



VERENA MANDORINO KAMINAGAKURA

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE REMOÇÃO DE Cd²⁺ e Hg²⁺
UTILIZANDO ALFACE**

INCONFIDENTES – MG

2014

VERENA MANDORINO KAMINAGAKURA

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE REMOÇÃO DE Cd²⁺ e Hg²⁺
UTILIZANDO A ALFACE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como pré-requisito de conclusão de curso de Graduação Tecnológica em Gestão Ambiental no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais – Câmpus Inconfidentes, para obtenção do título de Tecnólogo em Gestão Ambiental.

Orientador (a): Prof. *DSc.* Alison Geraldo Pacheco

Coorientador (a): Prof. *DSc.* Sindynara Ferreira

INCONFIDENTES – MG

2014

VERENA MANDORINO KAMINAGAKURA

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE REMOÇÃO DE Cd²⁺ e Hg²⁺
UTILIZANDO ALFACE**

Data de aprovação: 30 de maio 2014

**Prof ° DSc. Alison Geraldo Pacheco
(Orientador)**

**Prof ^aDSc. Sindynara Ferreira
(Co-orientadora)**

Prof^a MSc. Luiz Flávio Reis Fernandes

DEDICATÓRIA

*Ao meu exemplo de força e vontade de viver, minha querida e amada
Avó, Alice Antonia Agripina Mandorino, que não pode ver a
concretização desta etapa.*

*A uma parte de meu ser, exemplo de vida, pessoa e amor, minha
amada e idolatrada Mãe, Marcia Helena Mandorino.*

*À alegria que contagiava a minha vida, ao humor e exemplo de Pai,
Julio Akira Kaminagakura.*

*À minha irmã, Belisa Mandorino Kaminagakura, muito amada que
sempre irei proteger.*

AGRADECIMENTOS

A minha família que depositou em mim em forma de amor e carinho, a confiança e força necessária para execução deste trabalho;

Meus pais, meus exemplos de vida e de amor, sempre acreditarem em mim e permitiram a concretização deste sonho;

Aos meus queridos avós (in memoriam), que sempre me abençoaram e iluminaram meus caminhos;

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, ao meu orientador por todo conhecimento. Ao professor Luizinho, apelidado carinhosamente de Chefinho pela ajuda e apoio. A Prof^a Sindyndara a querida Sindy que me acompanhou durante todo o projeto e a todos que fizeram parte da execução deste trabalho;

A UFSCar, em nome da Lucimar Fialho, e a UFMG por permitirem a execução das análises químicas;

Aos meus amigos da faculdade, que ficarão no resto de minha vida e que tornaram esta etapa mais agradável e feliz. Valéria Cristina, a Val Matagal por me acompanhar nos melhores e piores momentos, ao Paulo Henrique, o PH por me fazer rir e sentir querida. Ao irmão que encontrei Jeberson Henrique, querido Pretinho obrigada por tudo e ao Dudinha, Eduardo D'Angelo, um amigo querido. Os dois apelidados por mim com muito carinho e amor;

Ao Fernando Silva, Luís Paulo Salgado, Luiz Felipe Couto (Felipinho), Itap (Lucas Allan), por estarem comigo sempre e por tornaram tudo mais alegre. Adrielle, Gesláine e Carlos César Frimaio pelo carinho e ajuda;

A Hebe, Carol e Paulinha pela hospedagem. A Giovanna, querida Jovis pela atenção, carinho e hospedagens;

A todos da minha querida turma por todo aprendizado e crescimento,

Aos que fizeram parte e me ajudaram a concretizar esta etapa;

E principalmente a Deus e a minha fé que nunca falhou,

RESUMO

A poluição por metais pesados vem se tornando um sério problema ambiental. O uso de biomassas como material adsorvente para a remoção de metais pesados aparece como uma alternativa promissora às tecnologias existentes. Este trabalho teve como objetivo avaliar a bioadsorção dos íons cádmio (Cd^{2+}) e mercúrio (Hg^{2+}) pela folha da alface em meio aquoso. Diagramas de especiação em função do pH foram simulados usando o *software* HYDRA de modo a se conhecer as diferentes espécies formadas por esses metais em meio aquoso. Observou-se que as espécies apresentam-se na forma catiônica (+2) em pH menor que 7,0 para o cádmio e menor que 2,0 para o mercúrio. A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) foi utilizada para identificação dos grupos funcionais presentes no bioadsorvente, que podem estar envolvidos no processo de bioadsorção. Os grupos funcionais C=C, NH, S=O e C-H dos grupos aromáticos apresentam variações em intensidade e número de onda de absorção, o que sugere que estes grupos interagem com os íons metálicos envolvidos na adsorção. Através das análises de ICP-OES obtiveram-se porcentagens de remoção de até 48,60% para o Cd^{2+} e 98,28% para o Hg^{2+} . Observou-se que a alface é um bioadsorvente inédito e eficaz, dentro das condições estudadas, porém estudos adicionais sobre os fenômenos que envolvem o processo de adsorção estudado são necessários para confirmar e otimizar as condições operacionais para execução do método proposto.

Palavras chave: Metais Pesados; Bioadsorção; *Lactuca Sativa*.

ABSTRACT

The heavy metal pollution has become a serious environmental problem. The use of biomass as an adsorbent material for removing heavy metals appears as a promising alternative to existing technologies. This study aimed to evaluate the biosorption of ions Cd^{2+} and Hg^{2+} by leaf lettuce (*Lactuca sativa*) in aqueous medium. Speciation diagrams as a function of pH were simulated using the HYDRA software, so as to meet the various species in aqueous medium under the conditions studied. It was observed that the species present in the cationic form (+2) at pH less than 7.0 to cadmium and less than 2.0 to mercury. The technique of absorption spectroscopy in the infrared (FT-IR) was used to identify functional groups present in bioadsorbent that may be involved in the biosorption process. The functional groups C = C, NH, S = O and CH groups aromatic vary in intensity and absorption wave number, suggesting that these groups interact with the metal ions involved in adsorption. Through ICP-OES analysis were obtained by removing percentages of 48.60% to 98.28% Cd^{2+} and Hg^{2+} . It was observed that lettuce is an unprecedented and effective bioadsorbent, under the conditions studied, but further studies of the phenomena involving the adsorption process studied are needed to confirm and optimize the operating conditions for implementation of the proposed method.

Keyword: Heavy Metals; biosorption; *Lactuca Sativa*.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1. MEIO AMBIENTE – PROBLEMÁTICA AMBIENTAL.....	12
2.2. METAIS PESADOS.....	14
2.2.1. Cádmio	16
2.2.2. Mercúrio	17
2.3. PRINCIPAIS MÉTODOS CONVENCIONAIS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS.....	18
2.4. ADSORÇÃO E ABSORÇÃO	19
2.4.1. Tipo de Adsorção	20
2.5. BIOADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS	20
2.6. BIOMASSA.....	22
2.6.1. Alface.....	23
2.7. PARÂMETROS DOS ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO QUE AFETAM A BIOADSORÇÃO.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. PREPARO DA BIOMASSA	25
3.2. PREPARO DAS SOLUÇÕES CONTENDO METAIS PESADOS	25
3.2.1. Solução de Cádmio.....	25
3.2.2. Solução de Mercúrio.....	25
3.2.3. Avaliação teórica de especiação e ajuste de pH	26
3.3. EXPERIMENTOS DE BIOADSORÇÃO.....	26
3.4. DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS.....	27
3.4.1. Determinação das concentrações dos íons metálicos por Emissão Atômica com plasma acoplado	27
3.4.2. Determinação dos sítios de adsorção por espectroscopia de infravermelho	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	29
4.1.1. Secagem da alface	29
4.2. ENSAIOS DE BIOADSORÇÃO	30
4.2.1. Efeitos do pH.....	30
4.3. ANÁLISES QUALITATIVAS E QUANTITATIVAS.....	33

4.3.1.	Análises em espectroscopia de infravermelho.....	33
4.3.2.	Análises em ICP – OES.....	35
5.	CONCLUSÕES.....	37
6.	REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Amostra da alface durante o processo de secagem.....	29
Figura 2 - Resultados obtidos com a secagem das folhas de alface.	30
Figura 3 - Diagrama de especiação química de cádmio em função do pH utilizando o software MEDUSA acoplado a ferramenta HYDRA.....	31
Figura 4 - Diagrama de especiação química de mercúrio em função do pH utilizando o software MEDUSA acoplado a ferramenta HYDRA.....	31
Figura 5 - Solução contendo cádmio com pH 8 com a formação dos precipitados.	32
Figura 6 - Solução contendo cádmio com pH 9 com a formação dos precipitados.	32
Figura 7 - Espectro de FT-IR do bioadsorvente (alface <i>in natura</i> , KBr, cm^{-1}).....	33
Figura 8 - Espectro de FT-IR do bioadsorvente após bioadsorção de Cd^{2+} (KBr, cm^{-1}).	34
Figura 9 - Espectro de FT-IR do bioadsorvente após bioadsorção de Hg^{2+} (KBr, cm^{-1}).	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Associações entre metais pesados e consequentes patologias provocadas pela exposição ocupacional a diversas espécies de metais pesados.....	15
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos métodos tradicionais de tratamento de efluentes contendo metais pesados.....	19
Tabela 3 - Tipos de biomassas e suas características	22
Tabela 4 - Comparação das bandas de FT-IR para bioadsorvente antes e após a adsorção dos íons metálicos	35
Tabela 5 - Porcentagens de remoção dos íons metálicos Cd^{2+} e Hg^{2+} (KAMINAGAKURA, 2014)...	36

LISTA DE ABREVIACOES

ACPO - Associação de combate aos poluentes.

