

3

Revisão Bibliográfica

3.1.

Metais pesados

O termo metais pesados é de definição ambígua, mas vem sendo intensamente utilizado na literatura científica como referência a um grupo de elementos amplamente associados à poluição ambiental causada por diversos tipos de atividades (Guilherme e Marchi, 2005; Amaral Sobrinho, 1993).

Conceitualmente, metais pesados são definidos como elementos que possuem densidade superior a 6 g.cm^{-3} ou raio atômico maior que 20. Essa definição é abrangente e inclui, inclusive, alguns ametais ou semi-metais, como o As e Se (Alloway, 1990; Meurer, 2004).

Alguns metais são essenciais aos seres vivos, tais como: Cu, Zn, Mn, Co, Mo e Se, enquanto outros não são essenciais, como: Pb, Cd, Hg, As, Ti e U, considerados metais tóxicos (Amaral Sobrinho, 1993).

Segundo Stevenson e Cole (1999), o ferro (Fe), zinco (Zn), manganês (Mn), cobre (Cu), boro (B), molibdênio (Mo) e níquel (Ni), em concentrações traço (baixas concentrações) são essenciais para as plantas. Por outro lado, o cobalto (Co), cromo (Cr), selênio (Se) e estanho (Sn), não são requeridos pelas plantas, mas são essenciais para os animais. Enquanto que o arsênio (As), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb), não são requeridos nem por plantas, nem por animais, e por isso, são extensivamente estudados (Alloway, 1990).

Caso o meio esteja sobrecarregado de metais pesados, os animais e vegetais absorverão quantidades excessivas destes elementos, podendo então sofrer intoxicação (Barros, 2001). A Tabela 1 apresenta alguns metais com suas funções biológicas e toxicidade relativa (Guilherme e Marchi, 2005).

Tabela 1. Função biológica e toxicidade para plantas e animais de alguns elementos-traço.

Elemento	Função biológica	Toxicidade relativa	
		Plantas	Mamíferos
Ag	Nenhuma conhecida	A	A
As	Nenhuma conhecida em animais. Constituinte de fosfolipídios em algas e fungos.	MA	A
Ba	Nenhuma conhecida	B	A
Be	Nenhuma conhecida	MA	A
Cd	Nenhuma conhecida	MA	A
Co	Essencial para mamíferos. Importante na fixação de N ₂ .	MA	M
Cu	Essencial para todos os organismos	MA	M
Hg	Nenhuma conhecida	A	A
Mn	Essencial para todos os organismos	BM	M
Mo	Essencial para quase todos os organismos	M	M
Ni	Nenhuma em mamíferos. Essencial para as plantas.	MA	M
Pb	Nenhuma conhecida.	M	A
Sb	Nenhuma conhecida.	M	A
Se	Essencial para mamíferos e algumas plantas.	MA	A
Tl	Nenhuma conhecida.	MA	A

Classificação de toxicidade: baixa (B), moderada (M) e alta (A)

As formas mais devastadoras dos metais pesados são aquelas que causam doenças imediatas ou letais. De acordo com Baird, (2002) a toxicidade causada por um metal em meio aquático depende da sua concentração, do pH e da quantidade de carbono dissolvido e em suspensão, já que interações como complexação e adsorção podem remover de forma satisfatória alguns íons metálicos e eliminar sua potencial interferência na atividade biológica

Os sintomas e o quadro clínico causado por intoxicação por metais pesados têm características bem específicas. Nos seres vivos, os dois principais mecanismos de atuação dos metais são na formação de complexos com os grupos funcionais das enzimas, que podem afetar o funcionamento do organismo e a combinação dos metais com as membranas celulares, que em alguns casos mais extremos, impedem completamente o transporte de substâncias essenciais, tais como os íons Na⁺ e K⁺, assim como o de substâncias orgânicas (Jordão *et al.*, 1999).

Bioquimicamente, a toxicidade dos metais pesados se deve a forte afinidade destes com o enxofre (Baird, 2002). Sendo assim, os grupos sulfidríla (-SH), comumente presentes nas enzimas que regulam a velocidade de reações metabólicas (essencial ao funcionamento do corpo humano), ligam-se aos cátions de metais pesados ingeridos ou às moléculas contendo tais metais. Consequentemente, a ligação resultante metal-enxofre altera o funcionamento da enzima, afetando toda a engrenagem metabólica do organismo (Baird, 2002).

3.2.

Contaminação por metais pesados - Um problema ambiental

Os metais são elementos que não se degradam no meio ambiente. Nos ecossistemas aquáticos os íons metálicos podem seguir diversos caminhos, como: interações iônicas simples, associação com partículas, precipitação, oxidações e reduções químicas e biológicas, complexação, adsorção e absorção por organismos vivos. A Figura 1 apresenta um esquema simplificado da acumulação de metais pesados lançados no meio ambiente. O efeito que um elemento metálico exerce sobre a fauna e a flora depende do metal e da concentração em que ele se encontra no meio ambiente podendo ser altamente prejudicial ao ser humano devido à possibilidade de causar intoxicações agudas, câncer e mutações genéticas (Barros, 2001).

