravermelho e demais métodos espectroscópicos modernos como a ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia na região do ultravioleta–visível (UV-VIS) e espectrometria de massas (EM) constituem hoje os principais recursos para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas, (LOPES, 2004).

A análise de IV das algas marrons *Sargassum* sp. e *Padina* sp., realizada por Sheng et al (2004), também revelaram o caráter quelante da organização dos metais (chumbo, cobre, cádmio, zinco e níquel) com os diferentes grupos funcionais (carboxila, amina, éter e álcool) da parede celular. A biossorção do cádmio pelo *Sargassum* fluitants, também é atribuída à formação de quelatos com os grupos carboxila, (FOUREST & VOLESKY, 1996). Os grupos carboxilas são, geralmente, o grupo ácido mais abundante nas algas marrons (70 %). O segundo grupo ácido mais abundante é o ácido sulfônico existente na fucoidina.

São conhecidas mais de 40.000 espécies, de algas marrons (*Phaeophyta*), algas vermelhas (*Rhodophyta*) e algas verdes (*Chlorophyta*), (DUNN, 1998). As algas marrons ou pardas são classificadas em cerca de 265 gêneros com mais de 1 500 espécies, são todas multicelulares, apresentam

cloroplastos (marrons) contendo clorofila a e c, β -carotenóides e fucoxantina (pigmento), que mascara a cor verde da clorofila, (DAVIS et al., 2003).

As algas do gênero *Sargassum* são foliáceas ou tubulosas, ramificadas e, dependendo da morfologia da espécie, retêm diferentes quantidades de sedimento e contêm maior ou menor quantidade de epífitas, (TAYLOR, 1967). Epífitas são plantas que usam outras plantas como suporte sem utilizá-las como parasitas. Assim, as algas do gênero *Sargassum* desempenham um importante papel ecológico, visto que esse ambiente possui características que favorecem a formação de um pequeno ecossistema.

O gênero *Sargassum* apresenta um padrão complexo de organização onde o talo é diferenciado numa porção caulinar que apresenta ramos curtos achatados semelhantes a folhas (filídios). Algas mais velhas podem apresentar filídios muito mais delgados nas porções apicais do que nos ramos vegetativos em crescimento. Os filídios da base apresentam-se normalmente maiores, (TAYLOR, 1967). Conforme figura 2, existem também ramos curtos que terminam em vesículas flutuadoras, (FERRI, 2002; RAVEN et al., 2001.) Essas vesículas flutuadoras funcionam como “bóias”, e fazem com que a Sargaço seja uma alga flutuadora, o que as diferencia das demais macroalgas. Essa característica explica o porquê da fácil aquisição desse material e da sua exposição em praias.

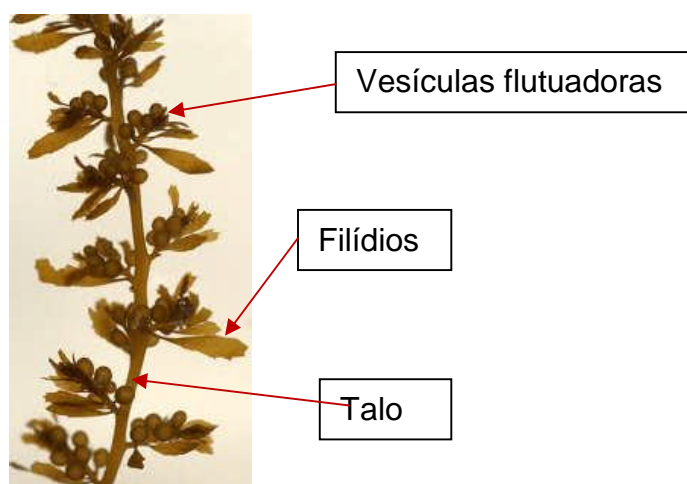


Figura 2. Esquema botânico da macroalga *Sargassum* sp.(parte aérea).

2.4 Utilização de alga como bioissorvente

A bioissorção é um processo que consiste na utilização de materiais biológicos (vivos ou mortos) na remoção de metais ou outras moléculas de um

ambiente aquoso. Do ponto de vista da terminologia, o termo bioacumulação (biossorção ativa) é normalmente usado para células vivas e o termo biossorção (biossorção passiva) para células mortas, (VOLESKY, 1990). Já a adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida.

Diversos materiais sorventes não convencionais tem sido objeto de estudo e estão sendo testados para a remoção de contaminantes orgânicos e íons de soluções aquosas, (CARMONA et al, 2005; CUNHA, 2006; CHONG, 2000; DAL BOSCO et al. 2004; ZAMBOULIS et al., 2004), dentre eles algas, fungos, bactérias, resíduos agrícolas, lignina, musgos, turfas, etc.

Estes sorventes alternativos devem apresentar características adequadas para sua implementação em escala industrial, tais como: altas capacidades de sorção, abundância e baixo custo, reduzindo conseqüentemente os gastos de manutenção/operação e potencializando a eficiência de remoção. Segundo Voleski (1990), as principais características físicas a serem analisadas em um bioadsorvente adequado visando sua utilização em um processo de bioadsorção são: a dureza, porosidade, tamanho das partículas, densidade e resistência em uma ampla faixa de variações da solução com ph, temperatura e teor do metal. As algas possuem todos estes atributos de adequação de um bom bioadsorvente, além disso, possuem células com grande área superficial com sítios ativos capazes de proverem ligações rápidas e reversíveis de cátions. Esta superfície celular consiste de um mosaico de sítios de troca catiônica e aniônica nas paredes celulares, que além das proteínas e carboidratos podem reagir com as espécies metálicas (MOREIRA, 2007).

CHONG et al. (2000) conduziram uma série de experiências para comparar a eficiência de 3 espécies de microalgas para remover o Níquel (Ni) e o Zinco (Zn) de efluentes sintéticos. As espécies foram: *Chlorella vulgaris*, *Chlorella sorokiniana* e *Scenedesmus quadricauda*. A remoção do Zinco em percentagem em um tempo de 5 minutos foi de 99,0%; 80,0% e 80,0% respectivamente, para as espécies *Scenedesmus quadricauda*, *Chlorella vulgaris* e *Chlorella sorokiniana*, e para um tempo de 300 minutos a remoção percentual foi de 99,3%; 96,7% e 93,3%.

VELAN et al. (2005) utilizaram a alga marinha *Ulva reticulata* para estudar sua biossorção sobre o cobre, cobalto e níquel numa coluna de leito empacotado de fluxo ascendente. Os resultados mostraram que, na altura do leito de 25 cm, a capacidade de captura do metal foi respectivamente de $56,3 \pm 0,24$, $46,1 \pm 0,07$ e $46,5 \pm 0,08$ mg de cobre, cobalto e níquel por grama de matéria seca.

KLIMMEK (2001) examinou a habilidade de adsorção em algas dos metais Cádmio, Chumbo, Níquel, e Zinco em soluções aquosas. A espécie *Lyngbya taylorii* exibiu capacidades elevadas de remoção para os quatro metais. As algas mostraram capacidades máximas de acordo com o modelo de adsorção de Langmuir na ligação de 2,52 mmol de Cd; 3,08 mmol de Pb; 2,79 mmol de Ni e 2,60 mmol de Zn por grama de biomassa seca. Dentre os tipos de bioadsorvente, a bioadsorção de cádmio em alga marrom morta da espécie *Sargassum sp* tem obtido valores bastante efetivos (VOLESKY,1998).

SHENG et al. (2004) na avaliação do desempenho das algas *Sargassum sp.* (marrom), *Padina sp.* (marrom), *Ulva sp.* (verde) e *Gracillaria sp.* (vermelha) na biossorção do chumbo, cobre, cádmio, zinco e níquel de soluções aquosas diluídas concluíram que as algas marrons apresentaram melhor desempenho para todos os metais, com a seguinte ordem decrescente de biossorção: Pb, Cu, Cd, Ni e Zn para o *Sargassum sp.* e Pb, Cu, Zn, Cd e Ni para a *Padina sp.*

CUNHA (2006), em sua investigação, avaliou o processo biossortivo do Zinco, em solução aquosa, utilizando um conjunto de algas “arribadas” e constatou que houve uma remoção significativa de $5,28 \text{ mg.g}^{-1}$.

FREITAS (2007) avaliou a alga *Pelvetia canaliculata* obtendo-se uma remoção de até $84,2 \text{ mg.g}^{-1}$. VIJAYARAGHAVAN & PRABU (2006) obtiveram uma remoção de até $52,6 \text{ mg.g}^{-1}$ utilizando a alga *Sargassum wightii*. Já VIJAYARAGHAVAN et al (2005), com uso da alga *Turbinaria omata*, alcançou uma remoção de 68 mg.g^{-1} . VALDMAN et al (2001) avaliaram o potencial biossortivo da *Sargassum sp.* e esta conseguiu uma retenção de até $11,9 \text{ mg.g}^{-1}$.

KLEINUBING (2009) observou a biossorção competitiva de Níquel e Cobre utilizando *Sargassum filipendula* e verificou-se que as capacidades máximas de bioadsorção em alga pelos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} foram de 1,324 e 1,073 mmol.g^{-1} respectivamente.

2.5 Reuso de Água na Agricultura

O reuso de águas residuárias em diferentes atividades humanas tem sido uma alternativa sustentável frente ao quadro de escassez, pois contribui para a preservação da água, disponibilizando-a para consumos que exigem potabilidade, como o uso doméstico. Sendo a agricultura a atividade que mais consome água, o aproveitamento agrícola de efluentes já é prática comum em muitos países. O uso de efluentes colabora no aumento dos teores de N, nitrogênio amoniacal, nitrato, K, Ca, Mg, Zn, e S presentes na solução do solo (AZEVEDO & OLIVEIRA, 2005). Estudos têm mostrado que a disposição de efluentes no solo através de irrigação de plantas cultivadas tem sido uma das alternativas de mais baixo custo para a disposição deste subproduto no ambiente (ASANO et al., 1996), e tem sido comumente empregada tanto em regiões secas como em regiões úmidas.

Algumas culturas podem absorver certa quantidade de nutrientes compostos na água de reuso. HAAG et al (1973), avaliando a irrigação com efluentes de esgoto doméstico na cultura do maracujá observaram que a quantidade total de nutrientes removidos pela planta inteira, incluindo os frutos, foi de 152 kg de Ca, 25 kg de S, 14 Kg de Mg, 2,8 Kg de Mn, 779 g de Fe, 317 g de Zn, 296 g de B e 199 g de Cu por hectare.

AL-NAKSHABANDI et al. (1997) verificaram em plantas da cultura da berinjela irrigadas com água residuária apresentaram aumento na concentração de todos os nutrientes analisados (P, N, Ca, Mg, Na e K), tanto nas folhas quanto nos frutos, quando comparadas às irrigadas com água comum.

Os efluentes, que causam impacto negativo quando lançados diretamente nos corpos d'água, podem ser utilizados como fonte de água e de nutrientes para o sistema solo-planta. Desse modo, a disposição desses produtos no sistema solo-planta se constitui em uma das alternativas mais fáceis para mitigar a problemática emergente de escassez de água (POLLICE et al., 2004), proporcionando benefícios econômicos, principalmente devido à economia de fertilizantes minerais para a obtenção de alta produção vegetal (FEIGIN et al., 1991; DARWISH et al., 1999).

Entretanto, apesar dos benefícios concretos com o aproveitamento de efluentes na agricultura, a presença de alguns constituintes como os metais pesados, é indesejável. Os metais pesados são motivos de preocupação principalmente na utilização de efluentes industriais ou no uso de efluentes domésticos por longo período de tempo (BOND, 1998; BALKS et al., 1998; FEIGIN et al., 1991; FRIEDEL et al., 2000).

SANDRI et al (2006) avaliaram a composição química da parte aérea da alface, irrigada com água residuária tratada, e verificaram que o teor de ferro, manganês, cobre, zinco, boro, cobalto e molibdênio para todos os tratamentos foi considerado normal e adequado para plantas bem nutridas; nenhum dos tratamentos, houve sintoma de toxidez ou deficiência de nutrientes às plantas.

Por sua vez, os metais pesados são elementos que têm alta densidade molecular e são geralmente associados com envenenamentos (ALLOWAY, 1990). O acúmulo de metais em solos agrícolas devido a aplicação sucessiva de esgoto é o fator que causa maior preocupação em relação a segurança ambiental necessária para a viabilização desta prática (OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001). De acordo com CHANG et al. (1987) e BAILEY et al. (1999), os metais podem expressar seu potencial poluente diretamente nos organismos do solo, através da disponibilidade às plantas em nível fitotóxicos, além da possibilidade de se inserirem na cadeia alimentar através das próprias plantas ou pela contaminação das águas. Os metais que mais se destacam pelo potencial de toxidade às plantas e animais são Pb^{++} , Cd^{++} , Ni^{++} , Zn^{++} e Cu^{++} que, independentemente da origem, quando presentes no solo em quantidades elevadas podem entrar na cadeia alimentar por meio de acúmulo no tecido vegetal (ATSDR, 2009).

Muitas pesquisas têm sido realizadas com o intuito de avaliar possíveis impactos de metais sobre os diferentes tipos de solos. MELO et al (2006) simulou as concentrações residentes em colunas de solos de 160 cm pelos íons potássio, sódio, cálcio e magnésio, presentes na água residuária de feculárias ou manipueira, e, pelo período de 5 h. Conclui-se que a simulação para este período de aplicação da manipueira mostrou pequeno avanço dos íons na coluna do solo argiloso, em comparação com os solos de textura média e arenosa, alertando, para os perigos de contaminação de águas subterrâneas

ao se aplicar a manípueira. OLIVEIRA et al (2010) analisaram o comportamento, no que refere ao transporte e retenção do cádmio em algumas classes de solo agricultáveis. Verificou-se que há propensão à lixiviação e contaminação do solo e das águas subterrâneas pelo cádmio. CAOVIALLA et al (2010) avaliou a distribuição de fósforo, potássio, cálcio, magnésio, capacidade ao longo do perfil do solo com uso de água residuária de suinocultura. Verificou-se que não ocorreu lixiviação do cálcio, magnésio, potássio e fósforo.