As – Arsnio.

Bi – Bismuto.

Cd – Cádmio.

CdCl₂ - Cloreto de cádmio.

Cl⁻ - Cloreto.

Co - Cobalto.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente.

CN⁻ - Cianeto.

Cr – Cromo.

Cu – Cobre.

F⁻ - Fluoreto

FT-IR - Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.

HCl – cido Clorídrico.

Hg – Mercúrio.

Hg₂Cl₂ – Cloreto de Mercúrio I.

HgCl₂ – Cloreto de Mercúrio II.

HgCl₃⁻ - Tricloromercurato I.

HgCl₄²⁻ - Tetracloromercurato II.

HgS – Sulfeto de Mercúrio.

H₂S - Sulfeto de hidrogênio.

HS⁻ - Hidrogenossulfeto.

HgSO₄ – Sulfato de Mercúrio.

H₃O⁺ - ions hidrnio.

HYDRA - Hydrochemical Equilibrium Constant Database.

IARC - Agência internacional de pesquisa em câncer.

ICP-OES – Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado.

MEDUSA - Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms.

MMA – Ministério do Meio Ambiente.

Mn - Manganês.

Mo - Molibdênio.

NaCl – Cloreto de Sódio.

NH₃ - Amônia.

Ni - Níquel.

OH⁻ - Hidroxila.

Pb - Chumbo.

pH – Potencial hidrogeniônico.

PO₄³⁻ - Fosfato.

RPM - Rotações por minuto.

Sb – Antimônio.

SCN⁻ - Tiocianato.

Se - Selênio.

S₂O₃²⁻ - Tiosulfato.

Zn – Zinco.

1. INTRODUÇÃO

O Desenvolvimento industrial vem sendo potencializado em função do crescimento da população. O aumento da produção industrial traz como consequência a elevação da produção de resíduos e efluentes gerados por indústrias. Esses efluentes possuem características inerentes à produção, à composição das matérias-primas e as águas de abastecimento. A contaminação da biosfera e principalmente das águas e dos solos por estes efluentes é acarretada pela negligência das indústrias no tratamento e despejo de seus rejeitos (MELO, 2009).

Barata (1995) analisando os fatos que impulsionaram a inserção da variável ambiental na gestão das empresas verificou que os cuidados com o meio ambiente eram considerados onerosos e por isso não se dava a devida importância ao impacto ambiental causado pelas atividades industriais. As exigências com relação à legislação ambiental eram cumpridas para se evitar gastos com multas.

A imagem de uma empresa está atrelada também as ocorrências de acidentes ambientais. Empreendimentos com um expressivo potencial poluidor começaram a adotar medidas que controlassem os potenciais riscos de degradação ambiental para evitar que a imagem fosse abalada. A preservação da imagem dos empreendimentos é imprescindível, uma vez que os negócios são dependentes dela.

A defesa do Meio Ambiente é estabelecida através da Constituição Brasileira, responsabilizando todos os níveis de governo e cabendo ao empreendimento dispor soluções para os problemas ambientais causados por seus rejeitos. Assim para reduzir a degradação ambiental todos devem atuar ativamente, a fim de garantir a manutenção da fauna e flora (BARROS, 2001).

Atualmente, a contaminação por metais pesados, é um dos maiores problemas ambientais e industriais, pois esse contaminante é altamente tóxico e cabe as indústrias promover um tratamento adequado de seus efluentes (SABIA *et. al.*, 2013).

Em corpos d'água a toxicidade de um metal pesado varia em função das espécies presentes no meio que são determinadas, sobretudo pelo pH (potencial hidrogênionico) do meio. A biodisponibilidade de determinada espécie metálica é diretamente associada à especiação do elemento químico, ou seja, da forma química desse elemento, além de sua concentração.

Segundo Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011, o lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderá ser feito, direta ou indiretamente, desde que atenda às condições dispostas nesta Resolução, para as respectivas classes de corpos de água.

Defronte a problemática ambiental crescente, existe a necessidade de métodos econômicos e eficientes para a remoção dos metais. O desenvolvimento de novas tecnologias envolvendo a remoção de metais tóxicos dos efluentes chama a atenção para a bioadsorção como uma das alternativas para quantificar as espécies a serem adsorvidas e mitigar os impactos destas substâncias (SILVA, 2010).

Vários são processos convencionais para o tratamento de efluentes contaminados com metais pesados, como a precipitação química, a evaporação, a troca iônica, as tecnologias com membranas e os processos baseados em sorção. De todos os processos a precipitação química é a mais utilizada, porém gera uma grande quantidade de resíduo contendo uma concentração de contaminantes que pode ser maior que o efluente tratado (SILVA, 2010).

Esses processos convencionais são onerosos e costumam não tratar metais presentes em concentrações baixas e ainda sim prejudiciais. A partir disso, há necessidade de novos processos que possam ser utilizados como tratamentos alternativos e que removam os metais a níveis aceitáveis e que sejam economicamente acessíveis. A bioadsorção tem se apresentado como alternativa viável a esta condição (SANTANA, 2012).

O processo de adsorção consiste na remoção de espécies, presentes em um fluído, através da superfície de um material, denominado adsorvente. Várias são as biomassas capazes de servir como material alternativo para remoção, porém o uso das mesmas requer investigações para reversão do processo de adsorção que remove o contaminante da biomassa, pois desta forma, é possível reintegrar a biomassa ao processo, podendo ser utilizada diversas vezes, evitando desperdícios com trocas de biomassa (SEOLATTO, 2008).

Para que a biomassa seja considerada como um bioadsorvente atrativo, do ponto de vista técnico e econômico na remoção de íons metálicos, esta deve possuir algumas características, como (SANTANA, 2012):

- Eficiência e rapidez na remoção (bioadsorção) e liberação (dessorção) de metais;
- Produção acessível e de baixo custo com possibilidade de reutilização;
- Propriedades mecânicas adequadas (boa resistência mecânica combinada à baixa resistência à transferência de massa para as espécies em solução);
- Eficiente, rápida e econômica separação do bioadsorvente da solução.

Muitos resíduos orgânicos como a casca do coco, casca da banana e serragem vem sendo utilizados como bioadsorventes e tem despertado a atenção do setor industrial para o desenvolvimento de tecnologias limpas. O uso de biomateriais como adsorventes surge como uma alternativa promissora e de grande interesse para o tratamento de efluentes industriais contendo metais.

Assim, este trabalho tem por objetivo estudar a remoção de cádmio e mercúrio contidos em solução aquosa, utilizando a alface como material alternativo para adsorção.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. MEIO AMBIENTE – PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

A preocupação com o meio ambiente de modo significativo, apesar de recente vem tomando novas dimensões na sociedade mundial. A preservação dos recursos hídricos é de suma importância. Dentre os contaminantes, os metais pesados apresentam-se com elevada toxicidade e são persistentes no ambiente aquático.

A forma como a população cresce e se desenvolve sempre chamou a atenção de especialistas da área ambiental. Para suprir as demandas da população, recursos naturais são necessários. Entretanto, o uso indiscriminado destes recursos pode acarretar comprometimento na disponibilização dos mesmos.

As atividades industriais tem como consequência a produção de resíduos sólidos e líquidos. Esses resíduos geram problemas ambientais globais, pois as atividades antropogênicas estão gerando quantidades excessivas de resíduos, de tal forma que a biosfera apresenta limitação quanto à depuração de tais resíduos. Assim, a capacidade de regeneração da biota tende a não suportar a quantidade de resíduos gerados em atividades humanas, provocando o acúmulo desses resíduos e a degradação ambiental em velocidade superior à de regeneração natural (PINO, 2005).

Uma série de regulamentações jurídicas surge no Brasil no ano de 1981 tratando das relações entre a indústria e o meio ambiente. A Lei nº 6.938/81 sobre a Política Nacional do Meio Ambiente definiu estratégias de ação relativas às questões ambientais, bem como as estruturas organizacionais responsáveis pelo tratamento dessas questões (MMA, 2000).

O lançamento de efluentes contendo metais pesados traz como consequência a poluição ambiental e provoca efeitos nocivos expressivos aos ecossistemas ao alterar os padrões físico-químicos da água e conseqüentemente sua qualidade. Em decorrência da depreciação dos corpos d'água pode-se observar alterações nas características da flora e fauna. Devido a conscientização e preocupação da população com o meio ambiente, a questão ambiental se torna mais evidente.

A necessidade de utilização de técnicas de despoluição mais sensíveis, ou seja, que sejam eficazes também para menores concentrações, tem surgido simultaneamente à crescente conscientização da sociedade. Os métodos convencionais, em alguns casos são inadequados devidos aos custos e aos aspectos técnicos.

Os organismos aquáticos podem e tendem a acumular metais pesados em seus tecidos, mesmo quando a água possui níveis aceitáveis dessas espécies, ou seja, níveis abaixo da concentração máxima tolerada pela legislação representam riscos de contaminação dos organismos e conseqüentemente acumulação na cadeia trófica (PORFÍRIO, 2006).

O crescimento de um organismo pode ser inibido pela concentração de um metal presente no corpo d'água, o que pode acarretar o comprometimento de toda a cadeia trófica, levando-se em conta a bioacumulação e os efeitos crônicos que o metal pode causar (MARANHO, 2006).

A política ambiental tem buscado estabelecer padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, o que resulta na necessidade de estabelecimento de novos processos e/ou ajustes nos métodos existentes nas indústrias para que haja uma menor geração de resíduos e/ou a remoção mais eficiente dos elementos nos efluentes industriais.