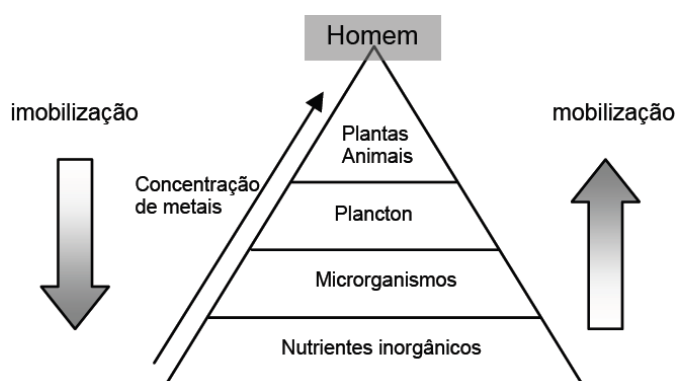


Figura 1. Destino dos metais pesados descartados de forma descontrolada no meio ambiente e a sua acumulação ao longo da cadeia alimentar (Ferraz, 2007).

A principal forma de emissão de metais pesados no meio ambiente é por meio das indústrias, uma vez que, pelas vias naturais, os lançamentos destes metais ocorrem em proporções muito baixas. A liberação de metais pelas indústrias representa um grande risco a todas às formas de vida, pois os metais quando em meio aquoso adquirem grande mobilidade e podem atingir áreas a quilômetros de distância do foco da contaminação (Braile e Cavalcanti, 1979).

A ação tóxica dos metais pesados sobre os microorganismos presentes nos efluentes afetam à capacidade autodepurativa das águas. Esses microorganismos são responsáveis pela decomposição da matéria orgânica lançada nos efluentes, sendo então os responsáveis pela recuperação das águas. Com isso, ocorre um aumento na demanda bioquímica de oxigênio (DBO), caracterizando um processo de eutrofização (Fellenberg, 1980). O processo de eutrofização causa vários problemas ambientais, tais como a deterioração do corpo receptor, odor pronunciado decorrente da decomposição anaeróbia, alteração de cor e de turbidez da água, redução no teor de oxigênio dissolvido, modificação da biota, bem como das condições de proliferação da mesma e da sobrevivência da fauna aquática superior, e até mesmo, levar a uma maior perda de água por evapotranspiração.

3.3.

Águas residuais

Águas residuais são as águas provenientes de diversos tipos de processos. Em média, 80% das águas utilizadas (seja para uso doméstico, hospitalar ou industrial) resultam em rejeitos, ou seja, em águas residuais (Dias *et al.*, 1999).

Diante da grande quantidade de efluentes gerados no mundo, foi necessário implementar leis ambientais para regularizar o descarte de efluentes, limitando desta forma a carga poluidora lançada no meio ambiente, principalmente, em sistemas aquáticos.

As características físicas e químicas das águas residuais variam em função do uso da água, podendo apresentar em sua composição, matéria orgânica, metais, assim como microorganismos patogênicos. Por isso, estas águas precisam ser tratadas adequadamente antes de serem descartadas para minimizar os impactos ambientais sobre o meio ambiente.

Nos últimos anos, as indústrias pressionadas pelas leis ambientais e pelo aumento da consciência da população, têm investido em tecnologias de tratamento de efluentes eficientes e ambientalmente amigáveis. Situação que tem sido observada mundialmente, não apenas pelas indústrias, mas também pelos cidadãos em suas atividades domésticas diárias (Mozeto e Jardim, 2002).

O progresso da conscientização ambiental, aliada a evolução organizacional com políticas públicas ambientais, foi acompanhado de alguns fenômenos importantes, dentre os quais:

- I. Desconhecimento sobre a problemática ambiental na década de 70;
- II. Consciência ambiental através dos movimentos ambientalistas que adotaram o termo “Educação Ambiental”;
- III. Ampliação da percepção ambiental que passou a abranger as questões de Segurança, Saúde e Proteção ao Meio Ambiente;
- IV. Formação de profissionais na área ambiental;
- V. E por fim, nos anos noventa, o desenvolvimento organizacional ecológico.

Estes passos são determinados principalmente pelas publicações científicas e a percepção do comprometimento da qualidade de vida e da finitude de matérias primas da natureza. Tiveram influência também, a divulgação na mídia de desastres ambientais, a ação de parlamentares “verdes”, o marketing ambiental, a internacionalização dos padrões de qualidade ambiental definidos na ISO 14000 e as legislações ambientais (Zimmermann, 2007).

Do consumo total de água, cerca de 22% são destinados as indústrias conforme mostra a Figura 2. Nos processos industriais, a água é utilizada para obtenção de produtos, higienização de equipamentos e instalações, na geração de vapor e em sistemas de refrigeração. Desta forma, estes efluentes industriais contêm diversos tipos de substâncias que podem ser altamente prejudiciais ao meio ambiente e aos seres humanos. É estimado um acúmulo de 300 mil a 500 mil toneladas de resíduos por ano nas águas provenientes das indústrias, que devem passar por um tratamento específico (Consumo Sustentável: Manual de educação, 2005).