2.6 Deslocamento miscível

A avaliação da dinâmica de metais em colunas de leito fixo contendo algas pode ser analisado através de deslocamento miscível de solutos em meio poroso.

De acordo com LEIJ et al. (1991), a maioria dos modelos matemáticos desenvolvidos descreve o transporte de solutos no meio poroso deterministicamente através da equação do transporte convectivo-dispersivo, na qual o transporte de qualquer soluto no meio poroso é dividido em três componentes básicas: convecção, difusão e dispersão.

O transporte convectivo, também denominado como fluxo de massa refere-se ao movimento passivo do soluto com a água. Na direção vertical, o transporte convectivo do soluto pode ser descrito por:

$$J_m = q_z C \quad [1]$$

em que:

J_m – fluxo convectivo ($M L^{-2} T^{-1}$);

C – concentração do soluto na fase líquida do meio poroso ($M L^{-3}$);

q_z – variação de posição do soluto.

A difusão é um processo espontâneo resultante do movimento natural de moléculas e íons em solução e é proporcionado por gradientes de concentração. Assim, na direção vertical, o movimento por difusão pode ser descrito por:

$$J_D = -\theta D_m \frac{\partial C}{\partial z} \quad [2]$$

em que:

J_D – fluxo dispersivo ($M L^{-2} T^{-1}$);

D_m – coeficiente de difusão molecular no meio poroso ($L^2 T^{-1}$).

O coeficiente de difusão molecular em meio poroso é determinado considerando a tortuosidade do meio poroso e a difusão molecular do produto químico em água.

$$D_m = \tau D_0 \quad [3]$$

em que:

τ – fator de tortuosidade (adimensional);

D_0 – coeficiente de difusão molecular em água pura ($L^2 T^{-1}$).

O transporte de qualquer substância química por dispersão ocorre como consequência de variações do fluxo em meio poroso. Em nível microscópico, há uma distribuição de velocidades nos poros devido à resistência friccional causada pelas superfícies sólidas do material poroso, bem como pelo avanço diferenciado da frente de molhamento. Esta distribuição é semelhante à distribuição de velocidade encontrada nas seções de tubulações de condutos forçados e proporciona a movimentação do soluto sob diferentes taxas o que conduz a um processo de mistura que é macroscopicamente semelhante à mistura provocada pelo processo de difusão (van GENUCHTEN e WIERENGA, 1986). Porém, ao contrário da difusão química que acontece mesmo sem fluxo, a dispersão ocorre somente com o movimento da água. Experimentos de campo e de laboratório demonstram que o transporte por dispersão na direção vertical pode ser escrito como:

$$J_h = -\theta D_h \frac{\partial C}{\partial z} \quad [4]$$

em que:

J_h – fluxo dispersivo ($M L^{-2} T^{-1}$);

D_h – coeficiente de dispersão ($L^2 T^{-1}$).

Geralmente assume-se que o coeficiente de dispersão aumenta com o aumento da velocidade da solução no poro.

$$D_h = \gamma v^g \quad [5]$$

em que:

γ – dispersividade do meio poroso (L);

v – velocidade da solução no poro ($L T^{-1}$).

O expoente “g” da equação (5) é um parâmetro empírico, assumindo normalmente o valor unitário (van GENUCHTEN e WIERENGA, 1986).

Dada a similaridade entre dispersão e difusão, os coeficientes “ D_h ” e “ D_m ” são freqüentemente considerados aditivos e ao resultado dá-se o nome de coeficiente de dispersão hidrodinâmica (BEAR, 1979).

$$D = D_m + D_h \quad [6]$$

em que:

D – coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($L^2 T^{-1}$).

Fazendo o somatório das equações (1), (2), (4) e (6), obtém-se a equação para o fluxo de solutos em meio poroso, na direção vertical.

$$J_s = -\theta D \frac{\partial C}{\partial z} + qC \quad [7]$$

em que:

J_s – fluxo de solutos no meio poroso ($M L^{-2} T^{-1}$).

O balanço de solutos em meio poroso, em uma dimensão, é regido pela equação da continuidade (van GENUCHTEN e WIERENGA, 1986), ou seja:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta C + \rho_g S) = - \frac{\partial J_s}{\partial z} \quad [8]$$

em que:

S – concentração do soluto adsorvida na fase sólida do meio poroso ($M M^{-1}$);

ρ_g – massa específica do material poroso ($M L^{-3}$).

Substituindo a equação (7) na equação (8) resulta a equação para o transporte de solutos em meio poroso.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta C + \rho_g S) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial z} - q_z C \right) \quad [9]$$

Através da soma das parcelas referentes aos efeitos dispersivo-difusivo da equação (9) há possibilidade de simplificação em termos de parâmetros. Para tanto, as seguintes considerações devem ser feitas:

- 1- O fluxo é permanente, ou seja, θ e q não variam com a posição nem com o tempo;
- 2- A densidade aparente não varia com o tempo;
- 3- A adsorção do soluto é descrita por uma isoterma linear.

A partir das considerações estabelecidas podemos simplificar na equação a seguir:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad [10]$$

em que :

D = coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($\text{cm}^2.\text{h}^{-1}$)

V = velocidade média da solução no poro ou velocidade convectiva ($\text{cm}.\text{h}^{-1}$).

Os dois termos do lado esquerdo da equação, situados entre parênteses, referem-se, respectivamente, às mudanças, no tempo, nas concentrações dos solutos associadas às fases líquidas e sólidas do meio poroso.

A condição inicial para o transporte de solutos é matematicamente descrita na forma:

$$C(z,0) = C_i(z) \quad \text{para } t = 0 \text{ e } 0 \leq z \leq P \quad [11]$$

em que:

$C_i(z)$ – concentração inicial (M L^{-3}).

No entanto, na maioria dos casos, a condição inicial utilizada nos modelos de transporte de solutos considera a concentração do produto como constante ao longo do perfil do meio poroso:

$$C(z,0) = C_i \quad \text{para } t = 0 \text{ e } 0 \leq z \leq P \quad [12]$$

COSTA (1998) apresenta, em seu trabalho, uma segunda equação que pode expressar a condição de entrada do produto no meio poroso, denominada de condição do primeiro tipo:

$$C \Big|_{x \rightarrow 0^+} = C_0 \quad \text{para } 0 < t \leq t_0 \quad [13]$$

em que:

C_0 – concentração do soluto aplicada (M L^{-3});

TORIDE et al. (1999) consideram a equação (13) como a preferida para a maioria dos cenários que envolvem o transporte de solutos no meio poroso. Por outro lado, a condição de contorno freqüentemente utilizada para definir a

saída do soluto da região física estudada é, segundo van GENUCHTEN & PARKER (1984), van GENUCHTEN & WIERENGA (1986), PARLANGE et al. (1992), TORIDE et al. (1993) e TSUBOYAMA et al. (1994),

$$\frac{\partial C}{\partial z}(L, t) = 0 \quad [14]$$

Para esta condição ser válida supõe-se que, na saída da região física estudada, a concentração é macroscopicamente contínua, não ocorrendo qualquer ruptura do escoamento da solução provocada pelos macroporos do meio poroso (van GENUCHTEN e PARKER, 1984; PARLANGE et al., 1992).

MATOS et al. (1996) citam que o fator de retardamento pode ser definido como a capacidade de retenção ou o efeito “buffer” de um determinado elemento, ou como a velocidade do soluto em relação à velocidade da solução no poro. Em casos que não existam interações entre o soluto e o meio poroso, o fator de retardamento torna-se unitário. A modelagem do transporte de solutos fica simplificada quando se assume a linearidade da isoterma de adsorção, singularidade nos processos de adsorção-desorção e equilíbrio instantâneo durante o transporte, (RIVERA, 2004).

A retenção pode ser vista como um processo chave para a determinação do destino dos produtos químicos no sistema meio poroso-água (LEMLEY et al., 1988; TRUMAN e LEONARD, 1991 e STEHOUWER et al., 1994).

Normalmente é referida como a habilidade que o meio poroso possui para aprisionar uma molécula química, retardando ou evitando o seu movimento dentro da matriz do meio poroso, (KOSKINEN & HARPER, 1990).

O processo de retenção pode ser descrito por meio das isotermas de adsorção, as quais representam, em uma dada temperatura, a relação entre a quantidade de soluto adsorvida à fase sólida do meio poroso e a sua concentração na solução do meio poroso. Na literatura, encontram-se disponível um grande número de isotermas que podem ser utilizadas para estimar a retenção de solutos no meio poroso (HINZ et al., 1994), destacando-se as isotermas de Langmuir e Freundlich, representadas respectivamente pelas equações (16) e (17).

$$S = \frac{a^* b^* C}{1 + a^* C} \quad [15]$$

$$S = K_d C^{n^*} \quad [16]$$

em que:

b^* – adsorção máxima do soluto no meio poroso (M M⁻¹);

K_d – coeficiente de partição ou distribuição (L³ M⁻¹);

a^* , n^* – constantes empíricas.

Na isoterma de Freundlich, o expoente “ n^* ” geralmente assume valores menores ou iguais a 1,0. Um caso particular ocorre quando o seu valor torna-se igual à unidade. Nesse caso, a relação funcional entre a concentração do soluto associada com as fases líquida e sólida do meio poroso é representada por uma linha reta, ocasionando o equilíbrio linear de adsorção, (GREEN e KARICKHOFF, 1990 e JURY et al., 1991).

Uma técnica de laboratório bastante utilizada para avaliar a lixiviação de metais é o método do fluxo em colunas (também conhecido como deslocamento miscível), auxiliando no entendimento de interações químicas e físicas envolvidas no movimento de agroquímicos (KOOKANA et al., 1993; BASKARAN et al., 1996). Essa técnica, comparada com o método “batch”, é a que mais se aproxima das reais condições de transporte. Nesse método, uma solução contendo uma concentração conhecida do composto é percolada através da coluna. O movimento da molécula do ponto onde foi introduzida (topo da coluna) até a saída da coluna é descrito por uma curva de eluição.

2.6.1 Isotermas de Langmuir e Freundlich

Segundo CUNHA (2006) o modelo de adsorção de Langmuir é aplicável ao fenômeno de quimissorção. Alguns sistemas onde este tipo de fenômeno é observado podem não se ajustar a este modelo e nestes casos outros tipos de expressões para isotermas são requeridos a fim de se obter um

bom ajuste. A isoterma mais conhecida, aplicável a este tipo de comportamento é a de Freundlich (WEBB & ORR JR., 1997 *apud* CUNHA, 2006).

A equação de Langmuir, inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases por sólidos, foi pioneiramente usada por Olsen e Watanabe (1957) para descrever fenômenos de adsorção em meio porosos. Conforme Sposito (1982), sua forma mais comum é adaptada para estudos de adsorção de elementos dos meio porosos.

A teoria de Langmuir (1918) assume que os centros ativos estão distribuídos uniformemente pela superfície do adsorbato, que apenas uma espécie química é adsorvida por centro ativo e que apresentam a mesma afinidade para a adsorção em monocamada. Considera, também, que a energia de adsorção se mantém constante e há ausência de interações entre as espécies adsorvidas. A expressão geral de Langmuir é dada pela equação:

$$q_e = \frac{K_L q_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [17]$$

Sendo q_e a concentração de equilíbrio do soluto na fase sólida, C_e a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida, q_L (mmol g^{-1}) a capacidade de biossorção máxima e K_L a constante de Langmuir, que está relacionada com a energia de biossorção ($RT \ln K_L = \Delta H - \alpha$; $K_L = k_1 k^{-1}$).

O modelo de Langmuir se baseia em algumas suposições: 1) não há movimentação lateral de moléculas na superfície; 2) as superfícies são homogêneas e não se interagem; 3) a adsorção ocorre em uma única camada, com número fixo de sítios de adsorção os quais só podem adsorver uma única molécula; e 4) a adsorção é reversível.

O ajuste dos resultados experimentais de adsorção a equação de Langmuir não dá informações sobre o mecanismo químico da reação, além de constituir um procedimento de ajuste da curva no qual os parâmetros obtidos são válidos somente para as condições nas quais o experimento foi idealizado (SPOSITO et al, 1982).

Quando o modelo de Langmuir não se ajusta aos dados experimentais, considera-se geralmente que a adsorção ocorreu em multicamadas. Entretanto, essa não conformidade pode também indicar que a

adsorção pode estar envolvendo mais de um tipo de ligação (iônica e covalente) (AVERY e TOBIN, 1993, *apud* COSSICH, 2000).

Langmuir refere-se em sua teoria ao fato de que a adsorção ocorre em sítios uniformes com recobrimento em monocamada e afinidade iônica independente da quantidade de material adsorvido (ATKINS, 1994).

Os formatos típicos das isotermas de Langmuir e Freundlich, bem como do equilíbrio linear de adsorção, podem ser visualizados na Figura 3.

Segundo van GENUCHTEN e WIERENGA (1986) e HINZ et al. (1994), a isoterma linear de adsorção, de um modo geral, é válida para baixas concentrações. Sobre o mesmo tema, CLEARY (1991) relata que se a concentração de equilíbrio do soluto for menor que a metade do seu limite de solubilidade, a isoterma linear de adsorção é possivelmente válida.

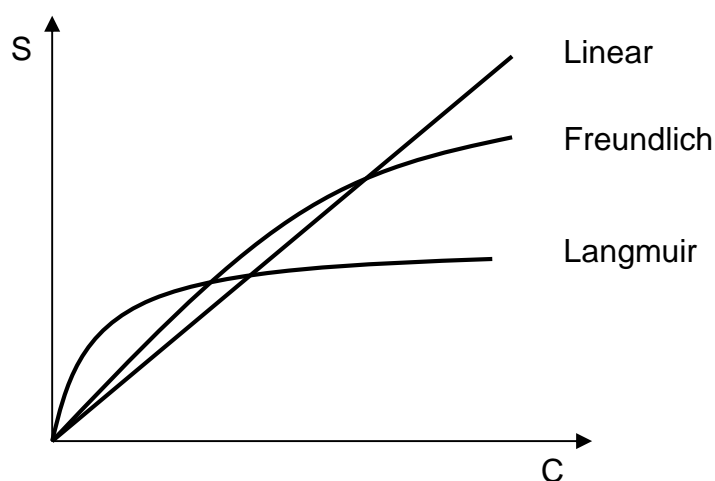


Figura 3– Visão esquemática das isotermas de Langmuir e Freundlich.