Esses efluentes devem ser tratados para atingirem níveis aceitáveis, nas próprias estações de tratamento de efluentes das empresas antes de serem lançados na rede pública ou nos corpos d'água receptores.

No Brasil, segundo a Resolução CONAMA nº 430/11, o lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderá ser feito, direta ou indiretamente, desde que atenda às condições dispostas na citada Resolução para as respectivas classes de corpos de água. O efluente só poderá ser lançado se obedecer aos limites de concentração máximos para cada espécie, sendo que para o cádmio total estabeleceu-se o limite máximo de 0,2 mg.L-1 e para mercúrio total estabeleceu-se o limite máximo de 0,01 mg.L-1. Entretanto, no estado de Minas Gerais, a Deliberação Normativa conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio

de 2008, que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, estabelece diferentes limites para os metais estudados, determinando o limite máximo de a 0,1 mg. L - 1 para o cádmio total e 0,01 mg.L-1 para o mercúrio total.

2.2. METAIS PESADOS

Alguns metais são importantes para a sociedade desde a antiguidade como o zinco, chumbo e cobre, em função de suas diversas aplicações desde a fabricação de ferramentas e ligas metálicas até a fabricação de microchips e sondas espaciais nos tempos atuais.

O problema com a poluição ambiental e a deterioração da biosfera através do acúmulo de metais pesados é intensificado pelo aumento das atividades industriais e, como consequência, discussões relativas à poluição do meio ambiente e a deterioração dos ecossistemas tem-se intensificado.

Entre as várias definições de metal pesado, cita-se aquela que os define como sendo elementos químicos que apresentam densidade igual ou superior a 5 g/cm³ e apresentam massa atômica na faixa de 63,5 a 200,6 g/mol. Na crosta terrestre os metais pesados correspondem a aproximadamente 0,1% da massa total (LIMA e MERÇON, 2011).

Os metais compreendem um grupo de elementos que pode ser dividido em metais essenciais e metais não essenciais (MILIARUM, 2013):

- **Essenciais:** Chamados também de oligoelementos ou micronutrientes, são necessários em pequena quantidade para organismos vivos e neste grupo se encontram As (arsênio), Co (cobalto), Cr (cromo), Cu (cobre), Mo (molibdênio), Mn (manganês), Ni (níquel), Se (selênio) e Zn (zinco).

- **Não essenciais:** Chamados de metais tóxicos ou xenobióticos, não possuem uma determinada função biológica e podem trazer severas consequências como doenças nos seres vivos. Possuem a propriedade de bioacumulação, e compreendem principalmente o Cd (cádmio), Hg (mercúrio), Pb (chumbo), Sb (antimônio), Bi (bismuto).

Elementos metálicos podem ser encontrados em várias formas, cargas ou complexos (CAZIÑARES, 2000). Estes complexos são espécies químicas estáveis, portanto, uma vez colocados no meio ambiente podem se distribuir no meio e serem absorvidos pelos seres vivos (VULLO, 2003).

A contaminação do meio ambiente por metais pesados é provocada, em sua maior parte, pelas atividades antropogênicas, dentre as quais destacam-se as atividades industriais, agrícolas e o descarte de resíduos (VEGLIO *et. al.*, 1997).

As principais fontes antrópicas que despejam efluentes com metais pesados em corpos d'água são a queima de carvão para geração de energia, a fundição de metais não-ferrosos, a fabricação de ferro e aço, o descarte do lodo de esgoto, as práticas agrícolas e a mineração. A literatura científica aponta que muitas doenças estão relacionadas à exposição ocupacional de metais pesados (BRASIL, 1999). A Tabela 1 mostra diferentes associações entre metais pesados e consequentes patologias provocadas pela exposição ocupacional a diversas espécies de metais pesados.

Tabela 1- Associações entre metais pesados e consequentes patologias provocadas pela exposição ocupacional a diversas espécies de metais pesados

Metal	Aplicações	Doenças Associadas
Cádmio	Revestimento em galvanoplastia Utilizado em tintas Tratamento de borracha Baterias Fungicidas Ligas metálicas	Transtornos do nervo olfatório Bronquite e pneumonite Fibrose pulmonar crônica Enfisema intersticial
Cobre	Componentes eletrônicos Agricultura Ligas metálicas Pintura Materiais e equipamentos que necessitem de resistência à corrosão	Hematúria Hemorragia gastrointestinal Hemólise intravascular Metahemoglobinemia
Níquel	Ligas ferrosas e não-ferrosas Construção civil Ligas de cobre-níquel Galvanoplastia Ligas elétricas e magnéticas	Carcinogênicos Alergias Náuseas, vômitos, dores de cabeça e diarreia
Chumbo	Aditivo em ligas de cobre Baterias de chumbo Pigmentos em tintas Fabricação de vidros de altos índices de refração Projéteis de arma de fogo	Anemias Hipotireoidismo Encefalopatia tóxica aguda e crônica Hipertensão arterial Insuficiência renal Infertilidade masculina

Zinco	Galvanoplastia Metalurgia Ligas metálicas Tintas e cerâmicas Herbicidas	Retardo do crescimento Problemas na maturação sexual Anorexia Perda de peso e do apetite Queda de cabelo
-------	---	--

Fonte: (SANTANA, 2012).

2.2.1. Cádmio

De origem natural, o cádmio é geralmente encontrado em minérios de zinco, cobre e chumbo. O metal cádmio é utilizado principalmente como anticorrosivo em aço galvanizado, constitui base de pigmentos para plásticos, é utilizado na manufatura de pilhas e baterias recarregáveis sendo encontrado frequentemente na forma bivalente, ou seja, Cd^{2+} . Esse metal é considerado um elemento não essencial e pode apresentar grande toxicidade ao organismo. A via oral é uma das principais formas de ingestão desse elemento (CETESB, 2012).

O cádmio pode ser encontrado em 3 fontes, a natural, antrópica e “inadvertida”. A atividade vulcânica, a erosão de rochas sedimentares e fosfáticas são as fontes naturais de cádmio. As fontes antropogênicas incluem as atividades industriais e qualquer processo produtivo que utiliza cádmio. Em situações nas quais o cádmio é constituinte natural do material processado ou consumido, a fonte utilizada é considerada inadvertida. Assim, o uso de metais não-ferrosos, ligas de zinco, chumbo e cobre, emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis (carvão, óleo, gás, turfa e madeira), cimento e fertilizantes fosfatados surgem como atividade inadvertida para emissão (CETESB, 2012).

O óxido de cádmio é a principal forma de ocorrência na atmosfera, porém os sais de cádmio podem ser liberados em processos de incineração. O cádmio e os compostos formados por este elemento podem ser encontrados na atmosfera como material particulado em suspensão (ALKMIM FILHO, 2011).

Alguns complexos e sais de cádmio são amplamente solúveis em água. As tubulações galvanizadas, soldas e acessórios metálicos podem contaminar a água potável com cádmio devido à presença do metal como impureza nesses materiais. Caso o cádmio seja adsorvido pela argila ou qualquer material orgânico ele poderá ser incorporado na cadeia alimentar.

A principal fonte de exposição ao cádmio é a alimentação. Geralmente, alimentos de origem animal contém pouco cádmio – menos de 0,01 µg/g de peso úmido, porém órgãos internos, especialmente fígado e rins, podem conter concentrações mais elevadas desta espécie. Geralmente, os produtos vegetais contém mais cádmio que os produtos de origem animal. A exposição ao cádmio aumenta se houver o hábito de fumar, pois as folhas de tabaco acumulam naturalmente altas quantidades do metal. Estima-se que fumantes estão expostos a 1,7 µg de cádmio por cigarro e cerca de 10% é inalado quando se fuma (CESTEB, 2012).

O cádmio e compostos formados por este elemento foram classificados pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) como cancerígenos para o ser humano, com base em evidência de tumores pulmonares em trabalhadores e animais expostos por via inalatória.

2.2.2. Mercúrio

O mercúrio pode ser naturalmente encontrado na crosta terrestre. Este elemento pode assumir diversas formas químicas como mercúrio metálico ou elementar (Hg), sais mercúricos (HgCl₂, HgS), mercurosos (Hg₂Cl₂), na forma de mercuro-complexos inorgânicos ou orgânicos, como metilmercúrio e etilmercúrio (MMA, 2013a).

De aspecto prateado e brilhante, o mercúrio metálico (Hg) é encontrado em estado líquido na temperatura ambiente, e ao ser aquecido volatiliza-se formando vapores de mercúrio. A principal fonte de contaminação são as emissões atmosféricas, seguida da contaminação da água e do solo, que ocorre quando há disposição inadequada de efluentes e resíduos (MMA, 2013a).

Este vapor pode retornar à superfície terrestre com as águas das chuvas, e a partir disso, o vapor de mercúrio pode ser convertido a metilmercúrio por microorganismos presentes na água.

Os efeitos do mercúrio são adversos e importantes sobre a saúde humana e o meio ambiente. Exposição a níveis elevados de mercúrio pode afetar o cérebro, o coração, os rins e pulmões e o sistema imunológico dos seres humanos.

A toxicidade do mercúrio depende de sua forma química, concentração e via de exposição (PNUMA, 2013). Diversas são as fontes de exposição dos seres humanos ao mercúrio, incluindo o consumo de pescado, a exposição ocupacional, o uso de amálgamas dentais, o uso de bijuterias e de cosméticos.