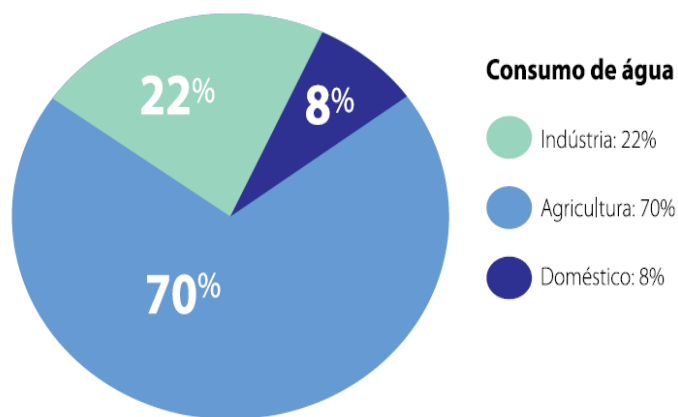


Figura 2. A distribuição do consumo de água no mundo segundo a Organização da Nações Unidas (Consumo Sustentável: Manual de educação, 2005).

Em consequência da necessidade do gerenciamento, do custo da água de processo e das novas políticas de saneamento, muitas empresas têm sido obrigadas a melhorar seus níveis de consumo, reuso e tratamento dos efluentes visando à produção industrial cada vez mais sustentável. Dentro desta nova situação, há necessidade de melhores sistemas de tratamento de efluentes.

Atualmente existe uma crescente aplicação de novas tecnologias (ou otimização de tecnologias já em uso) que sejam eficientes na remoção ou degradação de substâncias indesejadas (Tessele *et al.*, 2004).

3.4.

Padrões de qualidade da água e de lançamento de efluentes

A gestão da qualidade da água e os padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos são problemas que vêm sendo discutidos em diversos países, dando origem a diferentes abordagens sobre o tema.

No Brasil, o Ministério do Meio Ambiente através das Resoluções CONAMA 357 do ano de 2005 e 430 do ano de 2011, estabelecem a classificação e as diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos hídricos superficiais, e também os padrões de qualidade da água e as condições e padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos. O enquadramento tem por objetivo estabelecer metas de qualidade da água a serem atendidas em um determinado espaço de tempo, assegurando a necessária disponibilidade de água em padrões de qualidade adequados aos seus respectivos usos. As Tabelas 2 e 3 apresentam os valores

máximos de concentrações de elementos inorgânicos em águas de Classe 3, que após tratamento, são destinadas ao abastecimento para consumo humano, à irrigação, à pesca e à recreação (sendo esta a menos restritiva dentre as classes de água doce) e ainda, das condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos, respectivamente.

Tabela 2. Limites máximos permitidos para concentração de substâncias inorgânicas em água doce Classe 3 - Resolução CONAMA 357/2005.

<i>Parâmetros inorgânicos</i>	<i>Valor Máximo</i>	<i>Parâmetros inorgânicos</i>	<i>Valor Máximo</i>
Alumínio dissolvido	0,2 mg/L	Fósforo total (ambiente intermediário)	0,075 mg/L
Arsênio total	0,033 mg/L	Fósforo total (ambiente lóntico)	0,15 mg/L
Bário total	1,0 mg/L	Lítio total	2,5 mg/L
Berílio total	0,1 mg/L	Manganês total	0,5 mg/L
Boro total	0,75 mg/L	Mercurio total	0,002 mg/L
Cádmio total	0,01 mg/L	Níquel total	0,025 mg/L
Chumbo total	0,033 mg/L	Nitrato	10,0 mg/L
Cianeto livre	0,022 mg/L	Nitrito	1,0 mg/L
Cloreto total	250 mg/L	Prata total	0,05 mg/L
Cobalto total	0,2 mg/L	Selênio total	0,05 mg/L
Cobre dissolvido	0,013 mg/L	Sulfato	250 mg/L
Cromo total	0,05 mg/L	Sulfeto	0,3 mg/L
Ferro dissolvido	5,0 mg/L	Urânio total	0,02 mg/L
Fluoreto total	1,4 mg/L	Vanádio total	0,1 mg/L
Fósforo total (ambiente lântico)	0,05 mg/L	Vanádio total	0,1 mg/L
		Zinco total	5,0 mg/L

Tabela 3. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes de substâncias inorgânicas estabelecido pela resolução CONAMA 430/2011.