A isoterma de FREUNDLICH (1906) é uma expressão empírica expressa pela equação 18, utilizada para os casos em que a energia de adsorção varia em função da área coberta da partícula (WEBER, 1972). No caso específico da isoterma de Freundlich, representa-se um equilíbrio linear de adsorção, sendo n igual a um. A isoterma linear é válida para baixas concentrações de equilíbrio; se a concentração de equilíbrio dos solutos for menor que a metade do seu limite de solubilidade, a isoterma de adsorção linear é possivelmente válida (VAN GENUCHTEN & WIERENGA, 1986).

[18]

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$$

onde K_F ($(\text{mmol g}^{-1})(\text{L mmol}^{-1})^{1/n_F}$) é a constante para o sistema adsorbato-adsorvente ($K_F \propto RT \ln b e^{-\Delta H/RT}$) e n_F a constante que indica a intensidade de adsorção ($n_F > 1$ isotérmica favorável; $n_F \leq 1$ isotérmica desfavorável). (FREITAS, 2007).

A forma da isoterma é igualmente importante. Por exemplo: isotermas que se apresentam íngremes a partir da origem, com baixas concentrações residuais do material a ser adsorvido são altamente desejáveis por indicar uma alta afinidade do adsorvente com o soluto (VOLESKY, 1990 *apud* MOREIRA, 2007).

2.7 Análise de Componentes Principais- PCA

Segundo ARAÚJO (2009), a Análise de Componentes é um modelo fatorial no qual os fatores são baseados na variância total. Na análise de componentes, unidades (1s) são usadas na diagonal da matriz de correlação; esse procedimento implica computacionalmente que toda a variância é comum ou compartilhada. A análise multivariada de componentes principais pode servir para agrupar indivíduos com características semelhantes e estudar suas correlações. Em geral, espera-se que um menor número de componentes principais possa explicar a maior parte da variância dos dados originais, sem perda de informação relevante, (MARTEN, 1991). Segundo YABE & OLIVEIRA (1998), o método das componentes principais pode resumir em poucas e importantes dimensões a maior parte da variabilidade de uma matriz de dados de um grande número de variáveis.

A PCA- do inglês Principal Component Analysis - Análise de Componentes Principais é uma técnica estatística de Análise Multivariada que transforma linearmente um grupo de variáveis num conjunto substancialmente menor, de variáveis não correlacionadas, responsável pela maior parte da informação do conjunto original. HOTTELING (1936) desenvolveu esta idéia embora PEARSON (1901) já a tivesse lançada sob outra forma.

Existem diversos métodos de análise multivariada. A Análise de Componentes Principais é um dos métodos mais simples. Com objetivo de reduzir a extensão do conjunto dos dados e identificar novas variáveis significativas a análise de componentes principais (ACP) é uma alternativa para a verificação de dados num espaço multidimensional .

Segundo Araújo (2009), a ACP propõe tomar p variáveis $X_1; X_2; \dots; X_p$ e encontrar combinações destas para produzir índices $Z_1; Z_2; \dots; Z_p$ que sejam não correlacionados na ordem de sua importância descrevendo a variação nos dados, sendo que a falta de correlação significa que os índices estão medindo diferentes "dimensões" dos dados, e a ordem é tal que $\text{Var}(Z_1) , \text{Var}(Z_2) , \dots , \text{Var}(Z_p)$, em que $\text{Var}(Z_1)$ denota a variância de (Z_1) . Os índices Z são os componentes principais.

Os parâmetros analisados se destacam em quadrantes no círculo de correlação explicitando quais são as variáveis correlatas. A qualidade da representação de diversas variáveis pode ser avaliada diretamente traçando o círculo unitário da ACP em que as variáveis posicionadas próximas do círculo de projeção visualizado em circunferência têm correlação significativa. Exemplo verificado na figura 4, as quais podemos inferir que as variáveis exemplificadas x_1 e x_2 são fortemente correlacionados e independentes de x_3 , x_4 e x_5 nos parâmetros analisados.

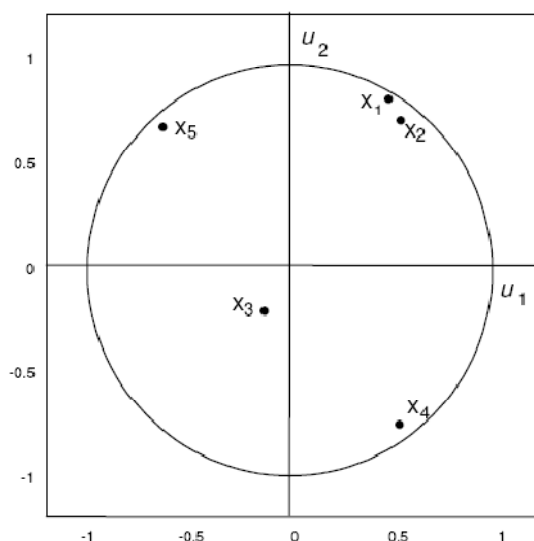


Figura 4- Círculo de correlação, adaptado de SOUZA(2005)

Dentre os elementos de caracterização de amostras na Análise de Componentes Principais, a cor possui um grande poder discriminatório, sendo por isso freqüentemente utilizado na identificação de estruturas ou objetos. Em diversas aplicações o pesquisador faz uso da informação cor, devido ao aumento da capacidade de caracterização visual nos procedimentos em análise.

A dificuldade é muito grande na experimentação quando se tem um número grande de variáveis que somadas às relações entre essas variáveis e as diferentes unidades que as mesmas se apresentam, (SILVA, 2006). Para suprir esses problemas é sugerido que sejam aplicadas técnicas da Análise Multivariada, como a PCA que levam em consideração particularidades, como características químicas, físicas e biológicas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Biomaterial

3.1.1 Localização da coleta das amostras:

As amostras de algas foram coletadas nas praias de Carne de Vaca (P1), Ponta de Pedras (P2), Ilha de Itamaracá (P3) e Janga (P4) no litoral norte de Pernambuco (Figura 5), localizadas respectivamente nas coordenadas: ($7^{\circ} 34' 41,17''$ S $34^{\circ} 49' 51,57''$ W), ($7^{\circ} 38' 30,07$ S $34^{\circ} 49' 04,90''$ W), ($7^{\circ} 48' 40,51''$ S $34^{\circ} 50' 23,17''$ W) ($7^{\circ} 55' 57,41''$ S $34^{\circ} 49' 18,73''$ W). Este litoral é considerado de grande importância para o estudo ecológico dos ambientes costeiros, devido ao fato de apresentar rica e variada flora algológica, (CUNHA, 2006)

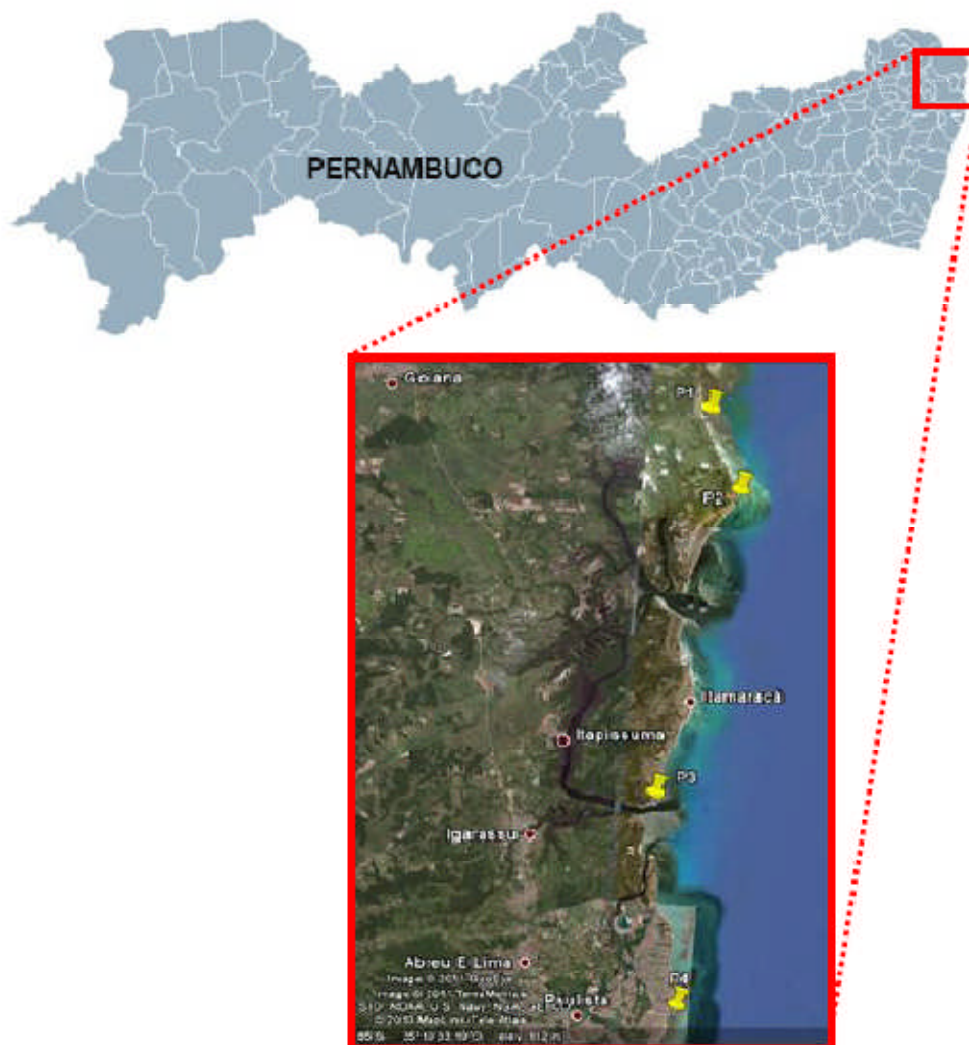


Figura 5- Imagem de satélite dos pontos de coleta de algas, (Fonte: Google Earth, 2010)

As coletas foram realizadas em dias distintos e ensolarados do final de mês de setembro, com temperaturas médias de 28° C. A coleta das amostras foi realizada com plano de amostragem fortuita aleatórias em pontos diversos de cada área, durante a maré-baixa

3.1.2 Preparação do bioissorvente:

As algas foram coletadas manualmente, retirando-se as plantas inteiras e lavando-as no local com água do mar, eliminando-se desta maneira, areia e incrustações e acondicionando-as em sacos de malha de náilon (CALADO, 2004). (Figura 6).



Figura 6– Coleta e lavagem superficial das algas coletadas.

Na casa de vegetação do Departamento de Química da UFRPE, as algas foram limpas em água corrente, separaram-se manualmente impurezas visíveis, foi feita uma relavagem em bancada e em seguida uma rinsagem com água destilada. Posteriormente, elas foram postas para secar, durante 7 (sete) dias, submetidas a uma temperatura média diurna de 37°C, tendo sido colocadas em bancadas e reviradas diariamente para evitar que houvesse perda do material por deterioração e facilitasse uma eficiente secagem. (Figura 7 e 8).

A identificação taxonômica das algas foi realizada pela Prof^a. Dr^a Sônia Barreto, responsável pelo Laboratório de Botânica da UFRPE e especialista em

estudos com Macroalgas. Para isso foram separadas três amostras para identificação das algas coletadas.

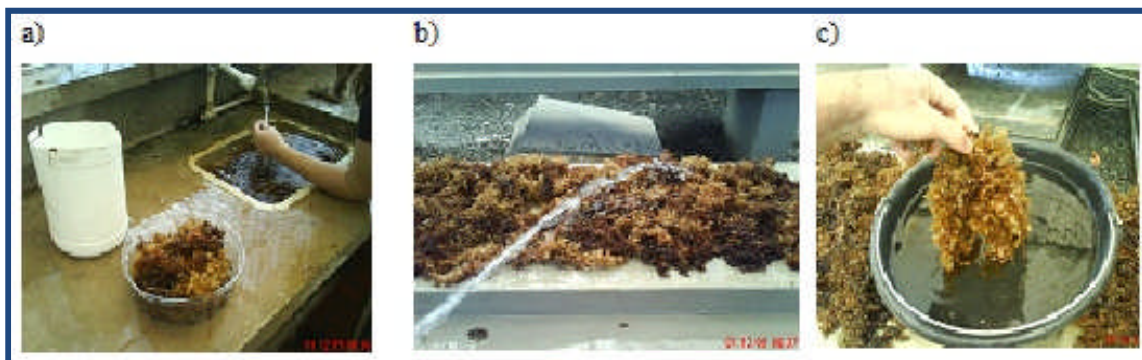


Figura 7–Tratamento das algas. (a) Lavagem das algas em água corrente, (b) relavagem em bancada, e (c) rinsagem das algas em água destilada.



Figura 8- Bancadas utilizadas na secagem das algas em casa de vegetação.

Após a secagem do material, as algas foram trituradas em um moinho de facas e posteriormente tamizadas em uma série de peneiras Tyler, selecionando-se a o material retido na peneira de número 35 obtendo-se uma granulometria de 0,0425 mm que foi posteriormente utilizado para o estudo em tela.

Todos os experimentos do laboratório foram realizados em temperatura ambiente que foi de 27 ± 2 °C.

3.2 Sistema Experimental para a avaliação da adsorção do cobre pela macroalga

3.2.1 Solução Aquosa de Cobre

A solução do metal a base de sulfato de cobre anidro, foi preparada com um tampão de acetato de sódio-ácido acético na concentração de 0,1

mol.L⁻¹, a partir do sal em água destilada, utilizando ácido acético para ajuste de pH.

