

BIOSSORÇÃO DE METAIS PESADOS: UMA REVISÃO

Jéssika Lorena Bandeira Cruz da Silva¹, Ozires Talysson Batista de Lima Pequeno², Loranny Kerllyonai Santana Rocha², Eudocia Carla Oliveira de Araújo², Tamara Aline Ramos Marciel², Aldre Jorge Morais Barros³

¹Bolsista PIBIC/CNPq/UFCG, Discente do curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos da UATEC/CDSA/UFCG Campus VII, Sumé - PB, e-mail: jessika_band@hotmail.com

²Discente do curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos da UATEC/CDSA/UFCG Campus VII, Sumé - PB

³Professor Adjunto da UATEC/CDSA/UFCG Campus VII, Sumé - PB, e-mail: aldrejmb@ufcg.edu.br

RESUMO

A contaminação do meio ambiente por metais é decorrente de atividades industriais e agroindustriais. A consequência deste tipo de contaminação é a ocorrência de graves efeitos tóxicos em plantas, animais e seres humanos. Sendo assim, é necessário trabalhar para descontaminação de solos e efluentes contaminados por esses metais. A descontaminação de efluentes líquidos é um problema que deve ser solucionado através da recuperação ou remoção dos metais do meio ambiente. Entretanto, os tratamentos convencionais empregados apresentam uma baixa eficiência de remoção e sua aplicação requer um alto investimento. Em vista da necessidade de tratamentos eficientes e de baixo custo, surgiu a biossorção, que é uma técnica de tratamento de efluentes em que se utiliza matéria orgânica viva ou morta como biossorvente. Assim, o presente trabalho tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica acerca da biossorção de metais pesados.

Palavras-Chave: Contaminação, Metais, Tratamentos, Biossorção.

BIOSORPTION HEAVY METALS: A REVIEW

ABSTRACT

The environmental contamination by metals is due to industrial and agro-industrial activities. The consequence of such contamination is the occurrence of serious toxic effects on plants, animals and humans. So, it's necessary to work for decontamination soils and effluents contaminated with these metals. The decontamination of wastewater is a problem that must be solved through recovery or removal of metals from the environment. However, conventional treatments submitted employ have a low efficiency and their application requires a high investment. In view of the need for efficient and inexpensive treatment, biosorption, that is a technique of wastewater treatment which uses organic matter live or dead as biosorbents. So this research has purpose of realize a review bibliographic on the biosorption of heavy metals.

Keywords: Contamination, Metals, Treatments, Biosorption.

INTRODUÇÃO

Os metais pesados representam o maior resíduo industrial contaminante de solos, plantas e animais no ecossistema. A importância de estudos relacionados aos metais pesados deve-se aos seus efeitos tóxicos ao homem e outros seres vivos, assim como pela sua ampla liberação no ambiente (1).

A necessidade de tratamento ambiental levou à aplicação de técnicas como precipitação, coagulação, redução, troca iônica e adsorção (2). Entretanto, tais métodos não apresentam eficiência e sua aplicação requer um alto investimento. Além disso, esses processos produzem novos resíduos, que muitas vezes se utilizam de

substâncias tóxicas como agentes complexantes, e que inviabilizam a possibilidade da reciclagem ou recuperação destes metais, não propiciando, assim, uma solução definitiva e ambientalmente correta na destinação destes metais (3).

Para solucionar este problema, surgiu uma alternativa eficiente e economicamente viável empregada na remoção ou recuperação de metais pesados do ambiente. Tal alternativa é denominada biossorção e é baseada na capacidade de ligação entre o metal e o adsorvente, este, pode ser biomassa, bactérias, fungos e algas (4).

Para o êxito da técnica de biossorção, é necessário um conhecimento mais abrangente do processo; essa visão mais ampla pode ser disponibilizada por um modelo matemático adequado que possibilita uma predição, a partir de condições estabelecidas durante a realização dos experimentos, de condições operacionais não testadas (5).

A determinação da capacidade de biossorção do metal pelo biossorvente está baseada no balanço do material do sistema, ou seja, todo o adsorvato removido da solução deve está presente no biossorvente. Os modelos clássicos mais usados para descreverem a biossorção dos íons metálicos são os de Langmuir e Freundlich (6).

O presente estudo tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica acerca da biossorção de metais pesados.