<i>Parâmetros inorgânicos</i>	<i>Valor Máximo</i>	<i>Parâmetros inorgânicos</i>	<i>Valor Máximo</i>
Arsênio total	0,5 mg/L	Ferro dissolvido	15,0 mg/L
Bário total	5,0 mg/L	Fluoreto total	10,0 mg/L
Boro total	5,0 mg/L	Manganês dissolvido	1,0 mg/L
Cádmio total	0,2 mg/L	Mercurio total	0,01 mg/L
Chumbo total	0,5 mg/L	Níquel total	2,0 mg/L
Cianeto total	1,0 mg/L	Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L
Cromo hexavalente	0,1 mg/L	Prata total	0,1 mg/L
Cromo trivalente	1,0 mg/L	Selênio total	0,3 mg/L
Estanho total	4,0 mg/L	Sulfeto	1,0 mg/L
Cobre dissolvido	1,0 mg/L	Zinco total	5,0 mg/L

3.5. Cobalto

O cobalto apresenta-se como Co(II) e Co(III), sendo a forma reduzida a mais estável. Compostos contendo os estados de oxidação -1, +1, +4 e +5 são raros (Cotton *et al.*, 1999). Geralmente o cobalto está associado ao níquel e ao arsênio. É um elemento relativamente raro, ocorre na crosta terrestre em teores de 0,001 - 0,002%, onde é encontrado na forma de minérios, tais como a cobaltita (CoS_2 . CoAs_2), linaeita (Co_3S_4), esmaltita (CoAs_2) e eritrita ($3\text{CoO}.\text{As}_2\text{O}_5.8\text{H}_2\text{O}$) (Merck Index, 1996).

É encontrado em pequenas quantidades no solo, rochas, ar, água, plantas e animais. Sua disseminação no meio ambiente se deve a ação do vento, as erupções vulcânicas, incêndios florestais e processos erosivos em solos ricos em minério de cobalto. Também podem atingir a atmosfera pela queima de combustíveis fósseis e a partir de indústrias relacionadas à mineração, processamento de petróleo, produtos químicos contendo cobalto e produção de ligas metálicas (ATSDR, 2004). A Tabela 4 apresenta algumas fontes de exposição ambiental mencionadas na literatura.

Tabela 4. Fontes de exposição ambiental ao cobalto mencionados na literatura (Alves e Della Rosa, 2003).

Fonte de exposição	Concentração	Referência
Solo	1 – 40 mg.kg^{-1}	Comission of Communities Industrial Health and Safety, 1987.
Dieta Brasileira	11 – 36 $\mu\text{g.dia}^{-1}$	Fávaro <i>et. al.</i> 1997.
Água potável	0,1 – 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$	Elinder e Friberg, 1986.
Ar ambiente	< 10 ng.m^{-3}	IARC (International Agency for Research on Cancer, 1991).

Para os seres humanos, o cobalto é considerado um elemento essencial e sua carência pode causar anemia. Ele faz parte da constituição da vitamina B12. Em geral, a ingestão média diária desse elemento é de 11 μg , cuja finalidade é melhorar a produção de glóbulos vermelhos e a absorção de ferro pelo organismo (ATSDR, 2004). Por outro lado, a exposição a altas doses pode causar efeitos tóxicos.

3.5.1. Aplicabilidade do Cobalto

O cobalto é um elemento que tem diversos usos e na maioria das aplicações, sua substituição acarreta em diminuição da qualidade e do desempenho do produto. Ele é bastante utilizado na fabricação de ligas e super ligas a partir da mistura com alumínio, níquel e outros metais. Esses materiais obtidos apresentam grande resistência mesmo em aplicações extremas, tais como em turbinas a gás e em motores de aeronaves por serem resistentes à corrosão e desgaste. Algumas ligas de cobalto são utilizadas como biomateriais, como por exemplo, em articulações do quadril e dentes (Cobalt Development Institute, 2010). O cobalto é também utilizado na fabricação de baterias e ferramentas diamantadas. Outro uso importante do cobalto é como pigmento azul para produção de cerâmica, vidro e tintas. Na forma radioativa o cobalto é usada como fonte de radiação nuclear para tratar pacientes com câncer. As estimativas sobre a demanda nos segmentos individuais de mercado do cobalto em 2009 são mostradas na Figura 3.

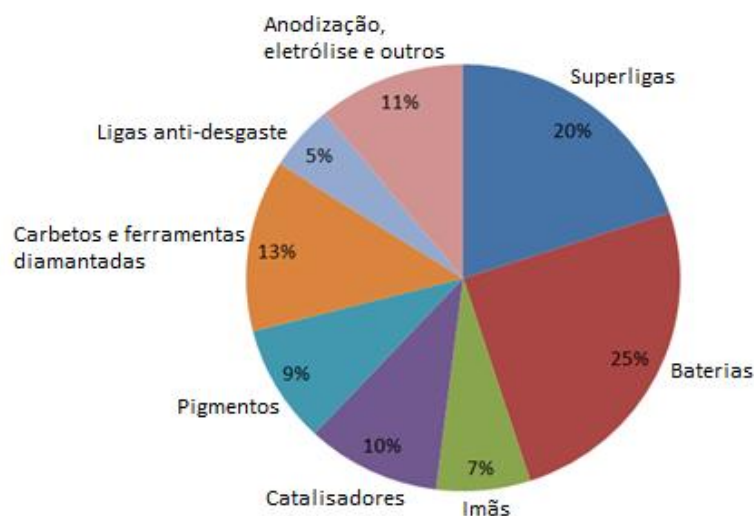


Figura 3. O mercado mundial do cobalto em 2009 (Cobalt Development Institute, 2010).