A concentração do metal foi quantificado antes e após o contato da solução com as algas.

3.2.2 Estudo do Meio Tamponante

Os experimentos foram iniciados com a avaliação do tampão mais adequado, isto é, que o meio reacional seja mais resistente à variação do pH e que não tenham interação com o metal, quer seja ocasionem precipitação ou formem compostos complexos, uma vez que a alga em contato com a solução pode liberar metais alcalinos e alcalinos terrosos para a solução, elevando o pH. No processo de biorretenção do metal estudado se faz necessário que o metal se encontre na forma iônica em solução. Foram utilizados os tampões acetato de sódio (CH₃COONa.3H₂O) mais ácido acético (CH₃COOH) ajustando-se o pH com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H₂SO₄).

3.3 Caracterização do Adsorbato

3.3.1 Análise das Algas “Sargaço” em Infravermelho

A caracterização das algas foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho que fornece informações sobre os modos vibracionais de compostos orgânicos presentes na massa algal, inclusive macromoléculas.

O equipamento foi operado a uma temperatura entre 18 e 28°C ± 1°C e umidade relativa de 70 % no máximo. A amostra foi prensada em pastilhas de KBr numa proporção de 1 mg da amostra para 150 mg de KBr e transformada em pastilhas. Uma pastilha apenas com KBr foi preparada para ser utilizada na obtenção do background. As pastilhas foram colocadas no suporte e levada ao FTIR (Espectrômetro de Infra Vermelho com Transformada de Fourier). A pastilha com o KBr e a amostra foi preparada homogeneizando-se a mistura, transferindo para o pastilhador e aplicando uma pressão de 5 toneladas durante 30 segundos, utilizando uma prensa hidráulica. A pastilha foi colocada no suporte, e levada ao FTIR. Foi utilizado o software Spectroscopic Software OPUS e sistema operacional OS/2.

3.4 Análise de biorretenção

3.4.1 Avaliação do Processo Adsorativo

Experimentos cinéticos e de equilíbrio foram realizados a fim de se obter a capacidade máxima de adsorção e a constante de equilíbrio. Após os experimentos em banho finito, foram realizados estudos em coluna de leito fixo expandido. Foi avaliada a remoção do Cobre utilizando-se solução aquosa em concentração conhecida. No processo foram estabelecidas, experimentalmente, curvas de ruptura com soluções de Cobre, na faixa de concentração de 50 ppm.

Os resultados experimentais foram utilizados para se estimar os parâmetros cinéticos e de equilíbrio permitindo a quantificação das constantes cinéticas de biorretenção e de equilíbrio. De posse desses parâmetros buscou-se representar o comportamento dinâmico do processo adsorativo em leito expandido, utilizando-se o modelo CXTFIT desenvolvido por Parker e van Genuchten (1984), a qual considera a solução analítica da equação do transportes de solutos.

3.4.2. Avaliação do Processo de Remoção do Metal em Batelada Através de um Planejamento Fatorial

A aplicação do planejamento fatorial em sistema de batelada tem como objetivo avaliar as variáveis que exibem efeitos significativos na resposta e que podem ser ajustadas para melhorar a eficiência do método.

Foram estudadas três variáveis em três níveis, com um ponto central em triplicata. As variáveis foram: massa, pH e tempo, utilizando-se como unidades fixas a granulometria (0,0425 mm) e velocidade de rotação da mesa agitadora (200 RPM), conforme planejamento estatístico apresentado nas tabelas 3 e 4. Com base na matriz do planejamento fatorial, os experimentos foram realizados em duplicata, utilizando-se nos resultados as médias das leituras, sendo oito experimentos do nível inferior, oito do nível superior e três do ponto central, totalizando 19 experimentos (Tabela 4). Experimentos prévios foram realizados para a escolha das variáveis e níveis, como por exemplo, o estudo da faixa de precipitação do cobre.

Tabela 3– Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2³

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
pH	3,0	4,0	5,0
Massa (g)	0,05	0,15	0,25
Tempo (h)	2	4	6

Os ensaios de biorretenção foram realizados em ordem aleatória, com o objetivo de se obter uma estimativa do erro experimental puro, colocando-se em contato 25 mL da solução de Cu²⁺, com a concentração de 50 mg.L⁻¹, com a massa das algas correspondentes, nas condições definidas pelo planejamento experimental. A resposta estudada foi a quantidade de Cobre adsorvido em mg por grama de adsorvente (q).

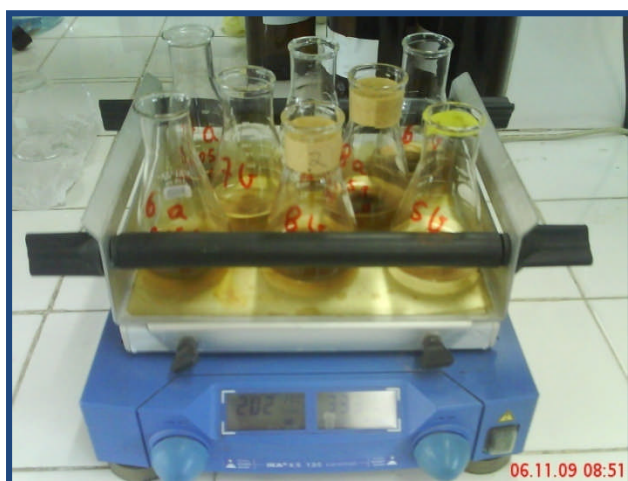
Tabela 4– Matriz de planejamento do fatorial 2³.

ENSAIOS	MASSA	TEMPO	
	(g)	pH	(h)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9a	0	0	0
9b	0	0	0
9c	0	0	0

Para auxiliar nos ensaios aleatórios fez-se um planejamento fatorial de amostragem casual conforme tabela quatro podendo-se notar que o sinal negativo (-) significa nível inferior, o sinal positivo (+) nível superior e o zero (0) ponto central explicitados previamente na tabela três. Os valores médios em duplicadas correspondem aos ensaios de 1 a 8 e os ensaios 9a, 9b e 9c correspondem ao nível central em triplicata.

Os dados coletados foram analisados estatisticamente com uso do software, STATISTICA 7.0 que possui um conjunto de ferramentas para análise, gestão e visualização de bases de dados. As suas técnicas incluem uma seleção de modelação preditiva, agrupamentos e ferramentas exploratórias.

A agitação foi realizada através de uma mesa agitadora, marca IKA KS, modelo 130, a temperatura ambiente (27°C). Depois de transcorrido o tempo determinado para cada ensaio, filtrou-se a solução para determinar a concentração remanescente dos íons metálicos, por meio do Espectrofotômetro de Absorção Atômica em Chama da Varian (Figura 9).



(a)



(b)

Figura 9 – Equipamentos utilizados no experimento: Mesa agitadora (a) e Espectrofotômetro de Absorção Atômica em Chama (b)

3.4.3 Estudo de Cinética e Equilíbrio de Biorretenção

Cerca de 25 g do bioissorvente (Figura 10) foi colocado em contato com soluções de sulfato de Cobre contendo 10, 20, 30, 40, 50, 70 e 100 mg.L⁻¹. Em todos os ensaios as variáveis: massa, pH, granulometria e agitação mantiveram-se constantes, de acordo com ensaios anteriores. Os ensaios foram realizados em mesa agitadora e retiradas nos tempos de 0,5; 1; 3; 5; 10; 30; 60; 120; 180; 240; 300; 360; 420 e 480 minutos. Os intervalos foram menores no início da operação, pois a velocidade de bioissorção é mais

rápida. Os teores de Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ e H^+ foi quantificado analisando-se a solução, após o contato com as algas “Sargaço”.



Figura 10- Detalhe da granulometria da alga após tratamento utilizada no experimento.

Experimentos de equilíbrio de biorretenção foram realizados aplicando o modelo de Langmuir para determinação da quantidade máxima de metal adsorvida e da constante de equilíbrio.

3.4.4 Retenção do cobre em Coluna de Leito Fixo

Com base nos resultados da avaliação estatística dos testes em batelada e do comportamento da cinética, foi realizado o ensaio em coluna de leito expandido, considerando-se a vazão como parâmetro e obtendo-se como resposta a cinética, a isoterma de equilíbrio e a capacidade de remoção do metal.

Os experimentos em fluxo contínuo foram realizados utilizando um reator de leito fixo expandido (Figura 11). O sistema contínuo de biorretenção foi composto por um reator adsorvedor confeccionado em vidro cujas dimensões foram 11,80 cm de altura e diâmetro interno de 1,80 cm. O efluente sintético foi bombeado de um reservatório por uma bomba peristáltica Gilson, com *mangueira* de silicone em fluxo ascendente. Nas duas extremidades da coluna haviam placas porosas de vidro.

O reator tinha capacidade máxima de vazão de $9,81 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O nível de solução foi mantido constante, para que a vazão da entrada fosse igual à da saída. As amostras foram coletadas manualmente em intervalos de tempo determinados que variaram progressivamente até que ocorresse a ruptura.

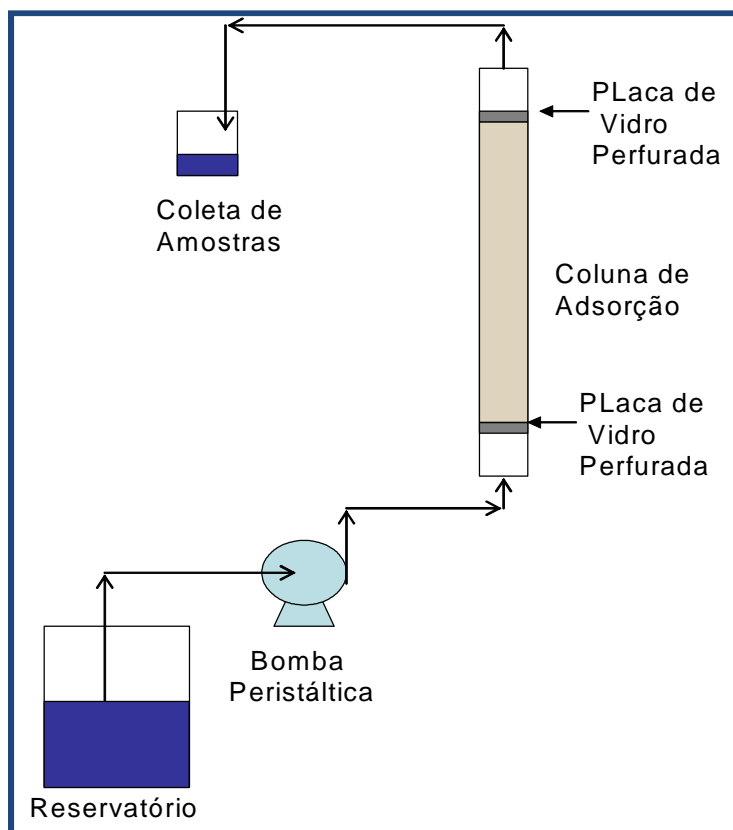


Figura 11 -Sistema de Biorretenção em Fluxo Contínuo, (CUNHA, 2006).

Inicialmente foram determinadas diferentes vazões operacionais do sistema contendo o adsorvente no interior da coluna, a fim de se avaliar os efeitos adsorptivos com relação à velocidade do escoamento.

O procedimento experimental nos ensaios em leito fixo seguiu-se a seguinte metodologia: foi utilizada uma massa algal de 0,5 g com base nos dados do planejamento fatorial; uma solução de Cobre com concentração de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, tendo como referência trabalhos anteriores.

Com base em estudo prévio de Cunha (2006) a vazão foi estabelecida para $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e foram coletadas 3 mL nos tempos de 2 ; 5 ; 8 ; 12 ; 15 ; 20 ; 25 ; 30 ; 35 ; 40 ; 45 ; 60 ; 70 ; 80 ; 90 ; 120 ; 150 ; 180 ; 210 ; 240 ; 300 ; 360 ; 420 ; 480 minutos, colocadas em recipientes de amostragem para leitura no

Espectrômetro de Absorção Atômica. Com o objetivo de descrever possíveis correlações entre os dados obtidos das análises dos elementos cobre, sódio, potássio, magnésio e cálcio, foi realizada análise estatística multivariada utilizando o software The Unscubler (2000), ferramenta muito útil para avaliação de conjuntos de dados de múltiplas variáveis. Este é um software de projeto experimental de análise de agrupamento que possui poderosos métodos de estudos estatísticos, incluindo Análise de Componentes Principais (PCA), Regressão por Mínimos Quadrados Parciais, Resoluções de Curvas Multivariadas (MCR), Mínimos Quadrados Alternados, Classificação SIMCA, entre outros. Podendo ser utilizado para diversos campos da ciência, incluindo a química, física, biologia e as ciências agrárias.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Planejamento Fatorial:

O biossorvente foi colocado em contato com soluções de sulfato de cobre contendo 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 e 100 mg.L⁻¹. Em todos os ensaios as variáveis pH e massa mantiveram-se constantes, de acordo com o resultado do planejamento fatorial. Foram retiradas alíquotas nos tempos de 0,5; 1; 3; 5; 10; 30; 60; 120; 180; 240; 300; 360; 420, 480 minutos. Os intervalos são menores no início da operação, pois a velocidade de biossorção é rápida.

Na tabela 5 pode-se verificar os resultados da análise do processo de remoção do metal em batelada.

Tabela 5 – Matriz de planejamento do fatorial 2³.

ENSAIOS	pH	Tempo (h)	Massa (g)	Remoção (%)	q (mg.g ⁻¹)
1	-	-	-	66,52	15,10
2	+	-	-	81,08	17,68
3	-	+	-	67,40	15,30
4	+	+	-	88,88	19,38
5	-	-	+	70,15	3,19
6	+	-	+	80,96	3,53
7	-	+	+	68,50	3,11
8	+	+	+	89,11	3,89
9a	0	0	0	78,27	5,58
9b	0	0	0	76,40	5,45
9c	0	0	0	76,64	5,47

Os efeitos foram calculados em um nível de 95% de confiança utilizando-se o software STATÍSTICA, versão 8.0. Foram considerados significativos os efeitos cujo valor absoluto excederem ao produto do t de Student (para dois graus de liberdade) pelo erro padrão dos efeitos.