DESENVOLVIMENTO

Metais pesados

O termo metal pesado é aplicado a um grupo heterogêneo de elementos, incluindo metais, semimetais e não metais que possuem número atômico maior que 20 ou peso específico maior que 5 gcm^{-3} (7). Tal definição é aplicada a elementos como Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, cuja presença está normalmente associada a problemas relacionados com poluição e toxicidade (8).

Das diversas formas de contaminação, os metais pesados, são considerados os principais poluentes e potencialmente citotóxicos, carcinogênicos e mutagênicos, embora alguns sejam essenciais em processos metabólicos vitais aos organismos (9).

A ação direta desses contaminantes sobre os seres vivos acontece através do bloqueio de atividades biológicas, especificamente pela inativação enzimática devido à formação de ligações entre o metal e alguns grupos funcionais das proteínas, causando danos irreversíveis em diversos organismos (10).

Os cientistas, as instituições internacionais e os governos estão preocupados com os efeitos negativos das atividades indústrias no planeta. E é por todas estas

causas que têm aumentado a imposição de estritas regulamentações ambientais por novas tecnologias na remoção de metais pesados (11).

Os tratamentos de efluentes contendo metais pesados envolvem processos físico-químicos de precipitação, troca-iônica, adsorção e extração por solventes, dentre outros. Contudo, estas técnicas tradicionais, são inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos custos de extração resultante deste processo (12). Na atualidade, encontrar métodos eficientes de tratamento de efluentes que contenha metais pesados antes do descarte no meio ambiente se tornou um importante estudo dentro da comunidade científica. A busca dessas novas técnicas tem se centralizado no uso de materiais biológicos para a remoção e recuperação de metais pesados, ganhando muita credibilidade nos últimos anos por apresentar um bom desempenho (13). A remoção de metais (sob formas catiônicas ou aniônicas) baseada em técnicas de sorção, especificamente empregando biomassa (biossorção), vem se apresentando como uma alternativa promissora para a resolução do problema, em decorrência da afinidade natural que compostos biológicos (biomassas) têm por elementos metálicos (14,15).

Biossorção

Os tratamentos convencionais utilizados na remoção de metais pesados de efluentes líquidos envolvem processos físico-químicos de floculação e/ou precipitação, eletrólise e cristalização (3). Entretanto, tais métodos apresentam altos custos, são complexos e possuem baixa eficiência de remoção, trazendo limitações ao seu uso na remoção de metais pesados (1).

Uma solução técnica e economicamente viável empregada na remoção desses contaminantes é a biossorção, que é definida como sendo um processo em que se utiliza biomassa vegetal ou micro-organismos, na retenção, remoção ou recuperação de metais pesados de um ambiente líquido (16). A biossorção ainda pode ser definida quando a sorção dos metais dissolvidos está baseada na atividade química da biomassa microbiana ou do resíduo vegetal morto (3).

Um material de origem biológica para ser utilizado como biossorvente deve apresentar as seguintes características: ter baixo custo e ser reutilizável; deve ter um tamanho de partículas, forma e força mecânica apropriada para ser usado em biorreatores sobre condições de fluxo contínuo; a captura do metal deve ser eficiente e rápida; a separação do biossorvente da solução deve ser rápida, eficiente e barata; deve

possuir uma alta seletividade; a regeneração deve ser seletiva de metal e economicamente viável (17).

A efetividade de um bioissorvente depende de parâmetros como pH da solução, tipo de metal, concentração do íon, concentração da biomassa, volume, temperatura, ocorrência de pré-tratamento físico ou químico da biomassa, presença de vários ligantes na solução, sistema operacional empregado e da composição do efluente (2,18).

O processo de bioissorção ocorre em diferentes etapas, que compreende a adsorção, uma separação sólido-líquido e uma possível regeneração da biomassa carregada com o metal (19).

A bioissorção envolve uma fase sólida (adsorvente) e uma fase líquida (adsorvato). É nesta fase que se encontram as espécies dissolvidas que serão adsorvidas pelo fato de o material adsorvente apresentar uma grande afinidade com tais espécies. O adsorvato é atraído pelo adsorvente por diferentes mecanismos. Sendo que cada mecanismo de remoção de metal pode ser diferente de um bioissorvente para outro, devido ao fato dessa remoção estar ligada aos grupos funcionais químicos existentes em sua estrutura (20).