Em 2009, o uso de cobalto em baterias recarregáveis aumentou em 25% com projeção de aumentar em torno 45% em 2018. Essas baterias são utilizadas em veículos híbridos elétricos (VHE), computadores, celulares, ferramentas portáteis, eletroeletrônicos de áudio/visual e em diversos tipos de dispositivos

eletrônicos. O segmento que apresentou maior crescimento foi de aplicações em baterias e de VHE devido a redução da poluição do ar e do consumo de combustíveis fósseis em pelo menos 50% em relação aos veículos convencionais (Geovic Mining Corp, 2011).

A Tabela 5 lista os maiores produtores de cobalto do mundo. No Brasil, o cobalto é produzido como subproduto da mineração de níquel, em Serra da Fortaleza/MG e em Niquelândia/GO representando 3% e 97% da produção nacional, respectivamente. Após a mineração, o minério é encaminhado para a refinaria de São Miguel Paulista/SP onde é produzido o cobalto eletrolítico (DNPM, 2008).

Tabela 5. Produção mundial de cobalto refinado e as reservas estimadas em 2009 para vários países (Cobalt Development Institute, 2010).

<i>País</i>	<i>Produção Mineral</i>	<i>Toneladas de 1000 x Reservas</i>	<i>Toneladas de 1000 x Reservas Base</i>
Austrália	6,300	1,500	1,800
Brasil	1,000	29	40
Canadá	5,000	120	350
China	6,200	72	470
RDC *	25,000	3,400	4,700
Cuba	3,500	500	1,800
Marrocos	1,600	20	n / a
Nova Caledônia	1,300	230	860
Rússia	6,200	250	350
Estados Unidos	0	33	860
Zâmbia	2,500	270	680
Outras	3,200	180	1,100
Total	62,000	6,600	13,000
* República Democrática do Congo			

3.5.2. Toxicidade

Estudos experimentais com animais e observações realizadas em seres humanos têm demonstrado que o cobalto é absorvido pelo trato gastrointestinal e pela via respiratória e sua velocidade de absorção depende da solubilidade dos compostos, da presença de ferro, aminoácidos e proteínas (Alves e Della Rosa, 2003; Elinder e Friberg, 1986; Tsalev e Zaprianov, 1983).

As maiores concentrações de cobalto, quando ingeridas pelo organismo, são encontradas no fígado. Mas pode ser encontrado também, porém em menores concentrações, nos rins, na tireóide, nas glândulas adrenais, no coração, baço, pâncreas, cérebro e pulmão (Tsalev e Zaprianov, 1983). Não há indicações de que o cobalto se acumule no organismo com o passar dos anos. Uma vez absorvido, pelo trato gastrointestinal ou respiratório, ele é excretado principalmente pela urina (Elinder e Friberg, 1986). A eliminação urinária é caracterizada por uma fase rápida de poucos dias de duração e uma fase lenta, com meia-vida biológica de 2 a 15 anos (Tsalev e Zaprianov, 1983).

Um possível mecanismo que explique a toxicidade do cobalto sobre o sistema cardiovascular pode envolver a inibição da desidrogenase mitocondrial com consequente falência da respiração celular (Seghizzi *et al.*, 1994). Efeitos sobre a tireóide também foram observados em indivíduos expostos a $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ de massa corporal por dia durante algumas semanas. Foram relatados também problemas de visão após uma dieta com $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$ de massa corporal por dia durante 6 semanas (ATSDR, 2004).

3.5.3. Toxicodinâmica

Os alvos da ação tóxica são os processos bioquímicos que ocorrem nas células, especificamente nas enzimas e/ou membranas de células e organelas. O efeito tóxico do metal envolve, geralmente, interação entre o metal livre na forma de íon com o sítio alvo (Klaasen, 1996). O mecanismo de toxicidade do Co, evidenciado experimentalmente nos processos metabólicos e em órgãos e glândulas, inclui: substituição do Zn pelo Co, provocando deficiência de zinco (Marshall e Bangert, 1995), alterações no metabolismo de carboidratos com

diminuição da utilização de glicose, da captação do oxigênio e na produção de energia. O cobalto pode provocar diminuição reversível na captação de iodo pela tireóide, causar danos às células do pâncreas provocando hiperglicemia, causar redução da função hepática com infiltração gordurosa, alterações enzimáticas nos hepatócitos resultando no aumento de enzimas hepáticas no soro.

Segundo o International Agency for Research on Cancer (1991), o Co e os compostos de Co são considerados potencialmente carcinógenos ao homem devido às fortes evidências de carcinogenicidade em estudos com animais.

3.6.