4.1.2 Remoção Percentual de Cobre

O melhor resultado foi de 89,11%, obtido quando todos os fatores avaliados encontram-se nos seus níveis superiores, como ocorre no ensaio 8, enquanto que o menor resultado foi observado no ensaio 1 (66,52%).

O erro puro estimado foi de 0,72% para qualquer um dos efeitos. Esse, por sua vez, é a base do teste t da significância estatística para os efeitos estimados.

Os efeitos principais e suas interações de 2 e 3 fatores, foram calculados em um nível de 95% de confiança utilizando-se o software STATÍSTICA, versão 8.0. Foram considerados significativos os efeitos cujo valor absoluto excederem a 0,05, referentes ao gráfico de Pareto, (Figura12).

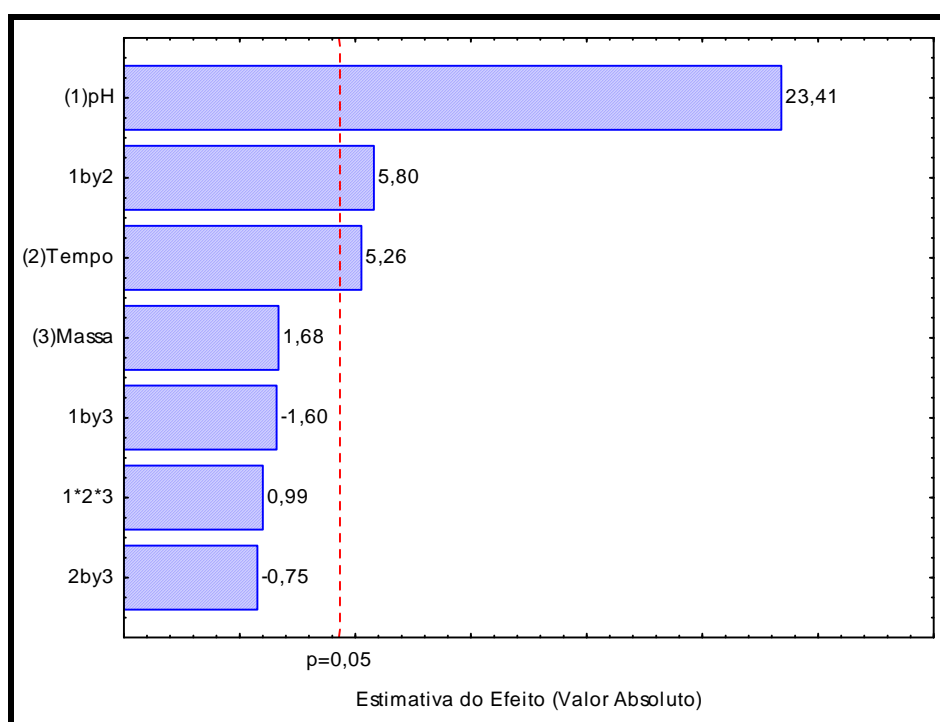


Figura 12- Avaliação da quantidade de cobre removido (%) através do diagrama de Pareto.

Podemos avaliar o diagrama de Pareto (Figura 12) através da visualização do comportamento das variáveis após a linha de probabilidade de 95%, neste caso observamos que o efeito positivo das variáveis principais (1) pH e (2) tempo, significa que seu aumento promove um aumento na quantidade de cobre removido (%), sendo este primeiro o mais importante dentre os outros efeitos principais. Para valores de pH entre 4 e 5, alguns dos grupos funcionais da superfície das algas, como a carboxila e sulfato, estão dissociados gerando superfícies carregadas negativamente, aumentando as interações eletrostáticas com o cátion do metal (LODEIRO et al., 2005).

Pesquisas têm demonstrado que a faixa ideal de adsorção do metal utilizando a alga *Sargassum sp.* esta entre 3,5 (SILVA, 2001) e 5,0 (SHENG et al, 2004).

Conseqüentemente a interação de dois fatores (1) e (2) é significativa, aumentando a quantidade de cobre removido quando se passa do nível inferior para o nível superior dessas variáveis.

A quantidade de massa de alga (3) não apresentou efeito significativo na quantidade de cobre removido, sendo assim, as interações de 2 e 3 fatores contendo esta variável se comportou de modo insignificante. Portanto, o ensaio 4 foi selecionado como a melhor condição para o estudo por apresentar uma percentagem de remoção do cobre de aproximadamente 90%, e também, por empregar valor mais baixo para a quantidade de massa de alga.

4.1.3 Remoção de Cobre pela alga (mg.g^{-1})

Dentre os resultados, o ensaio 4 apresenta a melhor resposta (19,38%), obtida quando todos os fatores avaliados encontram-se nos seus níveis superiores, exceto a variável (3) massa. Isto ocorre pelo motivo da massa ser inversamente proporcional ao q. Enquanto que o menor resultado foi observado no experimento 7 (3,11%). A quantidade de cobre removido foi calculada utilizando-se a Equação 18.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)v}{m_s} \quad [18]$$

em que C_0 é a concentração inicial do adsorvato na fase líquida, q_e é a massa de adsorbato adsorvido por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio com o soluto de concentração, C_f é a concentração final do adsorvato na fase fluida em um tempo de contato pré-estabelecido, m_s é a massa do sólido e v é o volume de líquido.

O erro puro estimado foi de 0,05% para qualquer um dos efeitos. Esse, por sua vez, foi a base do teste t da significância estatística para os efeitos estimados.

Os efeitos principais e suas interações de 2 e 3 fatores, foram calculados em um nível de 95% de confiança utilizando-se o software STATÍSTICA, versão 8.0. Foram considerados significativos os efeitos cujo valor absoluto excederem a 0,05 referentes ao gráfico de Pareto.

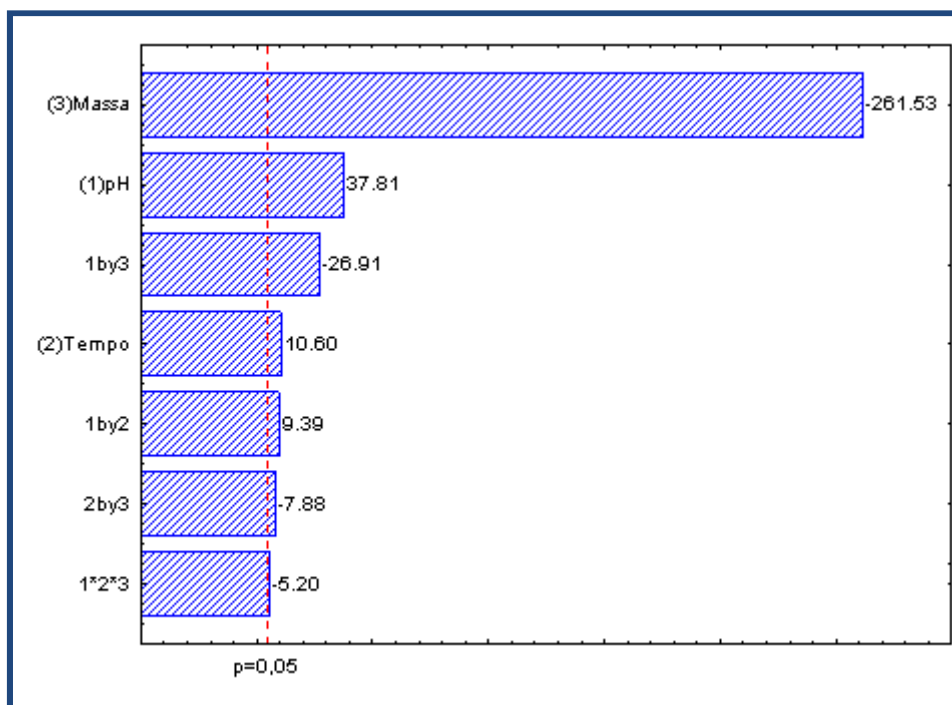


Figura 13- Avaliação da quantidade de cobre adsorvido em mg por grama de adsorvente (q) através do diagrama de Pareto.

Podemos avaliar o diagrama de Pareto (Figura 13) através da visualização do comportamento das variáveis após a linha de probabilidade de 95%, neste caso observamos que o efeito positivo das variáveis principais (3) massa e (1) pH, significa que seu aumento promove um aumento na quantidade de cobre removido (mg.g^{-1}), sendo este primeiro o mais importante dentre os outros efeitos principais, provavelmente, explicado pelo alto número de replicatas no ponto central convencionadas a equação 18.

Os valores dos efeitos principais (1) pH, (2) tempo e (3) massa são significativos, sendo este último o mais importante dentre os outros efeitos principais. Este efeito antagônico da variável (3) massa demonstra que ocorre um aumento na quantidade de cobre adsorvido em mg por grama de adsorvente (q), quando se passa do nível superior para o nível inferior dessas variáveis.

Os efeitos foram calculados em um nível de 95% de confiança utilizando-se os softwares STATÍSTICA for Windows, versão 8.0. Foram considerados significativos os efeitos cujo valor absoluto excederem ao produto do t de Student (para dois graus de liberdade) pelo erro padrão dos efeitos.

Observa-se que entre os efeitos principais e os efeitos de interação de dois e três fatores, apenas os efeitos principais foram significativos, aumentando respectivamente a quantidade de Cobre adsorvido em mg por grama de adsorvente, quando se passa do nível inferior para o nível superior dessas variáveis. O aumento do pH também auxilia a remoção de Cobre, existindo, entretanto, uma limitação, visto que se deve garantir que não haja precipitação. O tempo não influenciou significativamente, podendo os ensaios ser realizados sem considerar o fator tempo. Os valores das variáveis vão de +1 (Nível superior) e -1 (Nível inferior) conforme Tabela 4.

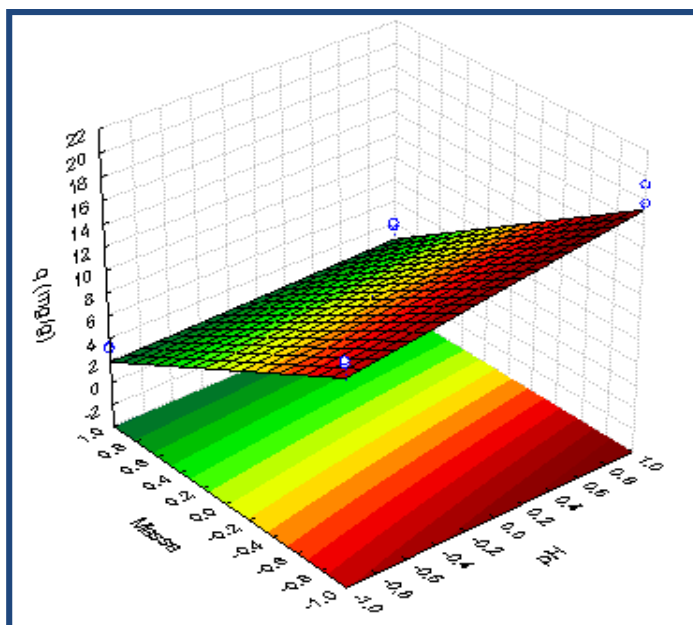


Figura 14- -Superfície de resposta.

A variável avaliada foi a quantidade de cobre removido (m.g^{-1}) relacionando-se aos níveis pré-estabelecidos no planejamento fatorial das variáveis massa e pH. Nesse contexto, verifica-se na figura 14 que as maiores eficiências de retenção do metal foram obtidas para o maior valor de pH avaliado (5,0) e menor massa (0,05g) de adsorvente. Segundo KUYUCAK & VOLESKY (1990), a sorção aumenta com o aumento do valor de pH, devido ao

aumento da densidade de carga negativa na solução, gerando sítios ativos para interação com o metal pesado.

4.2 Infravermelho

O objetivo da análise dos espectros de Infravermelho foi identificar os grupos funcionais envolvidos no processo de biossorção. A biossorção ocorre devido à presença de quelantes, substâncias utilizadas para reagir com certos elementos, normalmente metais, através de ligações onde este elemento ocupa duas ou mais posições, às quais assim são capazes de capturar íons metálicos. A análise da transmitância apresentada na Figura 15 permite inferir que a macroalga *Sargassum* sp apresenta caráter quelante devido a presença de grupos químicos, às quais são capazes de capturar íons metálicos. Na banda (1) está presente o grupo do ácido carboxílico (COOH) com uma intensidade mediana na faixa de 800 a 1000 cm^{-1} . Compondo a banda (2) tem-se a presença do éter alifático ($\text{CH}^2\text{-O-CH}^2$) em uma intensidade forte, cuja frequência varia de 1020 a 1300 cm^{-1} . podem ser devidos à banda de distensão C-N nas proteínas (PARK et al., 2005). Na banda (3) está presente o grupo alcano ($\text{CH}^3\text{-C}$ metil), com uma intensidade forte e frequência variando de 1340 a 1750 cm^{-1} . Pequeno pico que se detecta a cerca de 1733 cm^{-1} e o pico intenso a 1626 cm^{-1} corresponde à distensão do quelato C=O e à distensão do C=O dos grupos carboxila (FOUREST & VOLESKY, 1996). Na banda (4) está presente o grupo de álcoois secundários (O-H), em uma intensidade variável (geralmente fraca), cuja frequência varia de 2800 a 3600 cm^{-1} . Confirmando a existência do grupo O-H da glucose e grupos N-H das proteínas (DENG et al., 2007).

De acordo com os dados encontrados pode-se constatar a presença de ácido carboxílico, éter alifático, carboxila, álcoois secundários, hidroxila e amina da proteínas, determinado-se assim os principais grupos presentes na alga *Sargassum* sp.. A importância dessa análise é a verificação de quais substâncias compõem o processo biossortivo, subsidiando informações de adequação de outros elementos químicos capazes de melhorar o desempenho deste processo.