Os mecanismos envolvidos no processo de bioissorção diferem quantitativa e qualitativamente de acordo com as espécies utilizadas, a origem da biomassa e seu processamento. Tais mecanismos compreendem: complexação, (formação de um complexo a partir da associação de duas espécies); coordenação (ligação de um átomo central de um complexo com outros átomos por ligação covalente); quelação, (complexos formados por um composto orgânico são unidos ao metal por pelo menos dois sítios); troca iônica, (formação de espécies moleculares através do intercâmbio de íons); adsorção (sorção através da superfície do tecido orgânico); precipitação inorgânica (alteração no meio aquoso levando a uma precipitação do despejo) (21).

Qualquer um destes mecanismos ou uma combinação destes pode ocorrer, imobilizando uma ou várias espécies metálicas na biomassa. Os íons são atraídos pelos sítios ativos na superfície da partícula, onde existem diferentes grupos funcionais responsáveis pela união daqueles à superfície da partícula, tais como fosfato, carboxila, sulfeto, hidroxila e amina (22).

A bioissorção surge como um processo alternativo ou suplementar em decorrência de características como preço reduzido do material bioissorvente, aplicação em sistemas com capacidade de detoxificar grande volume do efluente com custo baixo operacional, possível seletividade e recuperação da espécie metálica (2).

A biossorção é uma técnica empregada para remoção ou recuperação de metais pesados que se mostre bastante eficiente e é economicamente viável em comparação aos tratamentos convencionais. Além disso, a mesma possibilita a utilização de resíduos agroindustriais como biossorventes fazendo com que haja o reaproveitamento dos mesmos.

Fatores que influenciam o desempenho na biossorção

O desempenho da sorção de um metal por meio de um biossorvente depende de vários fatores. A presença de outros íons (que poderiam competir pelos sítios de ligação), a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura do sistema, o pH, a concentração do metal e as condições da biomassa (viva ou morta, quantidade, tamanho, pré-tratamentos) podem afetar a capacidade de sorção.

Área Superficial

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, já que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é maior e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (23).

Propriedades do Adsorvente

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, já que a capacidade e a velocidade de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (24,25).

Propriedades do Adsorvato

O tamanho da molécula é sempre importante quando a velocidade de adsorção é dependente do transporte intra-particular. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, já que um soluto polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade (25).

Temperatura

A biossorção não é necessariamente uma reação exotérmica como outras reações de adsorção física. A faixa de temperatura para a biossorção é relativamente estreita, normalmente situada entre 10 e 70 °C e é função do tipo de biossorvente

utilizado. Os estudos realizados demonstraram que na faixa de 5 a 35 °C a temperatura exerce pouco efeito sobre a bioadsorção em meio aquoso (26-28).

Em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema, afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das moléculas do adsorvato e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intra-partícula do adsorvato (29). O aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção (30).

pH

O valor do pH da solução é um dos fatores que mais afeta a adsorção de metais pesados. Segundo (28) a adsorção 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.

Além de mudar o estado dos sítios da ligação metálica, valores extremos de pH, como os usados na regeneração (desadsorção), podem danificar a estrutura do material bioadsorvente. O pH afeta também a especificidade do íon metálico na solução, uma vez que ocorre um decréscimo de solubilidade dos complexos metálicos com o aumento do pH. Como a adsorção não depende somente da atração do adsorvato pela superfície do sólido, mas também do comportamento liofóbico (a adsorção aumenta com o decréscimo da solubilidade), para a maioria dos metais isto significa que a adsorção aumenta com o aumento do pH. Por outro lado, valores muito altos do pH, causam precipitação dos complexos metálicos, devem ser evitados durante experimentos de adsorção, pois a distinção entre adsorção e precipitação na remoção metálica seria difícil (31).

Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor de pH requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (pH_{ZPC}). Para valores de pH inferiores ao (pH_{ZPC}), a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida e para valores de pH superiores ao (pH_{ZPC}) a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (32,33).

Concentração do metal

A influência da concentração do metal é um dos fatores mais importantes na remoção metálica. Com o aumento da concentração metálica de equilíbrio, a capacidade de bioadsorção (mg de metal por grama de biomassa) aumenta e a eficiência

de bioissorção diminui (34). Para baixas concentrações do metal pesado, como ocorre em águas de produção da indústria de petróleo, são necessárias pequenas concentrações de biomassa para atingir a capacidade máxima de remoção metálica (24).