Manganês

O manganês, como metal, é similar ao ferro nas suas propriedades físico-químicas. No entanto, naturalmente, ele aparece como um componente presente em uma grande variedade de minerais, incluindo óxidos, carbonatos, fosfatos e silicatos. O manganês aparece mais abundantemente na pirolusita (essencialmente MnO_2) e psilomelanita ($\text{BaMn}_8\text{O}_{16}(\text{OH})_4$, hidróxido de manganês e bário) e, em menor quantidade, a rodocrosita (MnCO_3) e outros. Grandes quantidades de manganês são encontradas no fundo dos oceanos, mas as tentativas para encontrar métodos economicamente viáveis de exploração foram abandonados na década de 1970, porém são vistos como fontes potencialmente valiosas para o futuro.

O manganês apresenta os estados de oxidação +2 (forma mais solúvel) e +4 (forma menos solúvel) e quando em meio aquoso, desenvolve coloração negra.

Este metal apresenta papel importante como um elemento essencial na manutenção da saúde humana, apesar de sua função não ser bem compreendida devido as reações complexas que envolvem o íon metálico e as enzimas (ATSDR, 2008).

Os seres humanos têm mecanismos de controle homeostático em que o nível de manganês é regulado para mantê-lo no intervalo desejado. As investigações médicas sobre os efeitos decorrentes de um excesso ou deficiência de manganês no organismo humano ainda estão sob investigação (ATSDR, 2008). Mas, de acordo com a ANVISA, a dose diária recomendada do metal é 2,5 a 5 mg.

3.6.1. Aplicabilidade do Manganês

O manganês tem grande aplicabilidade na vida cotidiana. Ele é usado na fabricação de objetos de aço, pilhas e baterias portáteis, latas de alumínio. Sua função é melhorar as propriedades físicas do material. Nos processos siderúrgicos, atividade que consome 90% do Mn produzido anualmente, é utilizado como elemento de liga na fabricação de aço.

Duas das propriedades mais importantes do manganês se devem a sua combinação com o enxofre e a sua capacidade de desoxidação. Segundo a Minerals CNTIC e Resources Corporation, cerca de 30% do manganês utilizado atualmente se deve às suas propriedades de desoxidação, enquanto 70% é usado como elemento de liga. O International Manganese Institute (IMnI) faz algumas citações quanto as utilidades do manganês, dentre as de maior importância temos:

- ✓ Pequenas quantidades de Mn são utilizadas para aumentar a resistência à corrosão de ligas de alumínio.
- ✓ Em ligas de cobre, são adicionadas em média 1 a 2% de Mn para melhorar a resistência e a trabalhabilidade a quente.
- ✓ Com a finalidade de redução de custos, o Mn pode substituir parte do níquel em ligas de níquel-prata.
- ✓ O Mn também é elemento de liga para o titânio, ouro, prata, bismuto, para aplicação na indústria eletrônica.
- ✓ Por fim tem-se utilizado em purificação de água potável, tratamento de águas residuais e em controle de pragas agrícolas, por ser bactericida e fungicida, devido as suas propriedades como agente oxidante.

A demanda mundial de manganês depende diretamente das necessidades das indústrias siderúrgicas. Existem inúmeros tipos de aço e cada um requer uma quantidade diferente de manganês.

De acordo com esta mesma fonte (IMnI), só a China representa mais de 60% das importações globais. Alguns países produtores, como a Austrália, o Brasil, Gabão e África do Sul são responsáveis por cerca de 74% das exportações em 2009.

Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), o Brasil é o segundo maior produtor de minério de manganês, com aproximadamente 1,7

milhões de toneladas de concentrado em 2010, conforme mostra a Tabela 6. Esse número representa 18% da produção mundial que é de 10 milhões de toneladas. A China é a maior produtora desse minério com 24% do total produzido.

Tabela 6. Maiores produtores mundiais de minério de manganês (U.S. Geological Survey, 2010).

<i>País</i>	<i>Produção de Mina</i>		<i>Reservas</i>	<i>Produtor</i>
	<i>2009</i>	<i>2010</i>		
Austrália	2,140	2,400	93,000	Minerals Limited consolidado
				Eylandt Groote Co Empresa de Mineração Pty Ltd (GEMCO)
Brasil	730	830	110,00	A Companhia Vale do Rio Doce (Vale)
China	2,400	2,800	44,000	Guangdong Xinrong Luoding Mengkuang
				Guangxi Zhuang Região Autónoma da mina de manganês Daxin
				Hunan Dongfang
				Taojiang, Xiangtaoyuan
				Xiangtan mina de manganês
Gabão	881	1,400	52,000	Eramet Camilog
Índia	980	1,100	56,000	India Manganês Ltd
México	169	210	4,000	Compañia Minera Autlán SAB de CV
África do Sul	1900	2,200	120,000	Assmang
				Samancor Manganês
Ucrânia	375	580	140,000	Marganetsky Governo
				Ordzhonikidzovsky Governo

Unidade: 10³ t

O IBRAM indica que, no Brasil, as maiores reservas de minério de Mn estão concentradas no estado de Minas Gerais com 87% do total estimado, seguido pelo Mato Grosso do Sul com 6,5%, Pará com 4,3% e outros estados representando 2,2%.