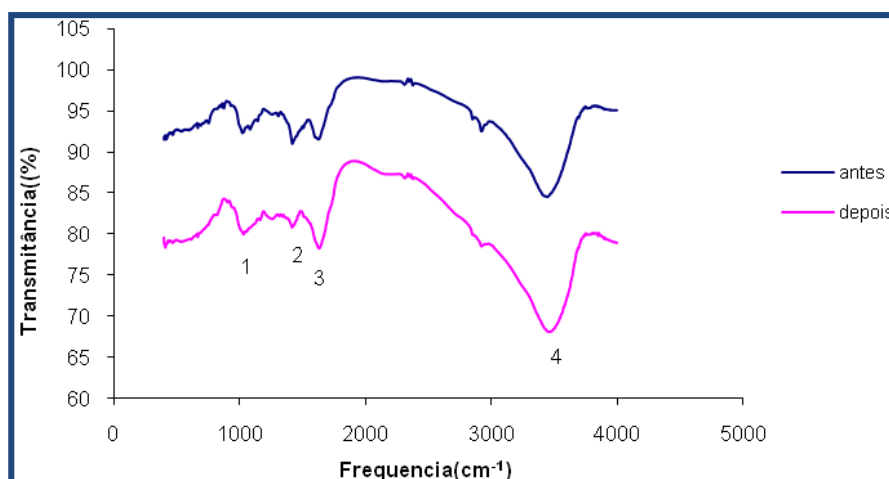


Figura 15 - Transmittância em função da frequência segundo a análise no Infravermelho de amostras de algas *Sargassum sp.* antes (—) e depois (—) da adição da contaminação por Cu^{2+} .

4.3 Estudo de Equilíbrio de Biorremocção

O processo de biorretenção do cobre por contato com alga *Sargassum sp.* foi analisado experimentalmente através de ensaios em tanques descontínuos.

Para os experimentos cinéticos fixaram-se os seguintes parâmetros: massa de alga de 0,05 g, agitação de 200 rpm, pH na faixa de 5 e granulometria de 35 mesh. A concentração do metal variou de 10 a 100 mg.L^{-1} , em que as amostras, para quantificação do seu teor, foram retiradas em um intervalo de tempo de 0,5 a 480 minutos.

Para melhor visualização e entendimento, dividimos os dados avaliados em duas partes. A primeira parte apresenta o desempenho das amostras para as concentrações de Cu^{2+} em 10, 20, 30 e 40 ppm conforme figura 16 e a parte 2 com as concentrações de 50, 60, 80 e 100 ppm conforme figura 17.

O estudo de equilíbrio de biorremocção em ensaios de tanques descontínuos verificado no tópico descrito (Figura 16 e 17) pode ser relacionado com o estudo de biorretenção em coluna de leito fixo (Gráfico 22) observando-se o tempo de 180 min onde ocorre visualmente o equilíbrio de biorretenção.

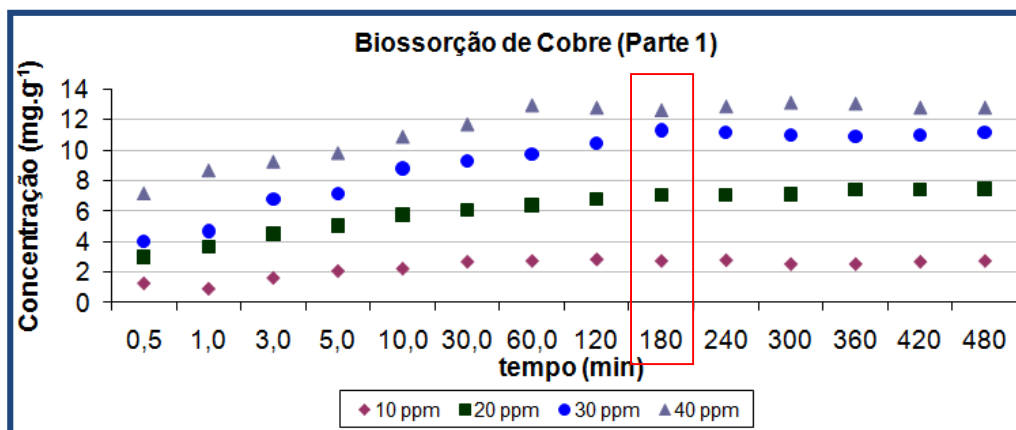


Figura 16- Cinética do processo biorretenção de Cobre por macroalgas *Sargassum sp.* em função do tempo. $m_{ads} = 0,25g$; $C = 10, 20, 30, 40 mg.g^{-1}$.

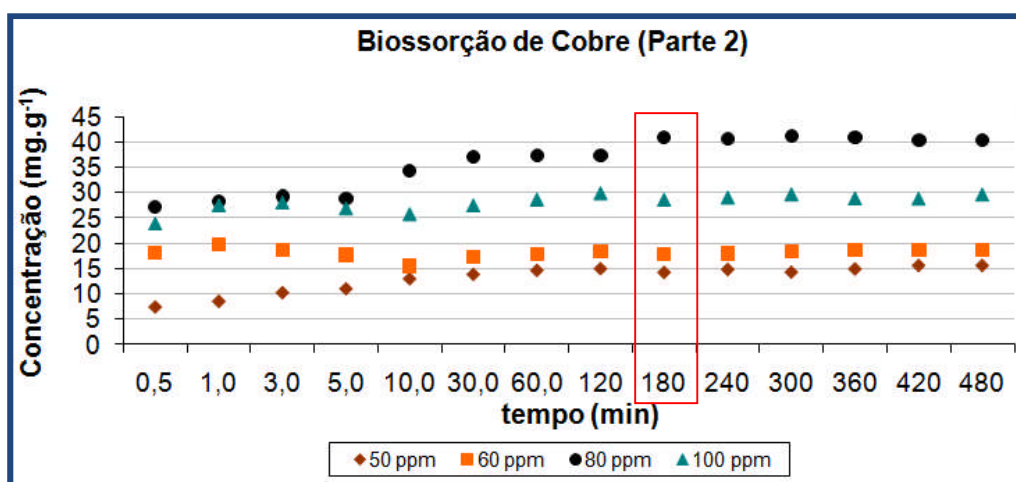


Figura 17- Cinética do processo biorretenção de Cobre por macroalgas *Sargassum sp.* em função do tempo. $m_{ads} = 0,25g$; $C = 50, 60, 80, 100 mg.g^{-1}$.

A modelagem do processo de biorretenção foi realizada considerando-se o Modelo de Isoterma de Langmuir (MLM) multicomponente devido à presença de cobre na solução. Este modelo representa o comportamento experimental do equilíbrio de biorretenção do metal nas superfícies das algas em um tempo de 180 minutos.

Com base nos resultados obtidos a partir do estudo experimental da cinética de biorretenção os valores experimentais de equilíbrio conduziram às isotermas indicadas nas Figuras 18 e 19.

A isoterma de biorretenção para os experimentos realizados com as algas *Sargassum sp.* está presente na Figura 18.

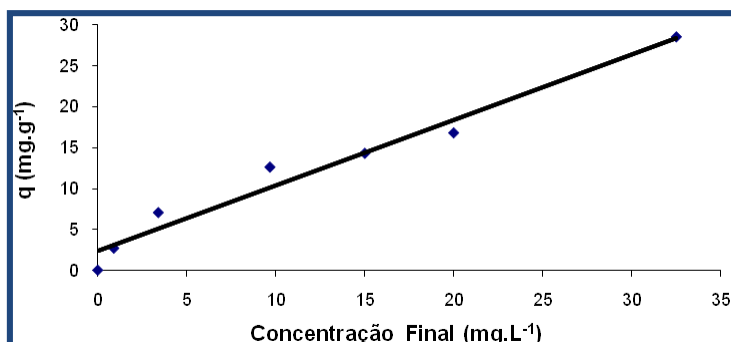


Figura 18 - Isoterma de retenção de Cobre em algas *Sargassum sp.* para pH 5, T = 27±2°C, $m_{\text{alga}} = 0,05$ g, V = 25 mL; Tempo= 180 min; $R^2 = 0,9671$ (♦ experimental; — modelo).

A Figura 19 representa a forma linear do modelo proposto. Aplicando-se os dados experimentais obtidos, pôde-se estimar a capacidade máxima de biorretenção para a alga como sendo igual a 1, 248 mg.g⁻¹ e a constante de adsorção de Langmuir assumindo o valor de 0,335 L.mg⁻¹. O coeficiente de correlação (R^2) entre os dados e o modelo foi de 0,9671, considerando satisfatório.

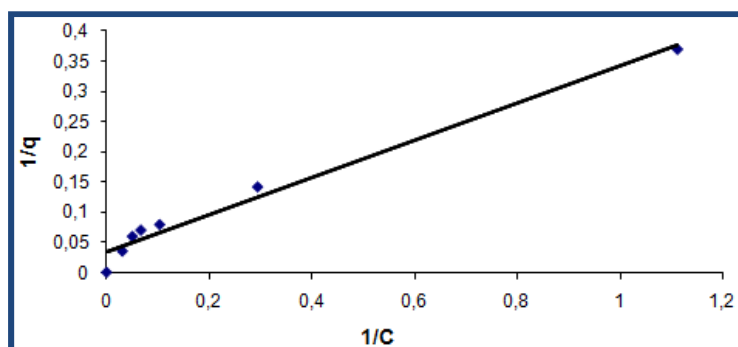


Figura 19- Forma linearizada do modelo de adsorção de Langmuir (♦ experimental; — modelo).

Todos os dados foram testados previamente. Foram verificadas através do estudo de biossorção as melhores faixas para as condições de estudo, conforme tabela 6.

Tabela 5. Dados característicos do processo adsorativo

pH	temperatura ambiente	massa alga	tempo equilíbrio	volume	R^2
5,0	27 ±2°C	0,05 g	180 min	25 mL	0,9774

4.4 Análise de Componentes Principais

Devido ao grande número de variáveis estudadas e do número de dados obtidos, optou-se por trabalhar com análise multivariada (PCA) para manipular e interpretar o grande volume de dados, já que esta é uma técnica que procura diminuir a dimensionalidade da matriz de dados e facilitar a interpretação dos fenômenos.

No processamento dos resultados das análises de potássio, sódio, cálcio, magnésio e cobre nas 112 amostras avaliadas após o experimento em batelada utilizando a macroalga *Sargassum sp.*, duas componentes principais permitiram representar aproximadamente 85% da variância dos dados originais, podendo ser utilizadas para verificar semelhanças e diferenças dentro do conjunto amostral (Figura 20).

Como abordado nas Revisões Bibliográficas, verifica-se com a ACP a relação das variáveis em quadrantes no círculo de correlação explicitando quais são as variáveis correlatas. Visualizando a figura 20, podemos inferir que a relação entre o cálcio e o cobre é proporcional. Ou seja, à medida que o cobre é removido, há também uma remoção do elemento cálcio.

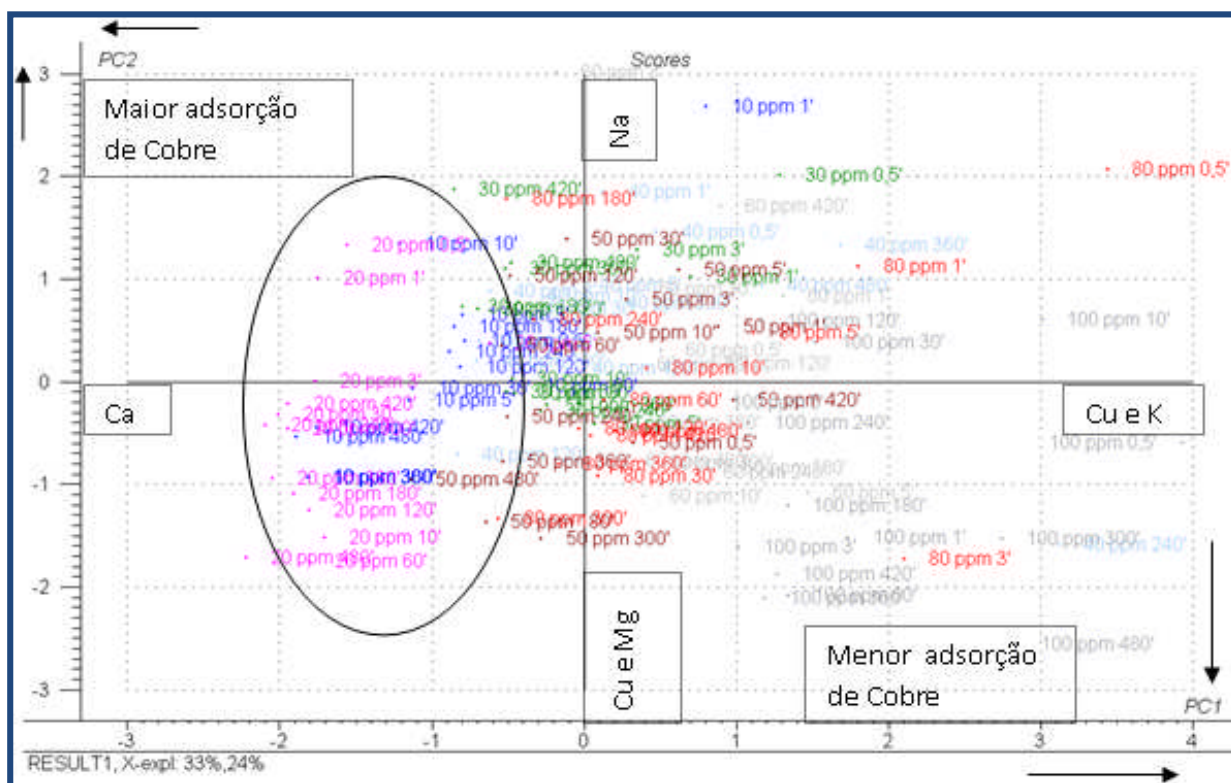


Figura 20- Gráfico biplot de escores e pesos (loadings) para as duas primeiras componentes principais para as concentrações nos seus determinados tempos.