Ao longo dos anos, a redução da produção e do consumo de mercúrio é evidente. A *Global Mercury Assessment* produziu um relatório em 2002 indicando que o consumo mundial de mercúrio foi estimado em 1.800 toneladas, correspondendo a menos da metade do consumo observado na década de 80, quando variava entre 5.500 e 7.100 toneladas. Atualmente, o mercúrio comercializado provém tanto da extração primária quanto da reciclagem de resíduos de processos produtivos (MMA, 2013b).

2.3. PRINCIPAIS MÉTODOS CONVENCIONAIS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

Um das mais importantes atividades desenvolvidas pelos empreendimentos no setor industrial é o tratamento de seus efluentes, principalmente aqueles contaminados com metais pesados, uma vez que estes elementos demandam métodos específicos para serem removidos. Para ser escolhido o método deve apresentar baixo custo de implantação e utilização, pois comumente é necessário tratar grandes volumes de efluentes.

Existem diversos métodos convencionais utilizados para o tratamento de efluentes contendo metais pesados. Dentre eles estão a precipitação química, a coagulação, a adsorção com carvão ativado e troca iônica. Porém, esses processos tem sua aplicação restringida por aspectos econômicos e técnicos (PINO, 2005). Cada método possui características específicas como explicadas a seguir:

- **Precipitação:** Este método de remoção de metais é o mais utilizado e baseia-se na alteração no pH. Assim, as espécies metálicas presentes na solução podem sofrer precipitação na forma de complexos ou hidróxidos. Este processo tem como desvantagem a produção de um resíduo com a presença dos metais pesados em concentrações elevadas (MASTERTON *et al.*, 1985).
- **Troca iônica:** Utilizam-se resinas sintéticas para retirar os metais presentes no meio. Para aumentar a vida útil das resinas é necessária uma reação química reversa que remove os íons metálicos e assim reutilizá-las no processo de remoção de metais (MASTERTON *et al.*, 1985).
- **Tratamento eletroquímico:** A passagem de uma corrente elétrica no meio aquoso provoca reações de oxi-redução nas diversas espécies presentes no meio sob estudo. As reações químicas de oxidação e redução, provocadas pela corrente elétrica, podem

conduzir a formação de um precipitado que contém contaminantes. Este precipitado pode ser removido posteriormente por eletroflotação (FORMENTINI, 2012).

Na Tabela 2 apresentam-se algumas vantagens e desvantagens dos processos tradicionais para a remoção de metais pesados segundo Santana (2012).

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos métodos tradicionais de tratamento de efluentes contendo metais pesados

Método	Características principais	Vantagem	Desvantagem
Precipitação química e filtração.	Concentrações altas Separação difícil Pouco efetiva	Simples Baixo custo	Não aplicável a baixas concentrações
Oxidação e redução biológica.	Quando sistemas biológicos são utilizados	Mineralização	Dependente do clima Taxas de conversão são lentas
Oxidação e redução Química	Aplicável em altas concentrações	Mineralização Possibilita a recuperação dos metais	Produção de resíduos Custo elevado
Osmose reversa	Altas pressões Baixas concentrações	Efluente puro (para reciclagem)	Custo elevado Difícil manutenção
Troca iônica	Baixas concentrações	Efetivo Possível recuperação do metal	Resinas de custo elevado
Adsorção	Ampla faixa de concentrações	Uso de sorventes convencionais (carvão)	Não efetivo para alguns metais
Evaporação	Altas concentrações	Obtenção do efluente puro	Requer fonte de energia Custo elevado Produce lamas

Fonte: Adaptado (SANTANA, 2012).

2.4. ADSORÇÃO E ABSORÇÃO

O processo de absorção é caracterizado pelo o acúmulo de uma substância absorvida, chamada de adsorbato em todo o volume do adsorvente. A adsorção caracteriza-se pelo fato do fenômeno físico-químico ocorrer apenas na superfície do adsorvente, neste

processo a remoção de uma molécula ocorre através da superfície de um material (PINO, 2005).

As moléculas a serem removidas acumulam-se na superfície de determinado material, chamado de adsorvente. Para ocorrer o processo de sorção é necessário envolver uma fase sólida, o adsorvente e a fase líquida o solvente (PINO, 2005).

2.4.1. Tipos de adsorção

A adsorção pode ser química ou física. A quimiossorção é a adsorção química e fisiossorção a adsorção física. A diferenciação dos tipos de adsorção é baseada no estabelecimento de interações intermoleculares ou ligações interatômicas (SOARES, 1996).

Em processos de fisiossorção as interações estabelecidas correspondem a interações de Van der Waals (interações fracas) o que torna este processo reversível.

Em processos de quimiossorção as interações entre adsorvente e adsorvato são mais fortes e correspondem formação de ligações químicas. As ligações químicas que se formam durante o processo de adsorção aumentam a seletividade com relação a natureza das substâncias envolvidas.

2.5. BIOADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

De acordo com a literatura científica, a utilização de biomassa para a remoção de íons metálicos presentes em solução aquosa é caracterizada como um processo de bioadsorção (PINO, 2005).

As interações físico-químicas entre os íons e as moléculas presentes na superfície do bioadsorvente são responsáveis pela remoção dos íons do meio aquoso. Grupos funcionais como ácidos carboxílicos, ácidos sulfônicos, hidroxilas e fosfatos podem ser responsáveis pela adsorção e contribuem de forma significativa para a bioadsorção dos metais (MOREIRA, 2010).

A utilização de biomassa objetivando a remoção de metais pesados presentes em meio aquoso começou a ser estudada na década de 80. As primeiras pesquisas indicaram que uma variedade de materiais biológicos poderiam ser utilizados para a remoção de metais pesados, mesmo quando estes eram encontrados em baixas concentrações (MOREIRA, 2010).

O processo de bioadsorção ocorre em três diferentes etapas segundo Fernandes, 2009.

- **Adsorção:** consiste na remoção do metal pesado presente na solução utilizando um adsorvente.
- **Separação sólido-líquido:** Após a adsorção, é necessário retirar o sistema adsorvente-adsorvato da solução, para isso, a solução é filtrada separando-se o adsorvente da solução.
- **Possível regeneração da biomassa:** O processo de dessorção (a reação inversa da adsorção) consiste em separar a biomassa do adsorvato. (BENVINDO DA LUZ, *et al.*, 2002).

A adsorção possui como vantagem o elevado desempenho apresentado na remoção de diferentes espécies metálicas, além do baixo custo do material, uma vez que a biomassa utilizada pode ser um subproduto de um processo industrial (BENVINDO DA LUZ *et al.*, 2002).

Diversos fatores afetam o processo de adsorção de metais pesados como pH, força iônica, concentração da biomassa, concentração do contaminante, temperatura, tamanho de partícula, presença de outros íons na solução, tempo de agitação, frequência de rotação, entre outros (MAGDALENA, 2010).

A remoção de metais pesados pode ser eficiente e de baixo custo utilizando diferentes tipos de biomassa como algas, fungos, bactérias e muitas plantas aquáticas como as macrófitas.

Limons (2008) estudou a utilização da macrófita *Salvinia sp* na remoção de matéria orgânica, nutrientes e metais pesados dos efluentes de indústrias de processamento de mandioca. A espécie mostrou-se extremamente eficiente, conseguindo adsorver 100% de íons Cd^{2+} presentes no efluente industrial que continha uma concentração de metais pesados.

Para potencializar ação do bioadsorvente alguns tratamentos ou modificações podem ser aplicados visando aumentar a resistência, seletividade, afinidade e aumentar assim sua eficiência de remoção dos íons metálicos.

2.6. BIOMASSA

Pode ser considerada como biomassa toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana (MMA, 2013). A biomassa pode ser caracterizada como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Tipos de biomassas e suas características

Tipos de Biomassa	Características
Biomassa Natural	Produzida naturalmente sem ação humana.
Biomassa Produzida	Cultivada para tornar-se matéria-prima ou material a ser incluído no processo de transformação.
Biomassa Residual	Gerada como subproduto das atividades antrópicas, as industriais alimentícias e agrícolas.

As biomassas residuais possuem como características a eficiência de remover metais e o baixo custo. Conseqüentemente as tecnologias que utilizam esses materiais apresentam-se como alternativas viáveis quando comparadas aos métodos convencionais de remoção de metais (BASSO *et al.*, 2013).

A escolha da biomassa adequada para utilização no processo é um dos grandes desafios da bioadsorção. Assim, deve buscar materiais prontamente acessíveis e com baixo custo que apresentem elevada capacidade de adsorção e seletividade com os metais pesados. Muitos são os bioadsorventes que apresentam capacidade de remoção de metais, porém aqueles que não apresentam estas características descritas não são adequados à utilização em processos de bioadsorção (SANTANA, 2012).

2.6.1. Alface

A alface (*Lactuca sativa L.*) é uma olerícula, originária do leste do Mediterrâneo e utilizada na alimentação desde 500 a.C. Existem evidências de que sua domesticação se deu a partir da espécie selvagem *Lactuca serriola* (JAGGUER *et al.*, 1941) e que com as expedições de Cristóvão Colombo para o Novo Mundo, a alface, possivelmente foi introduzida na América em 1494 (RYDER, 2002). No Brasil, sua introdução foi feita pelos portugueses em 1650 tornando-se a principal folhosa consumida.

A espécie é cultivada em todo o mundo para o consumo na alimentação. A alface se apresenta em vários tipos de folhas, cores, formas, tamanhos e texturas. A folha contém vitaminas A e C, niacina, minerais como cálcio, fósforo e ferro e sua ingestão auxilia no funcionamento dos órgãos da visão e em infecções, em processos de cicatrização, além de evitar a fragilidade dos ossos e má-formação dos dentes. Apresenta propriedades calmantes e é amplamente usada no combate a insônia.