Condições de biomassa

As maiores capacidades de bioissorção de cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco, com algas marinhas do tipo *Sargassum fluitans* e *Ascophyllum nodosum*, com o aumento do tamanho da partícula bioissorvente. Este comportamento pode indicar uma possível destruição dos sítios pelo método utilizado na redução do tamanho da partícula bioissorvente (35).

Isotermas de Bioissorção

De acordo com (36) a bioissorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção. Elas expressam a relação entre a quantidade do metal que é sorvido por unidade de massa do bioissorvente e a concentração do metal em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura. O equilíbrio é estabelecido através do contato entre a solução carregada com os metais e o bioissorvente, a uma temperatura constante.

Para avaliar a capacidade de um bioissorvente é necessário fazer uma análise global da respectiva isotérmica de sorção. Os modelos são usados para descrever como o adsorvato interage com o adsorvente (16).

Os modelos de isotérmicas geralmente são classificados como equações empíricas e mecanísticas baseados no modelo de bioissorção (37). Existem diferentes modelos de isotérmicas de adsorção que variam de equações mais simples até equações mais complexas como Radke e Prausnitz, Redlich Peterson, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Dubinin-Raduchkevich, Langmuir, Freundlich, (16).

Os modelos clássicos mais usados para descreverem a bioissorção dos íons metálicos são os de Langmuir e Freundlich (6). Estes geralmente ajustam bem os resultados experimentais (37)

A isoterma de Langmuir é utilizada para uma sorção em monocamada na superfície da partícula, a qual contém um determinado número de sítios livres para realizar a bioissorção, e é dada pela Equação (1). Já a isoterma de Freundlich está baseada na sorção de superfícies heterogêneas, e é dada pela Equação 2 (2).

$$q = q_{max} \frac{bC_f}{1+bC_f} \quad (1)$$

$$q = kC_f^{1/n} \quad (2)$$

Onde: q - capacidade de biossorção do adsorvato pelo biossorvente (mgg^{-1}); q_{max} - capacidade máxima de biossorção pelo biossorvente (mgg^{-1}); b - constante do modelo de Langmuir; C_f - concentração final de equilíbrio do adsorvato em solução (mgL^{-1}); k e n são constantes que devem ser avaliadas para cada adsorvato a uma dada temperatura para o modelo de Freundlich (6)

Quanto maior for o valor de K_F , maior é a capacidade de adsorção; o valor de n representa a heterogeneidade e deve ser sempre maior 1. Valores de n no intervalo entre 2 e 10 indicam uma boa adsorção. A isotérmica de Freundlich é frequentemente recomendada devido à sua exatidão. Obtêm-se resultados mais exatos do que com a isotérmica de Langmuir, para uma larga variedade de sistemas heterogêneos de adsorção. Contudo apresenta como desvantagem a não convergência para a lei de Henry, falhando na descrição do equilíbrio quando $q \rightarrow 0$, o que é termodinamicamente inconsistente. No entanto, este problema tem sido superado pela extrapolação dos dados quando a concentração é zero (38).

Cinética de Biossorção

Os estudos de cinética constituem o primeiro passo para compreender o processo de biossorção. Ela descreve a velocidade de remoção do metal da solução, que por sua vez controla o tempo de residência para acumulação do metal na interface sólido-líquido. Dessa forma é possível prever a velocidade com que o poluente é removido da solução aquosa para desenvolver sistemas de tratamento adequado. Além disso, o estudo da cinética de biossorção fornece informações sobre os mecanismos da reação de biossorção (39).

A cinética de adsorção pode ser analisada através de modelos matemáticos que possam apresentar um bom ajuste aos dados experimentais e que ofereçam perspectivas sobre os mecanismos de adsorção (40). Os modelos cinéticos mais utilizados de acordo com a literatura são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

O modelo de pseudo-primeira ordem dado por Lagergren foi desenvolvido para um processo de sorção de um sistema sólido-líquido e é o mais utilizado para determinar a taxa de sorção de um sistema em uma solução líquida (41). Este modelo descreve a taxa de adsorção com base na capacidade de adsorção (42).