A Figura 20 apresenta um gráfico biplot de escores e pesos (loadings), representando a capacidade da primeira componente principal (PC1) para discriminar 33% das amostras mais influenciadas pelo teor de potássio (0,571), sódio (0,531), cálcio (0,0091), magnésio (0,0055) e cobre (0,616), mostrando que as concentrações mais baixas adsorveram maiores teores de cobre, bem como de potássio. A segunda componente principal (PC2) explicou 24% sendo mais influenciada pelos parâmetros: K (-0,114), Na (0,332), Ca (-0,676), Mg (0,633), e Cu (-0,139). Foram observadas as menores remoções de cobre para as concentrações de 80 e 100 ppm. Destacando-se a concentração de 20 ppm, onde ocorreram as maiores remoções do elemento em estudo.

Tabela 6- Interpretação matemática dos dados obtidos nas PCA's.

Parâmetros	CP1 (33%)	CP2 (24%)	CP3 (18%)	CP4 (14%)
K	0,571	-0,114	-0,21	0,677
Na	0,531	0,332	-9,94E ⁻⁰²	-0,659
Ca	9,08E ⁻⁰²	-0,676	0,639	-0,174
Mg	5,59E ⁻⁰²	0,633	0,723	0,27
Cu	0,616	-0,139	0,121	-5,84E ⁻⁰²

4.5 Biorretenção em Coluna de Leito Fixo com uso da macroalga *Sargassum sp.*

O fluido contendo o adsorvato foi mantido a um pH na faixa de 5,0, granulometria ($d_p = 0,0425$ mm) e a temperatura ambiente de laboratório ($27 \pm 2^\circ\text{C}$). O tempo foi definido de acordo com a vazão, utilizando-se para a vazão de $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ um tempo de 8 horas.

Na Figura 21 estão apresentadas as curvas de ruptura, em que no início do processo, a concentração do metal na saída da coluna era praticamente nula, aumentando ao longo do tempo e atingindo a saturação total do leito, pelos íons de uma solução de concentração inicial do metal de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, após aproximadamente 4 h para tal vazão.

A Figura 21 mostra o perfil de concentração obtido experimentalmente através do modelo CXTFIT 2.0 ,(PARKER & van GENUTCHEN, 1984).

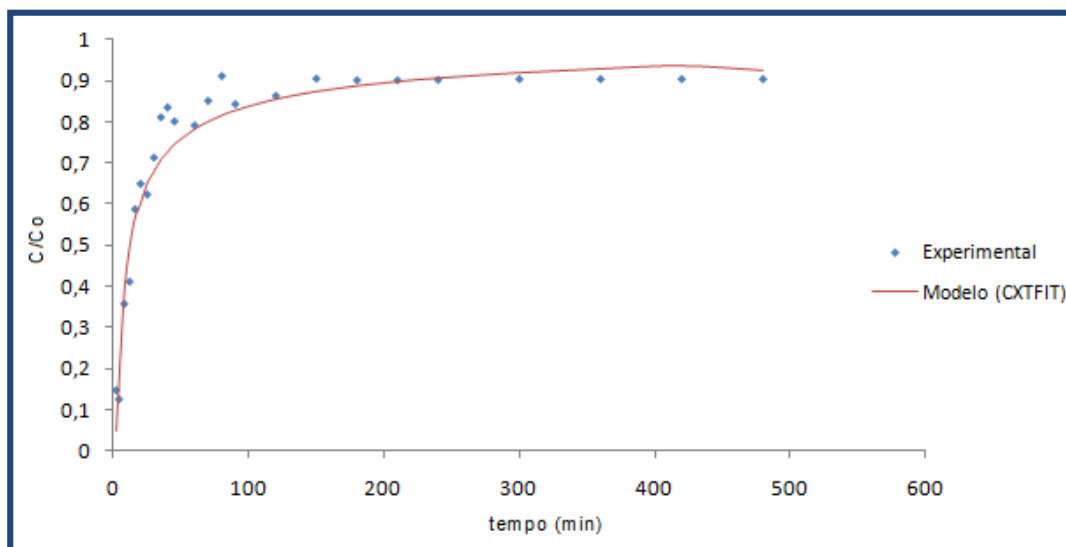


Figura 21 - Curva de ruptura da biorretenção do Cobre com algas *Sargassum sp.* em fluxo contínuo.

Verifica-se que o perfil da concentração calculado ao introduzir condições e dados praticados em laboratório representa, de forma bem aproximada, o comportamento experimental das curvas de ruptura, evidenciando-se os efeitos em operação contínua para o adsorvente, algas *Sargassum sp.*, em contato com soluções de cobre com concentrações de alimentação de 50 mg.L⁻¹. Os parâmetros de transporte encontrados foram $R=33,32$, $D= 60,32$. O coeficiente de determinação foi de 0,906.

5. CONCLUSÕES

A alga *Sargassum* sp. mostrou-se eficiente removendo 89,11% do metal da solução aquosa em condições desenvolvidas neste trabalho, podendo se constituir em uma alternativa de baixo custo para tratamento de efluentes .

A linearização da equação de Langmuir permitiu obter a capacidade máxima de adsorção de 1, 248 mg da alga por g de cobre e constante de adsorção de 0,335 L.mg⁻¹. O coeficiente de correlação (R²) entre os dados e o modelo foi satisfatório (0,9645).

De acordo com os dados da Análise de Componentes Principais-PCA as concentrações de 20 ppm demonstram possuir as maiores remoções do cobre. A relação do cobre com os elementos cálcio e sódio são proporcionais.

Podemos inferir que a alga *Sargassum* sp. é uma alternativa viável para a remoção de Cu²⁺ em meio aquoso .

6. RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS:

Sugerem-se os seguintes tópicos para desenvolvimento de outras pesquisas :

1. Avaliação do desempenho da macroalga *Sargassum* sp. na remoção de cobre em coluna de solo;
2. Avaliação do desempenho da macroalga *Sargassum* sp. na remoção de cobre em plantas cultivadas em casa de vegetação;
3. Estudo do desempenho do bioissorvente em colunas de leito fixo para baixas concentrações iniciais dos metais (< 30 ppm);
4. Avaliação da remoção de outros elementos que são usualmente encontrados nos efluentes contendo íons metálicos
5. Realização de estudos cinéticos e de equilíbrio com efluentes reais;
6. Estudo econômico que fundamente o gasto de prefeituras e empresas de coletas de lixo urbano das principais cidades na retirada de algas das praias e verificar as perspectivas promissoras da utilização da macroalga *Sargassum* sp. em escala industrial.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B. J.; AYRES D. C., Chemical Principles of Environmental Pollution. 1ª Edição, Grã-Bretanha: Blackie Academic & Professional, cap. 2, pg 140-159, 1994.

ALLOWAY, B. J. Heavy Metals in Soils. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1990. 339p.

ALLOWAY, B.J. AND AYRES, D.C. *Chemical principles of environmental pollution In: Analysis and monitoring of pollutants-* Chapman & Hall Boundary Row - Londres - Inglaterra 59-105, 1993

AL-NAKSHABANDI, G. A.; SAQQAR, M. M.; SHATANAWI, M. R.; FAYYAD, M.; AL-HORANI, H. Some environmental problems associated with the use of treated wastewater for irrigation in Jordan. *Agricultural Water Management*, Amsterdam, v.34, p.81-94, 1997.

ALVES, L. Textos informativos. Brasil Escola, Aparecida de Goiânia-GO, 2010

ARAÚJO, W. O. "Análise de Componentes Principais-PCA", Relatório Técnico, Centro Universitário de Anápolis, Universidade Evangélica, Anápolis-GO, 2009.

ASANO, T.; MAEDA, M. TAKAKI, M. Wastewater reclamation and reuse in Japan: overview and implementation examples. *Water Science and Technology*, v. 34, p.219-226, 1996.

ATKINS, P.W. *Physical chemistry*. 5.ed.Oxford: Oxford University Press, 1994.1072p.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCE AND DISEASE CONTROL Toxicological profile information sheet, disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>, acessado em 5 de abril de 2009.

AYERS, R.S.; WESTCOT, D.S. Water quality for agriculture. Rome: FAO, 1985, 174p. (Irrigation and Drainage Paper, 29).

AZEVEDO, L. P. e OLIVEIRA, E. L. – Efeitos da aplicação de efluentes de Tratamento de esgoto na fertilidade do solo e produtividade de pepino sob irrigação sub superficial - Eng. Agríc. vol.25 no.1 Jaboticabal Jan./Abr. 2005.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Water Research, v.33, n.11, p.2469-2479, 1999.

BALKS, M.R.; BOND, W.J. SMITH, C.J. Effects of sodium accumulation on soil physical properties under an effluent-irrigated plantation. Australian Journal of Soil Research, v.36, p.821-830, 1998.

BASKARAN, S.; BOLAN, N.S.; RAHMAN, A.; TILLMAN, W. Non-equilibrium sorption during the movement of pesticides in soils. Pesticides Science, v.46, p. 333-43, 1996.

BEAR, J. Hydraulics of groundwater. New York: McGraw-Hill Book Company. 569p. 1979.

BOND, W.J. Effluent irrigation – an environmental challenge for soil science. Australian Journal of Soil Research, v.36, p.543-555, 1998.

BRAILE, P. M; CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de águas residuárias, São Paulo: CETESB, 1993

CALADO, S. C. S. Níveis de concentrações de metais pesados em macroalgas e em sedimentos marinhos do Estado de Pernambuco. Recife. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco. p. 161, 2004.

CAOVILLA F. A.; Sampaio S. C. ; Smanhotto A. ; Nóbrega L. H. P.; Queiroz, M. M. F. de; Gomes, B. M. Características químicas de solo cultivado com soja e irrigado com água residuária da suinocultura, Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande-PB, vol.14 no.7, 2010.

CARMONA, M. E. R., SILVA, M. A. P da, LEITE, S. G. F., Biosorption of Chromium using Factorial Experimental Design, Process Biochemistry, v. 40, p. 779-788, 2005.

CHANG, A.C.; HINESLY, T.D.; BATES, T.E.; DONER, H.E.; DOWDY, R.H.; RYAN, J.A. Effects of long-term sludge application on accumulation of trace elements by crops. In: PAGE, A.G.; LOGAN, T.G.; RYAN, J.A. Land application of sludge. Chelsea: Lewis Publishers, 1987. p.53-66.

CHONG, A. N. Y.; WONG, Y. S.; TAM, N. F. Y. Performance of different microalgal species in removing nickel and zinc from industrial wastewater. Chemosphere, v. 41, p. 251-275, 2000

CLEARY, R.W. Qualidade da água subterrânea. In: BRANCO, S.M. et al., Hidrologia ambiental, São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. p 211-296. 1991.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005; Ministério do Meio Ambiente, 2005.

COSSICH, E.S. *Biossorção de cromo(III) pela biomassa da alga marinha Sargassum sp.* 2000. Tese (Doutorado) –Universidade de Campinas, Campinas, 2000

COSTA, A. C. A., TAVARES, A. P. M., FRANCA, F. P. The Release of Light Metals from a Brown Seaweed (*Sargassum sp.*) During Zinc Biosorption in a Continuous System. EJB Electronic Journal of Biotechnology, v. 4, n. 3, pp. 125- 129, 2001.

COSTA, S.N. Desenvolvimento de um modelo computacional para simular o transporte de água e solutos no solo sob condições de escoamento não permanente na vertical. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. 153p. (Tese - Doutorado em Engenharia Agrícola). 1998.

COSTA, C. A. Sorção de íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do Beneficiamento de Carvões e Outros Materiais Alternativos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 64p. Dissertação (Mestrado). 1998.

COTTON, F.A.; Wilkinson, G.; "Advanced inorganic chemistry", New York, John Wiley & Sons Ltd, 755-775, 1989.

CUNHA, C. de O. Remoção de zinco de solução aquosa utilizando algas arribadas como biossorvente. Recife: Universidade Federal de Pernambuco. 2006. 79p. (Dissertação - Mestrado em Engenharia Química)

DAL BOSCO, S.M.; JIMENEZ, R.S.; CARVALHO, W.A. Aplicação da zeólita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. *Eclética Química*, v.29, n.1, p.47-56, 2004.

DARWISH, M.R.; EL-AWAR, F.A.; SHARARA, M.; HAMDAR, B. Economic-environmental approach for optimum wastewater utilization in irrigation: a case study in Lebanon. *Applied Engineering in Agriculture*, v.15, p.41-48, 1999.

DAVIS. T.A. *et al.* *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Res.*, Kidlington, v. 37, n. 17, p. 4270- 4278, 2000

DAVIS, T.A., Volesky, B. e Mucci, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research* 37(18), 4311-4330. 2003.

DENG, L., ZHU, X., WANG, X., SU, Y., SU, H. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by green alga *Cladophora fascicularis*. *Biodegradation*, v. 18, p. 393–402, 2007.

DICIONÁRIO DE ECOLOGIA E CIÊNCIAS AMBIENTAIS. Henry W. Art. Editor-Geral; Prefácio de F. Herbert Borlmann; tradução Mary Amazonas Leite de Barros. Título Original The Dictionary of Ecology and Environmental Science. São Paulo: Companhia Melhoramentos, 1998.

DUNN, C.E. Seaweeds as hyperaccumulators. In Plants that hyperaccumulate Heavy Metals, pp. 119-125. Edited by R. Brooks. New York: CAB International. 1998.

FEEMA; Poluição hídrica da Baía de Guanabara por metais pesados cromo e zinco, Rio de Janeiro, Brasil, 1992.

FEIGIN, A.; RAVINA, I.; SHALHEVET, J. Irrigation with treated sewage effluent: management for environment protection. Berlin: Springer-Verlag,. 224p, 1991

FELLENBERG, G.; Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental, Ed. Pedagógica e Universitária Ltda: São Paulo, 1980.

FERNANDES, A. L. V.; Remoção de Mercúrio de Efluentes Líquidos da Indústria Soda-Cloro usando *Sargassum* sp., 123p Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) -Escola de Química / UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil). 2003.