Para uma biomassa ser empregada como bioadsorvente deve ter as seguintes características: possuir capacidade de adsorver íons metálicos dissolvidos; apresentar seletividade frente a diferentes espécies metálicas; ser passível de regeneração e ter baixo custo. Muitos materiais de origem biológica já foram estudados como os microrganismos (bactérias, microalgas e fungos), os vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas) e partes ou tecidos específicos de vegetais que são subprodutos agrícolas ou industriais (cascas, bagaço, sementes).

A alface foi escolhida para ser estudada e empregada nos ensaios por ser de fácil manuseio, ter baixo custo e facilmente encontrada.

2.7. PARÂMETROS DOS ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO QUE AFETAM A BIOADSORÇÃO

Vários parâmetros devem ser considerados para os sistemas de bioadsorção, mas um dos aspectos mais importante é a influencia do pH do meio. Este fator determina a extensão da protonação dos grupos funcionais presentes na superfície do bioadsorvente, bem como a forma em que as espécies químicas se encontrarão no meio. O conhecimento da forma de apresentação e de distribuição das espécies metálicas em solução contribui para o entendimento dos mecanismos de adsorção (VIEIRA, 2007).

Os metais em solução podem apresentar diferentes formas, sobretudo em função da concentração de íons hidrônio (H_3O^+) e íons hidroxila (OH^-). Outras substâncias, chamadas ligantes, são capazes de interagir com os íons metálicos formando complexos. Dentre os ligantes mais importantes presentes em águas naturais e efluentes industriais podemos citar o Cl^- (cloreto), HS^- (hidrogenossulfeto), H_2S (sulfeto de hidrogênio) e OH^- (hidroxila), NH_3 (amônia), F^- (fluoreto), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (tiosulfato), CN^- (cianeto), SCN^- (tiocianato), e PO_4^{3-} (fosfato) e além dos ligantes orgânicos que podem se complexar com metais (PINO, 2005).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. PREPARO DA BIOMASSA

O bioadsorvente da alface foi cultivado no IFSULDEMINAS – Câmpus Inconfidentes. Após ser coletada, a olerícula foi lavada e recebeu tratamento térmico em estufa ventilada a 70°C por 24 h, até peso constante. Durante este processo foram retiradas amostras a cada 2 horas para determinação do tempo ideal de secagem. Com a biomassa seca, o material foi triturado com pistilo e submetido à análise granulométrica em peneiras para separação de diversas faixas de diâmetro.

3.2. PREPARO DAS SOLUÇÕES CONTENDO METAIS PESADOS

Foram preparadas soluções aquosas dos metais considerados neste estudo pois os efluentes industriais também utilizam a água como solvente.

3.2.1. Solução de Cádmio

A solução contendo cádmio foi preparada utilizando cloreto de cádmio (CdCl_2) e água destilada em concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para os ensaios de bioadsorção foram retiradas alíquotas de 100 ml desta solução.

3.2.2. Solução de Mercúrio

Preparou-se uma solução saturada em água destilada de sulfato de mercúrio, utilizando 100 mg de HgSO_4 para 1 litro de água. Em função da baixa solubilidade o sulfato de mercúrio que não se dissolveu foi filtrado.

3.2.3. Avaliação teórica de especiação e ajuste de pH

Para buscar condições nas quais as espécies metálicas seriam encontradas na forma bivalente (Hg^{+2} e Cd^{+2}), foi realizada a avaliação teórica da influência do pH na distribuição das espécies formadas por cádmio e mercúrio. A alteração dos valores de pH pode conduzir a formação de espécies diferentes de Hg^{+2} e Cd^{+2} (complexos, sais, íons, entre outros).

Para buscar condições nas quais os íons metálicos estão disponíveis à adsorção na forma Hg^{+2} e Cd^{+2} , utilizou-se o programa MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) acoplado a ferramenta HYDRA (Hydrochemical Equilibrium Constant Database). Este software utiliza o modelo de Debye e Hückel para o cálculo do coeficiente de atividade em solução e respectiva distribuição das diferentes espécies em função do pH, ressaltando-se que este diagrama de especiação foi feito levando-se em conta somente as propriedades da solução aquosa (concentração, pH e força iônica), desprezando-se os efeitos da presença do bioadsorvente.

De acordo com o artigo 16 da resolução CONAMA nº 430 de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, os efluentes de qualquer fonte somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor se obedecerem a determinado conjunto de condições e padrões (previstos nesta resolução), sendo umas das condições de lançamento de efluentes a faixa de pH entre 5 e 9. Esta resolução é utilizada apenas nos casos que não há uma legislação estadual específica.

Para os experimentos de bioadsorção de Cd^{2+} definiu-se 5 valores de pH (2, 4, 6, 8 e 9) e para os experimentos de bioadsorção de Hg^{2+} foram escolhidos 6 valores de pH (1, 2, 4, 6, 8 e 9). Os valores foram determinados levando em conta a avaliação teórica de especiação e a resolução CONAMA nº 430 de 2011.

3.3. EXPERIMENTOS DE BIOADSORÇÃO

Inicialmente a biomassa foi colocada em um erlenmeyer com 125 ml de água durante uma hora buscando-se a saturação da biomassa com água (Oliveira *et al.*, 2005). Este procedimento impede que, durante o contato do bioadsorvente com as soluções de Cd^{2+} e Hg^{2+} , haja absorção de água e alteração da concentração das soluções de Cd^{2+} e Hg^{2+} sob estudo.

Após este procedimento, foram retirados amostras de 100 ml da solução padrão com concentração inicial de 100 mg.L^{-1} . As amostras tiveram seu pH ajustado, de acordo com os valores escolhidos para cada espécie sob estudo, com HCl ou NaOH.

Para os experimentos de bioadsorção 0,5 g de biomassa foram adicionados a 100 mL das soluções contendo as espécies metálicas e com o pH ajustado, em frascos erlenmeyers, mantidos sob agitação na mesa agitadora tipo *shaker* por duas horas a 175 RPM (rotações por minuto) e temperatura ambiente, segundo a metodologia citada em literatura (PINO E TOREM, 2011).

Em seguida submeteu-se a mistura a uma filtração que resultou em uma fase aquosa e um resíduo sólido. A solução resultante foi submetida à análise para quantificação do percentual de metal presente.

O material sólido foi seco em estufa ventilada por 24 horas para análise por espectroscopia de infravermelho para identificação dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção.

3.4. DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

3.4.1. Determinação das concentrações dos íons metálicos por emissão atômica com plasma acoplado

Para quantificação dos metais foi utilizada a técnica de emissão atômica com plasma acoplado (ICP-OES) em espectrofotômetro Thermo Scientific, modelo ICAP 6000 Series. A obtenção da concentração das espécies metálicas (Hg^{2+} e Cd^{2+}) nas amostras obtidas durante os experimentos foi realizada através de ICP-OES que é uma técnica analítica multielementar e possui elevada sensibilidade para espécies metálicas. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Química da Universidade Federal de São Carlos utilizando-se uma lâmpada específica para cada metal em estudo. Inicialmente construiu-se a curva de calibração para os metais Hg^{2+} e Cd^{2+} . A partir da curva de calibração obteve-se a concentração da solução sob estudo por interpolação gráfica.

3.4.2. Determinação dos sítios de adsorção por espectroscopia de infravermelho

A identificação dos grupos funcionais responsáveis pela bioadsorção foi realizada por análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). Estas análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. A variação das frequências de vibrações nas amostras submetidas à bioadsorção e não submetidas indicou os possíveis grupos funcionais responsáveis pela bioadsorção. Essa identificação dos grupos funcionais é possível, visto que ligações químicas possuem frequências de vibrações específicas, que por sua vez dependem da geometria molecular e das massas dos átomos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

O pó obtido da folha da alface apresentou granulometria de 0,105 a 0,074 mm, ficando retido na peneira de mesh 200.

4.1.1. Secagem da alface

A alface foi submetida ao teste de secagem. A figura 1 mostra foto ilustrativa do material utilizado como bioadsorvente e submetido ao teste de secagem.

A Figura 2 apresenta os resultados da avaliação do teor de umidade do bioadsorvente estudado (indicado pela variável massa/gramas e tempo/horas). Na primeira medição houve uma grande variação de peso (aproximadamente 30%). A análise do ensaio indica que a alface possui aproximadamente 73,82% de água.



Figura 1 - Amostra da alface durante o processo de secagem.