A desvantagem de aplicação desse modelo está no fato de não se ajustar bem aos resultados experimentais em toda faixa de tempo, sendo aplicável somente para os

20-30 minutos iniciais do processo de bioissorção (41). Sua forma linear pode ser representada através da Equação (3).

$$\log\left(\frac{q}{q-q_1}\right) = \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

Onde: q é a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t é a quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg g^{-1}) e k_1 é a constante de velocidade da reação (min^{-1}).

O modelo de pseudo-segunda ordem foi desenvolvido por Ho e colaboradores (43) e também baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente. Ao contrário do modelo de Lagergren, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (41).

A velocidade de uma reação de pseudo-segunda ordem pode depender da quantidade de íon metálico presente na superfície do adsorvente, bem como da quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (44). Sua forma linear pode ser representada através da Equação (4).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q^2} + \frac{1}{q} t \quad (4)$$

Onde: K_2 é a constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); q é a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg g^{-1}) e q_t é a quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg g^{-1}).

Reatores

Os reatores são equipamentos nos quais ocorrem reações químicas sob condições controladas, no qual o seu objetivo é a obtenção de um ou mais produtos de interesse. Os reatores podem ser classificados de acordo com o seu modo de operação, em que pode ser de forma contínua ou descontínua (45).

De acordo com (46), os reatores contínuos que também são conhecidos como em estado estacionário, são aqueles que não sofrem alterações em suas variáveis ao longo do processo, ou seja, essas variáveis tais como a temperatura, velocidade, concentração vão ser a mesma em qualquer parte do reator, e esses reatores são considerados em três tipos: o reator contínuo de tanque agitado (CSTR), o reator com escoamento empistonado (PFR) e o reator de leito fixo. Os reatores descontínuos ou em bateladas são utilizados em processos que ainda não foi completamente desenvolvido, geralmente em produtos caros ou que tenham dificuldades em conversão.

Na bioissorção, os reatores são utilizados com o intuito para a eliminação de metais pesados (15). De acordo com a literatura, os reatores mais frequentemente vistos

na biossorção de metais pesados são os reatores de colunas de leito fixo (47) e o reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) (48).

Nos reatores de coluna de leito fixo o biossorvente é colocado numa coluna e o fluxo ocorre de cima para baixo. Os íons dissolvidos na solução são removidos quando penetram o biossorvente e o efluente sai da coluna com uma concentração menor dos mesmos. Quando a concentração final do efluente começa a aumentar, o biossorvente está saturado e deve passar por um processo de dessorção, para remoção dos íons incorporados. Isto permite que o biossorvente seja reutilizado em um novo ciclo (22).

Os reatores de colunas de leito fixo tem se mostrado bastantes eficientes na remoção de metais, além do pequeno espaço que ocupa, ele permite um melhor aproveitamento do biossorvente por conta de seus ciclos de regeneração, é de fácil operação e permite o tratamento de grandes volumes (47).

O reator UASB é aplicado no tratamento de águas residuais (48). Esse reator é eficiente na eliminação de matéria orgânica e sólidos em suspensão, diminui o grau poluidor dos esgotos e seu custo é consideravelmente baixo (49). Podendo ser uma viável opção, sendo introduzidos em varias redes de esgotos, assim fragmentando o sistema de tratamentos, diminuindo os custos desses sistemas (50).

Além dos reatores de coluna de leito fixo e o reator UASB, os reatores de coluna de leito fluidizado são amplamente empregados na biossorção. Neste tipo de reator o efluente ingressa na coluna fluindo ascendentemente. Uma das vantagens de se utilizá-lo é o fato de a alimentação não precisar está livre de partículas. Entretanto, não é possível utilizar a totalidade da capitação de sorção do biossorvente já que as partículas do mesmo se encontram em movimento contínuo. Assim, a interação entre as fases sólida e líquida é menor. Parte do biossorvente saturado pode ser retirado pela parte inferior enquanto uma quantidade de biossorvente novo é colocado pela parte superior (22).

A cinética rápida é dita quando a reação ocorre quase instantaneamente, na biossorção ela possibilita aos reatores serem utilizados com menores volumes e conseqüentemente haverá maior eficiência e economia (51).

CONCLUSÃO

Através deste estudo pode-se concluir que a biossorção é uma técnica que se mostra bastante eficiente na remoção ou recuperação de metais pesados do meio ambiente. Comparando a biossorção com os métodos convencionais de tratamento de efluentes contaminados com metais pesados, a biossorção apresenta grandes

vantagens como alta eficiência de remoção e baixo custo. Além disso, a mesma possibilita a utilização de resíduos agroindustriais como bioissorventes fazendo com que haja o reaproveitamento dos mesmos.