FERRI, G. M.. Botânica – Morfologia externa de plantas. São Paulo, Nobel, p.149. Gaugler M. S.. Marine Interstitial Tardigrades and Other Meiofauna of Huntington Beach, South Carolina. The faculty of the Department of Biological Sciences East Tennessee State University, May. 2002.

FOUREST E., B. VOLESKY, Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*, Environ. Sci. Technol.30 277–282. 1996.

FREITAS, O. M. M., Eliminação de íons metálicos em solução aquosa por biossorção em macroalgas marinhas.Tese de Doutorado; Porto, Portugal, 2007

FREUNDLICH, H. ; Z. Physik. Chem. V. 57, p.444, 1906.

FRIEDEL, J.K.; LANGER, T.; SIEBE, C.; STAHR, K. Effects of long-term wastewater irrigation on soil organic matter, soil microbial biomass and its activities in central Mexico. *Biology and Fertility Soils*, v.31, p.414-421, 2000.

FURTADO, M.; *Química e Derivados*, 412, 15. 5, n.1, p.133-8, 2003.

GOOGLE EARTH, Software utilização de visualização via satélite, versão 4.2 para Microsoft Windows, 2010.

GUILHERME, L.R.G.; ANDERSON, S.J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols). In: VENNE, E.A. (Ed). *Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms and model applications*. San Diego: Academic Press, Cap.9, p. 209-228, 1998.

GUPTA, G; TORRES, N. Use of fly ash in reducing toxicity of and heavy metals in wastewater effluent. *Journal of Hazardous Material*, Grã-Bretanha: Elsevier Science LTD, V. 57, pg. 243-248, 1998.

HASHIM, M.A. e CHU, K.H. Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds. *Chemical Engineering Journal* 97(2-3), 249-255, 2004.

HINZ, C.; GASTON, L.A.; SELIM, H.M. Effect of sorption isotherm type on predictions of solute mobility in soil. *Water Resources Research*, Washington, v.30, n.11, p.3013-3021, Nov. 1994.

HOTTELING, H. Simplified calculation of principal components. *Psychometrika*, Williamsburg, v. 1, p. 27-35, 1936.

IBRAM- INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO, Informativo : “ Cobre dispara e atrai investimentos bilionários ”, News, Brasília-DF, 2007

ICSG, International Copper Study Group, *Annual world production of copper report*, - on line, disponível em: <http://www.icsg.org/index.php?option=com> acessado em 14/06/2010;

JIMENEZ, R.S; Bosco, S.M.D.; Carvalho, W.A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Quimica Nova*, v. 27, n.1, 2004.

JURY, W.A.; GARDNER, W.R.; GARDNER, H.G. *Soil physics*, 15 ed., New York: John Wiley and Sons Inc., 328p. 1991.

KLEINUBING, S. J. “Bioadsorção competitiva dos íons níquel e cobre em alginato e alga marinha *Sargassum filipedula*”, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas-SP, 2009.

KLIMMEK, S. Comparative Analysis of the Biosorption of Cadmium, Lead, Nickel, and Zinc by Algae. *Environment Science. Technology.*, v. 35, p. 4283-4288, 2001.

KOOKANA, R.S.; SCHULLER, R.D.; AYLMOORE. L.A.G. Simulation of simazine transport soil columns using time-dependent sorption data measured under flow conditions. *Journal of contaminat Hidrology*, v. 14, p. 93-115, 1993.

KOSKINEN, W.C.; HARPER, S.S. The retention process: mechanisms. In CHENG, H.H.; BAILEY, G.W.; GREEN, R.E. and SPENCER, W.F. (ed.). *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling*, Madison: Soil Science Society of America Inc., p.51-78. 1990.

KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B., DEMOPOULOS, G. Optimizing Cu removal/recovery in a biosorption column. *Wat. Res.*, v.31, n.9, p.2327-2339, 1997.

KUYUCAK, N; VOLESKY, B. Biosorption by algal biomass. In: VOLESKY, B. Biosorption of heavy metals. Estados Unidos: CRC Press, Chapter 2.4, p.175-177, 1990.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society. V. 40, p. 1361-1364, 1918.

LEE, J. D., Química Inorgânica não tão concisa. São Paulo, Edgard Blucher, 452p., 1997.

LEIJ, F.J.; DANE, J.H.; van GENUCHTEN, M.Th. Mathematical analysis of one dimensional solute transport in a layered soil profile. Soil Science Society of America Journal, Madison, v.55, n.4, p.944-953, 1991.

LEMES, M.J.L. Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogiguaçu e Pardo, São Paulo.. 248f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto Enérgica e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2001.

LODEIRO, P., Cordero, B., Barriada, J.L., Herrero, R. e Sastre de Vicente, M.E. Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Bioresource Technology* 96(16), 1796-1803. 2005.

LOPES, W.A.; Fascio, M. "Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho" *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004

McBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Advances in Soil Science*, New York, v.10, p. 1-56. 1989.

McBRIDE, M.; Sauv e, S.; Hendershot, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd e Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*, v.48, n.2, p.337-346, 1997.

MALAVOLTA, E. Manual de nutrição mineral de plantas. Sao Paulo. Ceres. 638 p. 2006.

MARTEN, H.; Naes, T. *Multivariate Calibration*, John Wiley and Sons: Chichester, Inglaterra, 1991.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P.; da COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.20, p.379-386, 1996.

MELO, R. F., Ferreira P. A. , Matos, A. T. , Ruiz H. A. & Oliveira L. B. Deslocamento miscível de cátions básicos provenientes da água residuária de mandioca em colunas de solo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, PB, v.10, n.2, p.456–465, 2006

MERCK, Manual. Biblioteca Médica, versão em português, Merck & Co. Inc., Whitehouse Station, New Jersey, EUA, 2000.

MOREIRA, C. S. Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solo. 108 p - Piracicaba-SP, Dissertação (mestrado)- 2004.

MOREIRA, A. S. Biossorção utilizando alga marinha (*Sargassum sp*) apicada em meio orgânico; Tese (Doutorado), UFRN, Natal-RN, 2007.

MOURA, M. C. P. A. Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para a remoção de íons metálicos. Natal-RN, Tese (Doutorado)- 2001.

NEUBECKER, T.A.; Allen, H.E.; “The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters – A review”, *Water Research*, 17, 1-14, 1983.

NOR, Y.M.; “Ecotoxicity of copper to aquatic biota: a review”, *Environmental Research*, 43, 274-282, 1987.

OLIVEIRA, L. F. C.; Castro M. L. L.; Rodrigues C. & Borges J. D. Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande-PB, vol.14 no.8, 2010

OLIVEIRA, F.C. MATTIAZZO, M.E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. Scientia Agrícola, Piracicaba, v.58, n.4, p.807-812, 2001.

OLSEN, S. R.; WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. Soil Science Society of America Journal, Madison, v. 21, p 144-149, 1957.

PARK, D., Yun, Y.-S. e Park, J.M. Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp. Chemosphere 60(10), 1356-1364; 2005.

PARKER, J.C.; van GENUCHTEN M.Th. Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments. Virginia-EUA: Virginia Agricultural Experiment Station, Bulletin 84-3, 96p. 1984.

PARLANGE, J.Y.; STARR, J.L.; van GENUCHTEN, M.Th.; BARRY, D.A.; PARKER, J.C. Exit Condition for miscible displacement experiments. Soil Science, Baltimore , v.153, n.3, p.165-171, Mar. 1992.

PEARSON, K. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. Philosophical Magazine, London, v. 2, p. 559-72, 1901.

POLÍTICA NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS, LEI Nº 9.433, DE 8 DE JANEIRO DE 1997.

POLLICE, A.; LOPEZ, A.; LAERA, G.; RUBINO, P.; LONIGRO, A. Tertiary filtered municipal wastewater as alternative water source in agriculture: a field investigation in Southern Italy. Science of the Total Environment, v.324, p.201-210, 2004.

PROCOBRE.- Conects Life - [online] Disponível em: <http://www.procobre.org/pr/aplicacoes_do_cobre/tubulacoes_de_cobre_1.html>. Acesso em 21/04/2010;

RAVEN, P. H., Evert, R. F. & Eichhorn, S. E. *Biologia Vegetal*. 5a edição. Rio de Janeiro – RJ; Ed. Guanabara Koogan S.A., 728p. 2001

RIVERA, R. N. C. Modelagem da dinâmica da água e do potássio na irrigação por gotejamento superficial, Tese de Doutorado, ESALQ-USP, Piracicaba, 2004

ROSS, S.M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: ROSS, S.M. (Ed.) *Toxic Metals in Soil-Plant Systems*, New York: Wiley, p. 63-152. 1994.

SANDRI D., MATSURA E. E., TESTEZLAF R. Teores de nutrientes na alface irrigada com água residuária aplicada por sistemas de irrigação, Jaboticabal-SP *Revista Eng. Agríc.*, v.26, n.1, p.45-57, jan./abr. 2006.

SHENG, P.X., Ting, Y.-P., Chen, J.P. e Hong, L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science* 275(1), 131-141, 2004.

SILVA, N. R.; PANDOVANI, C. R. Utilização de componentes principais em experimentação agrônômica, *R. Energ. Agric.*, Botucatu, vol. 21, n.4, p.98-113, 2006.

SILVA, E. A. Estudo da Remoção dos Íons Cromo (III) e Cobre (II) em Colunas de Leito Fixo pela Alga Marinha *Sargassum* sp. Campinas, SP. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 165 p. 2001.

SINGH, M. Retention of added copper by two soils as affected by organic matter, CaCO₃ and exchangeable ions. *Geoderma*, v.5, p.219-227, 1971.

SOUZA, C. A. Análise em Componentes Principais, Capítulo 3, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2005.

SPIRO, T.G.; "Copper proteins – Metal ions biology", Krieger Pub Co, 1981.

SPOSITO, G; LUND, L. J. CHANG, A. A. Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge. I Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. Soil Science Society of America Journal, Madison, v 46, p. 260-264, 1982.

SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 243p, 1989.

STATISTICA, Software para estudos estatísticos, Statsoft Inc., versão 8.0.

STEHOUWER, R.C.; DICK, W.A.; TRAINA, S.J. Sorption and retention of herbicides in vertically oriented earthworm and artificial burrows. Journal of Environmental Quality, Madison, v.23, n.2, p.286-292, Mar./Apr. 1994.

TAYLOR, WR. Marine algae of the eastern tropical and subtropical coasts of the Americas. USA, The University of Michigan Press, 870p. 1967

TAVARES, T. M.; Carvalho, F. M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. Química Nova, v.15, n.2, p.147-154, 1992.

TORIDE, N.; Leij, F. J.; van Genuchten, M. T.; The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Version 2.1. Research report No. 137. Riverside, United States Salinity Laboratory, Agricultural Research Service, United States, Department of Agriculture, 119p, 1999.

TORIDE, N.; LEIJ, F.J. and van GENUCHTEN, M.Th. Flux-averaged concentrations for transport in soils having non uniform initial solute

distributions. Soil Science Society of American Journal, v.57, p.1406-1409, 1993.

TRUMAN C.C.; LEONARD, R.A. Effects of pesticide, soil and rainfall characteristics on potencial pesticide loss by percolation - a GLEAMS simulation. Transaction of the ASAE, St Joseph, v.34, n.6, p.2461-2468, Nov./Dec. 1991.

TSUBOYAMA, Y.; SIDLE, R.C.; NOGUCHI, S.; HOSODA, I. Flow and solute transport through the soil matrix and macropores of a hillslope segment. Water Resources Research, Washington, v.30, n.4, p.879-890, Apr. 1994

UFRJ/IF, *Cobre*. On line, Disponível em : [//if.ufrj.br/teaching/elem/e02910.html](http://if.ufrj.br/teaching/elem/e02910.html) acessado em 18/04/2008.

UNSCRUBLER, THE; Software para análise mutivariada, CAMO Software, versão 2000.

VALDMAN, E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F.L.P.; LEITE, S.G.F. Continuous Biosorption of Cu and Zn by Immobilized Waste Biomass *Sargassum* sp. Process Biochemistry, 36:869-873, 2001.

van GENUCHTEN, M.Th.; PARKER, J.C. Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. Soil Science Society of American Journal, Madison, v.48, p.703-708, 1984.

van GENUCHTEN, M.T.; Wierenga, P.J. Solute dispersion: coefficients and retardation factors. In: Klute, A. (ed.) Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods. Madison, ASA, SSSA,. p.1025-1031, 1986

VIJAYARAGHAVAN; VELAN, M., , K., JEGAN, J., PALANIVELU, K. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column. Chemosphere. v. 60, n. 3, p. 419–426, 2005.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PRABU, D. Potential of *Sargassum wightii* for copper(II) removal from aqueous solutions: Application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 1, p. 558-564, 2006.

VINK R, Behrendt H. e Salomons W. Development of the heavy metal pollution trends in several European Rivers: an analysis of point and diffuse sources. *Wat. Sci.Tech.*, 39 (12): 215-223. 1999.

VOLESKY, Bohumil. *Biosorption of Heavy Metals*. CRC Press, Boston, USA, November. 408 p. ISBN 0849349176, 1990.

VOLESKY, B., HOLAN, Z. R. *Biosorption of heavy metals*. American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers. p.235-251, 1995.

VOLESKY, B.; YANG, J.; Cadmium biosorption rate in protonated *Sargassum* biomass, *Environmental Science & Technology*, 1998

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, v. 59, n. 2, p. 203-216, 2001.

VOLESKY. B. *et al.* Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. *Water Res.*, Kidlington, v. 37, p. 297-306, 2003.

WEBER, W. J. *Physicochemical Process for Water Quality Control*. New York: Wiley-Intersciences, 1972.

YABE, M.J.S.; OLIVEIRA, E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. *Química Nova*, São Paulo, v.21, p.551-556, 1998.

ZAMBOULIS, D.; PATAROUDI, S.I.; ZOUBOLIS, A.I.; MATIS, K.A. The application of sorptive flotation for the removal of metal soil. *Desalination*, v.162, p.159-168, 2004.