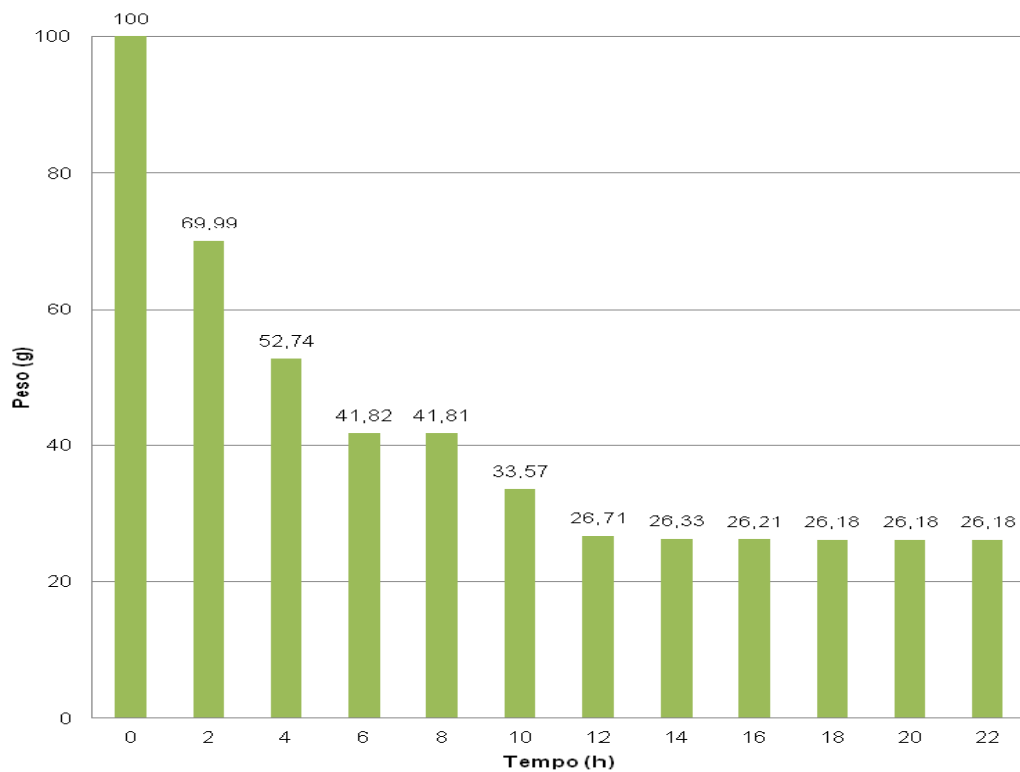


Figura 2 - Resultados obtidos com a secagem das folhas de alface (KAMINAGAKURA, 2014).

4.2. ENSAIOS DE BIOADSORÇÃO

4.2.1. Efeitos do pH

Relatos em literatura científica mostram que o pH é uma das variáveis mais importantes no processo de remoção de metais pesados por biomassa, visto que a especiação do metal na solução é dependente do pH.

Como a disponibilidade do metal para a bioadsorção é variável de acordo com o pH foi realizada avaliação teórica da especiação do cádmio (Figura 3) e do mercúrio (Figura 4).

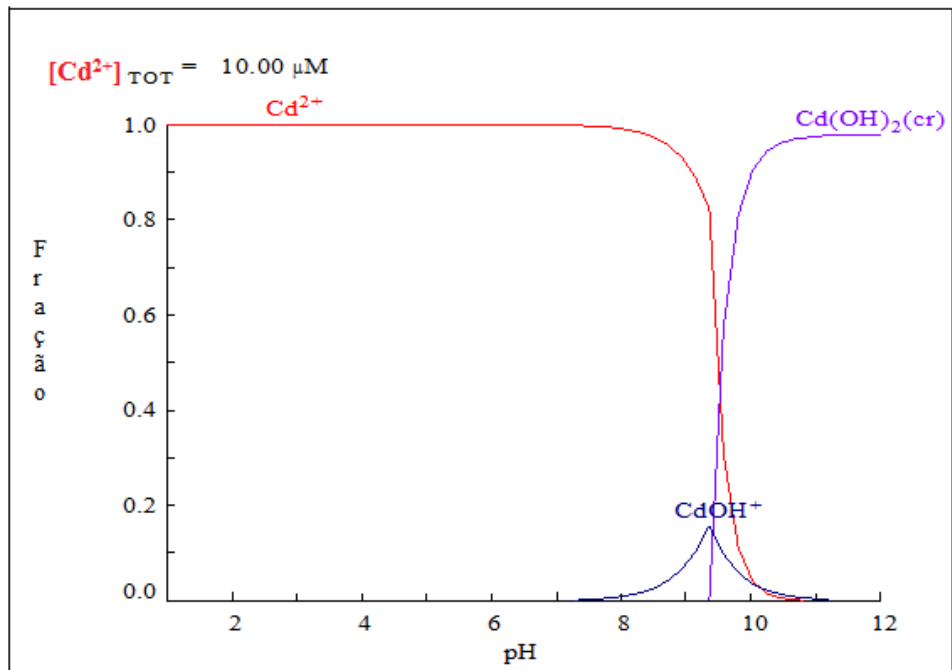


Figura 3 - Diagrama de especiação química de cádmio em função do pH utilizando o software MEDUSA acoplado a ferramenta HYDRA.

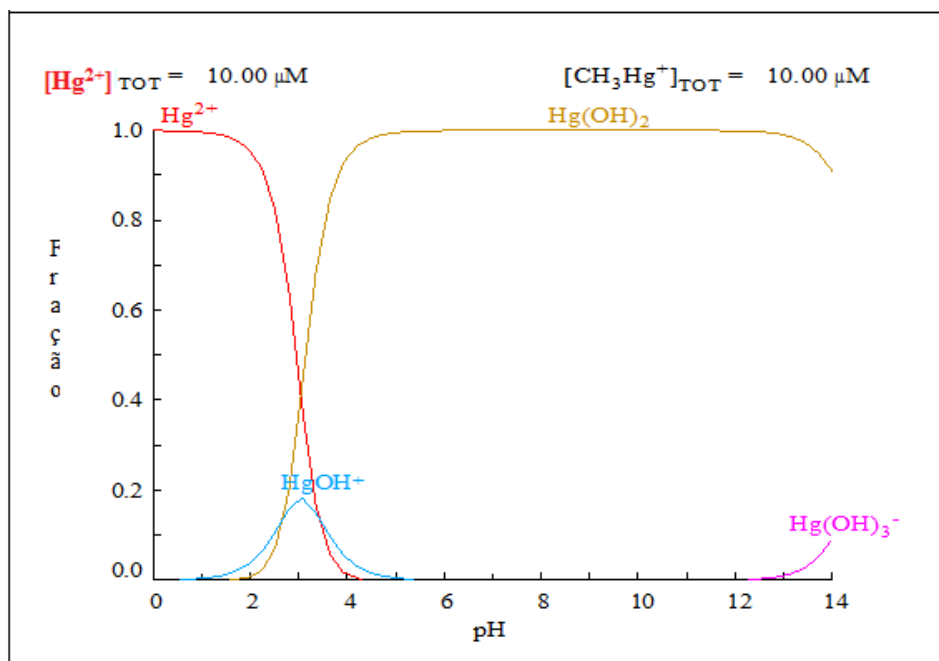


Figura 4 - Diagrama de especiação química de mercúrio em função do pH utilizando o software MEDUSA acoplado a ferramenta HYDRA.

De acordo com os diagramas de especiação para cádmio e mercúrio, observa-se que as espécies químicas na forma bivalente (+2) apresentam-se em maior quantidade em pH menor que 7 para cádmio e em pH menor que 2 para mercúrio.

Para o metal cádmio, em pH superior a 8, observa-se a precipitação da espécie metálica na forma de hidróxido e uma consequente diminuição da concentração de Cd^{2+} . As figuras 5 e 6 mostram a formação do precipitado para as soluções contendo cádmio nos valores de pH 8 e 9, respectivamente.

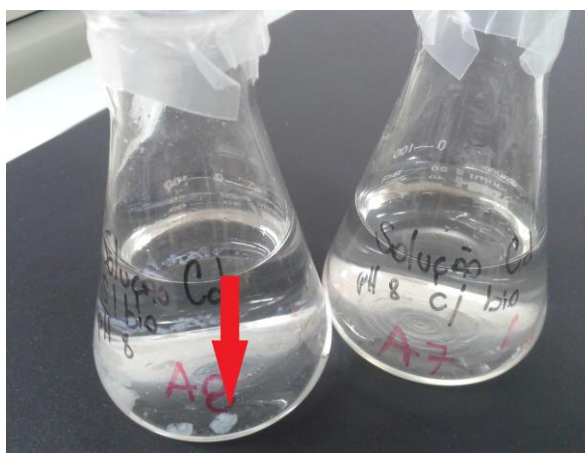


Figura 5 - Solução contendo cádmio com pH ajustado em 8 com a formação dos precipitados.

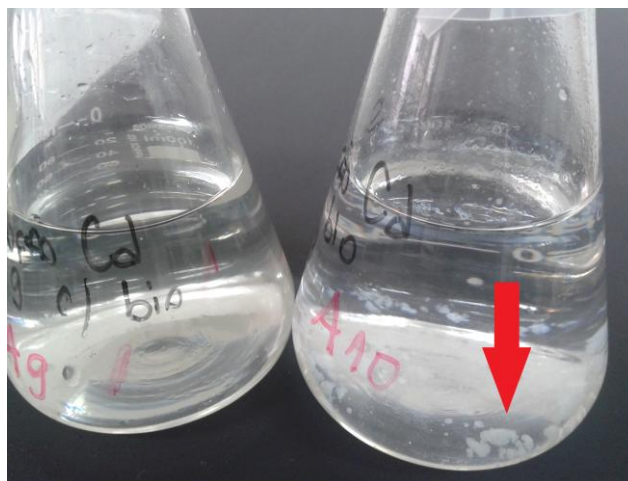


Figura 6 - Solução contendo cádmio com pH ajustado em 9 com a formação dos precipitados.

Para o metal mercúrio, em pH superior a 2 observa-se também a precipitação da espécie metálica na forma de hidróxido e consequente diminuição da concentração desta espécie.

Os resultados apresentados mostram claramente a influência do pH no processo de remoção de metais, uma vez que o pH afeta a solubilidade e a especiação de espécies químicas, interferindo consequentemente, na interação das substâncias presentes no processo de adsorção (CHUBAR, 2004).