AGRADECIMENTO

Agradecemos ao CNPq – Brasil (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela bolsa de estudo concedida e ao CDSA (Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido) pelo apoio concedido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pallu APS. Bioissorção de Cádmiu por linhagens *Aspergillus sp.* [Dissertação de mestrado]. Universidade de São Paulo, 2006.
2. Pino GH, Torem ML. Aspectos Fundamentais da bioissorção de metais não ferrosos - estudo de caso. Tecnol. Metal. Master. Miner., São Paulo. 2011; (8 Pt 1): p.57-63.
3. Barros JMB et al. Estudo Termogravimétrico do Processo de Sorção de Metais Pesados por Resíduos Sólidos Orgânicos. Artigo, 2006, Engenharia Sanitária Ambiental, (2): p.184-190.
4. Montanher SF. Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material solvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas. [Tese de Doutorado]. UEM, 2009.
5. Ryba A. Modelagem da Bioissorção de Mercúrio com Macrófitas Envolvendo Equações Diferenciais de Ordem Inteira e Fracionária. 2011.
6. Barros AJM. Avaliação do Processo de Bioissorção de Níquel em Colunas Verticais Carregadas com Biossólidos 23. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental 2005.
7. Malavolta E. Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutriente e metais pesados: mitos, mistificação e fatos. São Paulo: Produquímica, 1994; p.153.
8. Moreira AS. Bioissorção Utilizando alga marinha (*sargassum sp.*) aplicada em meio orgânico. [Tese]. 2007, UFRN p.23.
9. Domingos VD. et al. Efeito do cobre na atividade da enzima pirogalol peroxidase em plantas de *Myriophyllum aquaticum* cultivadas em solução nutritiva. Planta daninha. 2005; (23 Pt 2): p.375-380.
10. Vullo DL. Microorganismo y metals pesados: Una intercción en beneficio del medio ambiente. Química Viva. 2003; (2 Pt 3).
11. Gaballah I, Kilbertus G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. Journal of Geochemical Exploration. 1998; (62 Pt 1): p.241-286.
12. Guerra DL, Airoidi C, Lemos VP, Angélica RS, Viana RR. Aplicação De Al-Pilc Na Adsorção de Cu²⁺ Ni²⁺ e Co²⁺ utilizando modelos físico-químicos de adsorção. São Paulo: Ecler. Química. 2007; (32 Pt 3).
13. Pino, G. Bioissorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (cocos nucifera). [Dissertação Mestrado]. Pontifícia Universidade Católica – PUC, Rio de Janeiro. 2005.
14. Atkinson BW, Bux B, Kasan HC. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. Water SA. 1998; (24 Pt 2): p.129-135.
15. Volesky, B. (Ed.). Biosorption of heavy metals. Boca Raton: CRC, 1990.
16. Volesky, B., 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the century. Hydrometallurgy, (3): p.203-216.
17. Calfa BA, Torem ML. Uso de Biomassas em Processos de Combinação Bioissorção/Flotação para remoção de Metais Pesados. [Dissertação Mestrado]. Pontifícia Universidade Católica – PUC, Rio de Janeiro. 2007.
18. Kapoor A, Viraraghavan T. Biosorption - An Alternative Treatment Option for Heavy Metal Bearing Wastewaters: A Review. Bioresource Technology, Essex. 1995; (53 Pt 3): p.195-206.