A exportação do Manganês em 2010 atingiu 2,5 milhões de toneladas, o que representou um aumento de 56% em relação ao ano anterior, quando foram exportados 1,6 milhões de toneladas, conforme mostra a Figura 4.

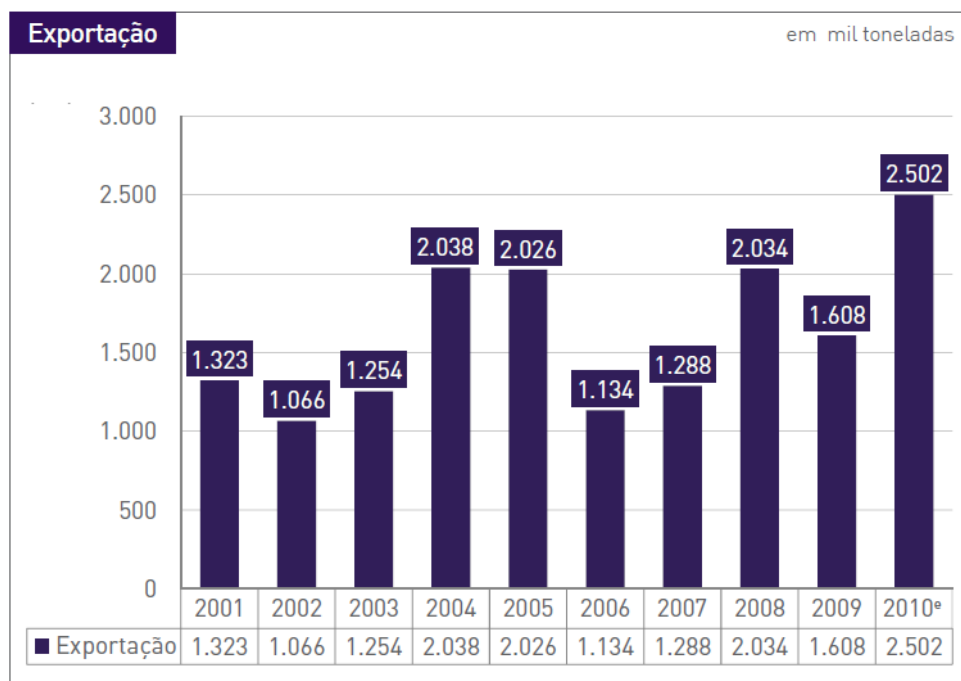


Figura 4. Quantidade de minério de manganês exportadas pelo Brasil Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM, 2010).

3.6.2. Toxicidade

A Sociedade Brasileira de Engenharia de Segurança aponta que a exposição excessiva ao manganês provoca efeitos tóxicos ao sistema nervoso central, respiratório, cardíaco e reprodutor. O sistema nervoso central é o alvo crítico dessa exposição, uma vez que mesmo em baixas concentrações, os efeitos observados no sistema nervoso central são os mais preocupantes (Remião, 2004). As causas mais comuns de intoxicação por Mn são devidas a inalação em indústrias e em minas (Shils *et al.*, 1994). Existem relatos de deficiência intelectual devido aos efeitos neurotóxicos em crianças pelo consumo de água contaminada em altas concentrações por períodos prolongados (Menezes Filho, 2009).

Inicialmente, os indivíduos infectados por manganês apresentam sintomas neuropsiquiátricos, como: excitação psicomotora, irritabilidade, perda de memória, insônia, dificuldade de concentração, anorexia, salivação, dentre outros. Pode ocorrer ainda, período psicótico, manifestado por alucinações, delírios e comportamento compulsivo. Estes fenômenos têm sido designados de

manganismo ou loucura mangânica apresentando alguns efeitos semelhantes à doença de Parkinson (Remião, 2004).

3.6.3. Toxicodinâmica

No sangue, o manganês encontra-se principalmente nos eritrócitos. Em níveis mais elevados é possível encontrá-lo no fígado conjugado aos sais biliares. O papel do manganês é considerável na medida em que ele ativa numerosas enzimas importantes em variados processos fisiológicos (Remião, 2004).

A absorção gastrointestinal do manganês é menor que 5% e ocorre ao longo do intestino delgado. É transportado ao plasma, e é largamente distribuído no organismo. Concentra-se em mitocôndrias e em tecidos ricos nesta organela, tais como pâncreas, fígado, rins e intestinos. A meia vida biológica é de 37 dias sendo que o cérebro uma vez que atravessa a barreira hemato-encefálica, sua meia vida é maior. É eliminado pela bile e reabsorvido no intestino delgado, mas a principal via de excreção são as fezes (Casarett e Doull, 2001).

3.7.

Tecnologias de tratamento de efluentes: Métodos convencionais

Vários fatores devem ser levados em consideração para a escolha da tecnologia a ser adotada para o tratamento dos efluentes, tais como: o volume do efluente a ser tratado, a composição química, as condições locais e, os limites estabelecidos pela legislação local.