4.3. ANÁLISES QUALITATIVAS E QUANTITATIVAS

4.3.1. Análises em espectroscopia de infravermelho

A análise de FT-IR foi utilizada para se averiguar os possíveis sítios de adsorção através de alterações nas frequências vibracionais dos grupos funcionais de acordo com Chen e Yang, 2005.

A Figura 7 apresenta os resultados de FT-IR para a alface *in natura*.

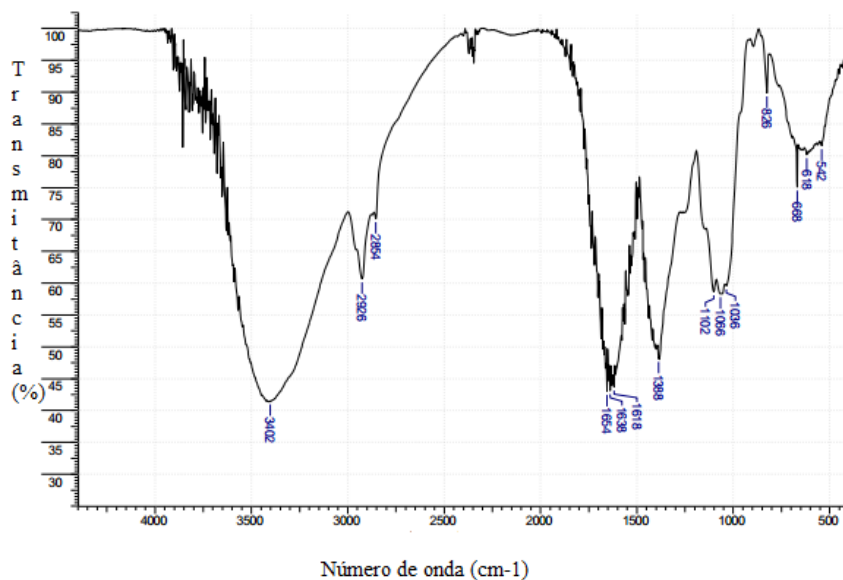


Figura 7 - Espectro de FT-IR do bioadsorvente (alface *in natura*, KBr, cm⁻¹).

As figuras 8 e 9 apresentam os resultados de FT-IR para alface após bioadsorção de Cd^{2+} e Hg^{2+} , respectivamente.

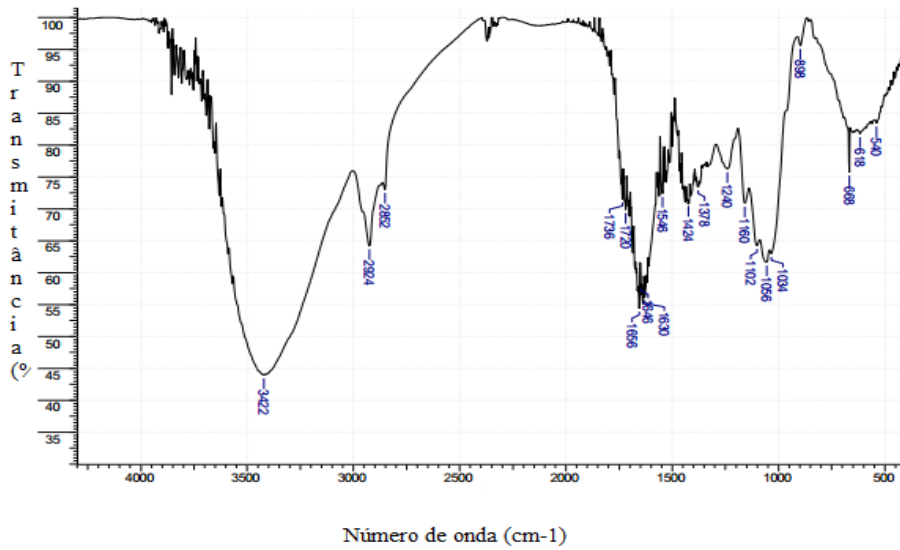


Figura 8 - Espectro de FT-IR do bioadsorvente após bioadsorção de Cd^{2+} (KBr, cm^{-1}).

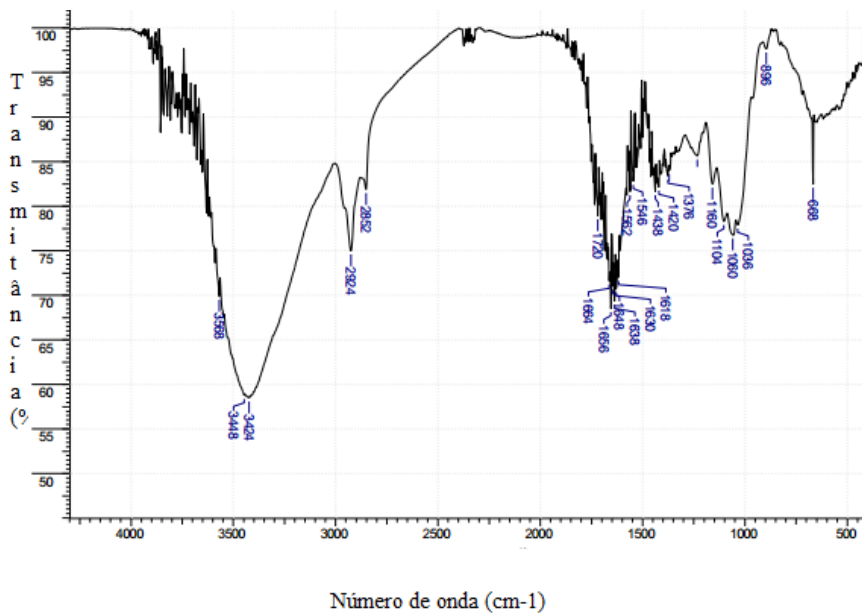


Figura 9 - Espectro de FT-IR do bioadsorvente após bioadsorção de Hg^{2+} (KBr, cm^{-1}).

Na Tabela 4 encontram-se as principais bandas de absorção na região do infravermelho obtidas após análise do bioadsorvente antes e após a bioadsorção de Cd^{2+} e Hg^{2+} .

Tabela 4 - Comparação das bandas de FT-IR para bioadsorvente antes e após a adsorção dos íons metálicos

Grupos Funcionais	Bandas de FT-IR em cm^{-1} (alface <i>in natura</i>)	Bandas de FT-IR em cm^{-1} (da alface após bioadsorção de Cd^{2+})	Bandas de FT-IR em cm^{-1} (da alface após bioadsorção de Hg^{2+})
C=C, NH	1640	1646	1648
S=O	1066	1056	1060
C-H dos grupos aromáticos	826	898	896

A Tabela 4 mostra que a banda em aproximadamente 1640 cm^{-1} desloca-se para 1646 cm^{-1} e 1648 cm^{-1} após a bioadsorção de Cd^{2+} e Hg^{2+} , respectivamente, além de ter sua intensidade reduzida após o processo de bioadsorção. Esta banda de absorção relaciona-se ao estiramento da ligação C=C e à deformação da ligação NH.

A banda em aproximadamente 1060 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação S=O e a diminuição de sua intensidade após a bioadsorção de Cd^{2+} e Hg^{2+} evidencia a participação deste grupo químico no processo de bioadsorção. O deslocamento e a perda de intensidade da banda em aproximadamente 826 cm^{-1} , atribuída a deformação da ligação C-H dos grupos aromáticos, evidencia a participação deste grupo químico no processo de bioadsorção.

A análise de absorção na região do infra-vermelho indicou que os grupos funcionais C=C, NH, S=O e C-H de grupos aromáticos participam do processo de bioadsorção podendo ser os possíveis sítios de adsorção através da interação da densidade eletrônica presente nestas espécies com as espécies catiônicas estudadas.

4.3.2. Análises em ICP – OES.

Após a saturação das amostras com a solução contendo metais estudados, observou-se uma redução significativa na concentração dos íons estudados. Os resultados obtidos para quantificação das espécies metálicas são mostrados na Tabela 5. Destaca-se o valor de pH 6 para a bioadsorção de Cd^{2+} com remoção de 48,60%, bem como o valor de pH 8 para a bioadsorção de Hg^{2+} com remoção de 98,28% desta espécie, apesar de outros valores de pH se mostrarem promissores no processo de bioadsorção estudado.

Tabela 5 - Porcentagens de remoção dos íons metálicos Cd²⁺ e Hg²⁺ (KAMINAGAKURA, 2014)

pH	% de Remoção dos Íons Metálicos	
	Cd ²⁺	Hg ²⁺
1	-	25,91966
2	4,647652	31,91735
4	17,47209	76,19912
6	48,60824	97,81978
8	*	98,28782
9	*	97,29712

* Valores não obtidos devido a formação de precipitado.

O bioadsorvente oriundo da alface obteve remoção satisfatória de aproximadamente 50% para Cd²⁺ e 98% para Hg²⁺ podendo ser mais elevada se houver maior agitação, maior quantidade de biomassa e em menores concentrações que a concentração proposta neste trabalho.

A avaliação teórica de especiação indicou valores de pH adequados para que as espécies metálicas na forma bivalente sejam predominantes e estejam disponíveis para a bioadsorção.

Para acidificação das amostras utilizou-se HCl. Em solução aquosa este ácido se dissocia em H₃O⁺ e Cl⁻. Os íons cloreto (Cl⁻) podem induzir a formação do complexo tricloromercurato I (HgCl₃⁻) e tetracloromercurato II (HgCl₄²⁻) diminuindo a concentração de íons Hg²⁺ (HERRERO *et al.*, 2005). No estudo de bioadsorção de mercúrio, obteve-se a remoção de até 98,28% em pH 8,0 contrariando a avaliação teórica de especiação. Tal divergência pode ser explicada pelo fato da espécie Hg²⁺ estar complexada em meio ácido como anteriormente descrito.