19. Benvindo L, et al. Tratamento de minérios, 3ra edição rev. e ampliada. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.
20. Lavarda FL. Estudo do Potencial de Bissorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela *Macrófita Eichhornia crassipes*. [Dissertação de Mestrado]. UNIOESTE, 2010.
21. Pietrobelli MTA. Avaliação do Potencial de Biossorção do Íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) Pela *Macrófita Egeria Densa*. [Dissertação de Mestrado]. UNIOESTE 2007.
22. Volesky B. Sorption and biosorption, BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec. 2004; p.326.
23. Sekar M, Sakthi V, Rengaraj S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Journal of colloid and interface science*. 2004; (279 Pt 2): p.307-313.
24. Barros ARB. Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes. [Dissertação de Mestrado]. Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis; 2001.
25. Domingues VMF. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. [Tese de Doutorado]. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto; 2005.
26. Tsezos M, Volesky B. Biosorption of uranium and thorium, *Biotechnology and Bioengineering*. 1981; (23 Pt 3): p.583-604.
27. Aksu Z, Kutsal T. Bioseparation process for remove lead (II) ions from wastewater by using *C. vulgaris*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 1991; (52): p.109-118.
28. Kuyucak N, Volesky B. Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnology and bioengineering*. 1989; (33 Pt 7): p.809-814.
29. Jimenez R, Bosco S, Carvalho W. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural: influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*. 2004; (27 Pt 5): p.734-738.
30. Khattri S, Singh M. Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2000; (120 Pt 3-4): p.283-294.
31. Schiewer S, Volesky B. Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption. *Environmental science & technology*. 1995; (29 Pt 12): p.3049-3058.
32. Al-Degs Y, Khraisheh M, Allen S, Ahmad M. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*. 2000; 34(3): p.927-935.
33. Appel C, Ma L, Dean Rhue R, Kennelley E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*. 2003; (113 Pt 1): p.77-93.
34. Sandau E, Sandau P, Pulz O, Zimmermann M. Heavy metal sorption by marine algae and algal by-products. *Acta biotechnologica*. 1996; (16 Pt 2-3): p.103-119.
35. Leusch A, Holan Z, Volesky B. Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically reinforced biomass of Marine algae. *Journal Chemistry Technology Biotechnology*. 1995; (62 Pt 3): p.279-288.
36. Silva AC. Biossorção de tório e urânio pela macroalga marinha *Sargassum filipendula*. [Dissertação de mestrado]. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Rio de Janeiro; 2010.
37. Ferraz A, Tavares M, Teixeira J. Utilização de sub-produtos da indústria cervejeira na remoção de crômio trivalente de soluções aquosa. [Tese de Doutorado]. Escola de Engenharia Universidade do Minho; 2007.
38. Costa A, Ferreira C, Reis M, Martins R. Pesquisa de materiais de baixo custo como alternativa para a remoção de metais pesados de efluentes industriais. Relatório de Projeto & Projeto de Investigação Laboratorial, Instituto Politécnico de Bragança; 2005.
39. Ho Y, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. 1999; (34 Pt 5): p.451-465.
40. Lazaridis NK, Karapantsios TD, Georgantas D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. *Water Research*. 2003; (37): p.3023-3033.
41. Aksu Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. Bulgaris* in a batch system: effect of temperature. *Separation and Purification Technology*. 2001; (21): p.285-294.
42. Ho YS. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*. 2006; (136) p.681-689.

- 
43. Ho YS, Wase DAJ, Forster CF. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environ Technol.* 1996; (17) p.71-77.
44. Vieira PMC. Utilização de materiais de baixo custo (cascas de camarão) para remoção de cromo. [Dissertação de Mestrado]. Bragança, 2009. Instituto Politécnico de Bragança.
45. Santos VA, Vasconcelos EC. Extrapolação de Dados Cinéticos Obtidos em Reatores Químicos Homogêneos. *Revista Química e Tecnologia.* 2002.
46. Fogler HS. *Elementos da Engenharia das Reações Químicas.* 4a Ed. 2002.
47. Seolatto A, Câmara M, Tavares CRG, Cossich ES, SILVA EA. Remoção de níquel(II) de soluções aquosas pela biomassa *Sargassum filipendula* em múltiplos ciclos de sorção-dessorção. *Acta Scientiarum. Technology.* 2009; (31 Pt 1): p.57-64.
48. Quamby J, Forster CF. An examination of the structure of uasb granules. *Water Science Tech.* 1995; (29): p.2449-2454.
49. Bezerra SMC. Influência do tempo de detenção hidráulica sobre a auto inoculação na partida de um reator UASB tratando Esgoto Sanitário. [Dissertação de Mestrado]. Universidade Federal da Paraíba - UFPB, Campina Grande; 1998.
50. Dixon NGH, Gambrell MP, Catunda PF, van Haandel AC. Removal of pathogenic organisms from the effluent of an upflow anaerobic digester using waste stabilization ponds. *Water Science Tech.* 1995; (31): p.275-284.
51. Offer R, Yerachmiel A, Shmuel Y. Marine macroalgae as biosorbents for cadmium and nickel in water. *Water Environment Research.* 2003; (75): p.246-253.