5. CONCLUSÕES

Pode-se inferir, pela análise de absorção na região do infra-vermelho, a natureza dos grupos funcionais presentes no bioadsorvente. Assim, o estudo indica que os possíveis sítios de adsorção correspondem aos grupos funcionais C=C, NH, S=O e C-H de grupos aromáticos.

O pH é uma variável importante, que deve ser controlada para obter uma alta eficiência no processo de remoção. Os estudos aqui apresentados mostraram que os valores de pH ótimos para a remoção das espécies estudadas correspondem a 6 para o Cd^{2+} e 8 para o Hg^{2+} .

O pó das folhas da alface, nas condições apresentadas neste estudo é um bioadsorvente eficaz e possui um potencial de adsorção dos íons metálicos Cd^{2+} e Hg^{2+} . Os melhores resultados obtidos para o processo de remoção foi de 48,60% para o Cd^{2+} e 98,28% para o Hg^{2+} .

O estudo utilizando alface como bioadsorvente é inédito e contribui para o desenvolvimento de processos limpos de remoção de metais pesados contidos em soluções aquosas, entretanto, estudos adicionais sobre os fenômenos que envolvem o processo de adsorção estudado são necessários para confirmar e otimizar as condições operacionais para execução do método proposto.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACPO – Associação de combate aos poluentes. Toxicidade do Mercúrio. 2013. Acesso em 16 maio 2014. Disponível em: <http://www.acpo.org.br/campanhas/mercurio/toxicidade.htm>

ALKMIM FILHO, J. F. Ocorrência de arsênio, cádmio e chumbo em tecidos de aves, suínos, bovinos de corte e equinos no Brasil. 2011. p.44. Tese (Doutorado em Ciência animal). Universidade Federal de Minas Gerais.

BARATA, M. M L. Auditoria ambiental no Brasil: **Uma nova ferramenta de gestão empresarial**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1995. p.10.

BARRA, C.M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J. E GUARDIA, M. Especificação de arsênio – uma revisão. **Química Nova**, 23, 1, 58-70, 2000.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, 105p., 2001.

BASSO; P; BERNARDY, T; FORNO,J. ; MOURA; P. R. G.; SILVA, A.; COCCO, I.; DIEHL,V. E. Reutilização de cascas de frutas comuns para a testagem de redução de chumbo da água residual. In: Seminário Interinstitucional de Ensino, Pesquisa e Extensão. 2013. 1-5p. Acesso em 19 abril. 2014. Online. Disponível em: <http://www.unicruz.edu.br/seminario/anais/2014/CCAET/QUIMICA/C.%20Oral/REUTILIZACAO%20DE%20CASCA%20DE%20FRUTAS%20COMUNS%20PARA%20A%20TESTAGEM%20DE%20REDUCAO%20DE%20CHUMBO.pdf>

BENVINDO DA LUZ, A.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de minérios**, 3ª edição rev. e ampliada. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. 963p.

BRASIL. **Portaria nº 1339/MS, de 18 de novembro de 1999**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 19 nov. 1999. Seção 1, p. 21

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**: Brasília– DF, 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 04 de maio de 2013.

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**: Brasília– DF, 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 04 de maio de 2013.

CAZIÑARES, R.O.; Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, **Revista Latinoamericana de Microbiología**, 42, 131 -143, 2000.

CETESB. Ficha de Composição Toxicológica. Cádmio e suas composições. 2012. 1-3.

CHEN, J.; LIU, H.; YANG, C. Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull. **Dyes and Pigments**, v. 67, 175-181, 2005.

CHUBAR, N., CARVALHO, J.R., NEIVA, M.J. Cork biomass as biosorbent for Cu (II), Zn (II) and Ni(II). **Colloids and Surfaces A**, 230, 57-65, 2004

FERNANDES, S. C. D. **Comunidades bacterianas em solos com capacidade de retenção de radionuclídeos**. 2009. 43p. Dissertação (Mestrado em Microbiologia) – Universidade de Aveiro.

FORMENTINI, D. F. **Tratamento eletroquímico de esgotos sanitários**. 2012. 139p. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) – Universidade Estadual do Oeste da Paraná.

GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J.B. Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula fluminea*) – Rio Ribeira de Iguape – SP *Química Nova*, 15, 3, 254-261, 1992.

HERRERO, R.; LODEIRO P.; CASTRO C., R.; VILARIN, T.; Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cystoseira baccata*. *Water Research* 39, 3199–3210, 2005.

JAGGUER, I. C.; WHUATKER, T.W.; USELMAN, J.J.; OWEN, W. M. **The imperial strains of lettuce**. United States Department of Agriculture, 1941.; p.15.

KUBRUSLY, F. S. **Ação do cobre e mercúrio sobre estrutura nuclear e atividade de alguns sistemas enzimáticos**. 1984, p.3. Dissertação (Mestrado em Biologia) – Universidade Estadual de Campinas.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. **Metais Pesados no Ensino de Química**. *In: Química Nova na Escola*, 3, 1-7, 2011.

LIMONS, R. da S. **Avaliação do potencial de utilização da macrófita aquática seca *Salvinia SP*. no tratamento de efluentes de fecaliária**. 2008. 87p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

MAGDALENA, C. P. Adsorção de corante reativo remazol vermelho rb de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis*. 2010. p.14. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Universidade de São Paulo.

MARANHO, L. A. **Biomagnificação do heptacloro num modelo de simulação em condições *ex-situ***. 2006. 63p. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Universidade de São Paulo.

MASTERTON, W.L.; SLOWINSKI, E.J.; STANITSKI, C.L.; **Princípios de Química**, 6^a ed., Tradução Jossyl de Souza Peixoto, Editora Guanabara, p. 396-620; 1985.

MELO, C.R. **Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 78p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MILIARUM site institucional, **Contaminación por metales pesados**, Disponível em: <http://www.miliarium.com/Proyectos/Suelos/Manuales/Contmetalespesados.asp> Acesso em 17 jan 2014.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. Histórico. 2000 Disponível em: <http://www.mma.gov.br/governanca-ambiental/portal-nacional-de-licenciamento-ambiental/licenciamento-ambiental/hist%C3%B3rico>. Acesso: 17 maio 2014.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. Segurança química – Mercúrio. 2013a. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/mercurio>. Acesso: 17 maio 2014.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. Biomassa. 2013b. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-renovaveis/biomassa>. Acesso: 17 maio de 2014.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 2010. p.25. Dissertação (Mestrado em engenharia e tecnologia de materiais) - Pontifícia universidade católica do Rio Grande do Sul.

OLIVEIRA, M. M. de.; KLEINUBING, S. J.; SILVA, M. G. C. da. Bioadsorção de cádmio em banho finito utilizando alga marinha *Sargassum* sp. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. **Anais COBEQ-IC**. Campinas: UNICAMP. 1-6. 2005.

PINO, G. H.; TOREM, M. L. Aspectos fundamentais da biossorção de metais não ferrosos – estudo de caso. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, 8, 57-63, 2011.

PINO, G. H **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

PNUMA – Programa das Nações Unidas para o meio ambiente. **Estudo do PNUMA aponta o crescimento de emissões de mercúrio nos países em desenvolvimento**. 2013. Disponível em: http://www.pnuma.org.br/comunicados_detalhar.php?id_comunicados=235. Acesso em 16 maio 2014.

PORFÍRIO, D. A. **Avaliação dos teores de cádmio , cobre, Chumbo, zinco e cromo em mexilhões perna perna na Ilha do Frade – Vitória – ES**. 2006. 30p. Monografia (Bacharel em Química). Universidade Federal do Espírito Santo.

RYDER, E. J. **The new salad crop revolution**. 2002. Disponível em: www.hort.purdue.edu/newcrop/ncnu02/v5408.html. Acesso em: 23 de fev de 2014.

SABIA, R. J.; SILVA, D. L.; BARROS, G. D. T.; SANTOS, Y. T. de C. e LIMA, A. G. **Contaminação dos metais pesados em águas superficiais provocados por resíduos**

industriais dispostos no lixão de Juazeiro do Norte- CE. *In:* XXXIII Encontro nacional de engenharia de produção - A Gestão dos Processos de Produção e as Parcerias Globais para o Desenvolvimento Sustentável dos Sistemas Produtivos. 2013. Salvador.

SANTANA, H.S. **Bioadsorção de íons de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} pela macrófita aquática *Limnobium spongia*.** 2010. 64p. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP. Campinas, SP.

SEOLATTO, A. S. **Dessorção de metais da alga marinha *Sargassum*.** 2008. 125p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Maringá, 2008.

SILVA, R. P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente.** 2010. 88p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SOARES, R.A.R.; **Adsorção em carbono ativado do ouro contido em lixívia de tiocianato.** 1996. 29-40. Dissertação (Mestrado) Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

VEGLIO, F. BEOLCHINI, F.; Removal of metals by biosorption a review. **Hydrometallurgy**; p.44 – 301, 1997.

VIEIRA, M. F. P. **Determinação de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn e Zn em Tainha (*Mugil brasiliensis*) nos estuários Potiguares.** 2007. 184p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

VULLO, D.L.; Microorganismos y metales pesados: una interacción em beneficio del medio ambiente, **Química Viva**, 2, 3, 2003.

ZOUBOULIS, A. I., LOUKIDOU, M. X., MATIS, K. A. **Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils.** *Process Biochemistry*. 39, 8, 909- 916, 2004