Dentre as várias tecnologias convencionais utilizadas tem-se: o tratamento biológico, filtração por membrana, adsorção em zeólitas sintéticas ou carvão ativado, troca iônica, precipitação química, coagulação/floculação, flotação, eletroquímica e extração com solventes (Kurniawan *et al.*, 2006; Zhou *et al.*, 1999), entretanto, a escolha do processo de tratamento leva em consideração as suas vantagens e desvantagens, a sua viabilidade técnica e econômica (Pino, 2005; Boniolo, 2008; Cossich, 2000; Lavarda, 2010; Braile e Cavalcanti, 1979). Nos tópicos a seguir serão citadas algumas destas técnicas, apresentando algumas vantagens e desvantagens de cada tecnologia.

3.7.1. Precipitação química

De acordo com a literatura (Kurniawan *et al.*, 2006; EPA, 2000; Zhou *et al.*, 1999), a precipitação química é o método mais utilizado para o tratamento de efluentes na indústria galvânica. As principais vantagens deste método se devem a tecnologia e os agentes alcalinizantes que apresentam operação simples e de baixo custo. A desvantagem do método é a grande quantidade de precipitado gerado como resíduo, uma vez que a disposição final desta lama deve ser realizada em aterros industriais controlados ou, quando possível, pode ser enviado para co-processamento, o que representa custos significativos de implantação e manutenção, consistindo, ainda, em um impacto ambiental considerável (Neto *et al.*, 2008).

3.7.2. Troca iônica

As resinas de troca iônica são pequenas esferas poliméricas carregadas com hidrogênio (cátions) ou hidroxilas (ânions). O processo de remoção de íons por troca iônica é simples: as resinas catiônicas trocam seus hidrogênios (H^+) por cátions, enquanto que, as resinas aniônicas trocam suas hidroxilas (OH^-) por ânions. Como é um processo químico, quando a resina troca todos seus hidrogênios ou hidroxilas, é necessário regenerá-la.

As resinas de troca iônica são bastante utilizadas em sistemas industriais, como exemplo se pode citar seu uso em processo de desmineralização de águas para alimentação de caldeiras de alta, média e baixa pressão. Também são empregadas em processo industrial para obtenção de produtos alimentícios, produção de bebidas. A tecnologia de troca iônica também possui algumas limitações, pois antes de ser empregada, é necessária uma etapa de pré-tratamento para a remoção de sólidos suspensos. Além disso, as resinas de troca iônica não estão disponíveis para todos os metais pesados e ainda apresentam um alto custo operacional (Kurniawan, *et al.* 2006).

3.7.3. Filtração por membranas

Membrana pode ser definido como um filtro que elimina todos os compostos maiores do que seu peso molecular de corte (Florido, 2004). Os processos de membranas mais apropriados para obter uma água de qualidade desejável, dependem dos compostos a serem eliminados da água de alimentação (Ribeiro e De Luca, 1998). O emprego de filtração por membranas é dividido em quatro categorias, de acordo com seus pontos de cortes e seletividade representados pela Figura 5.

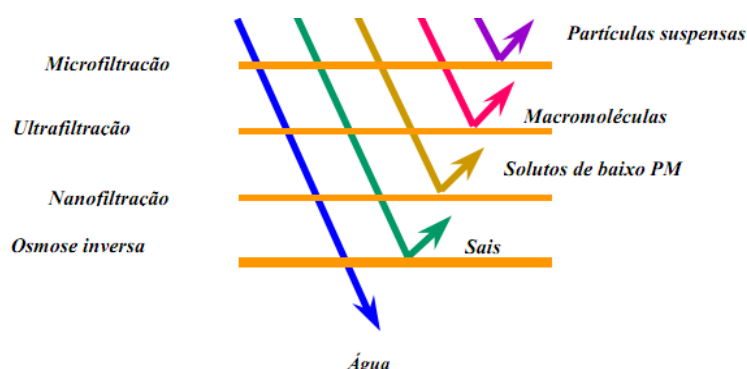


Figura 5. Solutos retidos pelas diferentes membranas (Gomes, 2009).

O emprego da filtração por membranas apresenta algumas desvantagens, pois é uma tecnologia de custo elevado e há necessidade de troca periódica das membranas (Crozes *et al.*, 1997).

3.7.4. Flotação

A flotação é uma técnica de separação de partículas, agregados ou gotículas (óleos/orgânicos emulsificados em água) através da adesão a bolhas de ar. As unidades formadas por bolhas e partículas (ou gotículas), apresentam uma densidade aparentemente menor do que o meio aquoso e flutuam ou flotam até a superfície do reator, onde são removidos (Tessele *et al.*, 2004).

Nos efluentes das indústrias minero-metalúrgicas aplica-se a flotação com os seguintes objetivos: remoção/recuperação de íons, complexos, quelatos, macromoléculas, tensoativos; separação de óleos emulsificados ou não,

compostos orgânicos, redução da demanda biológica de oxigênio e da demanda química de oxigênio (Tessele *et al.*, 2004).

A flotação depende muito das características superficiais / interfaciais do sistema partículas / bolhas. A “captura” aumenta com a diminuição do tamanho das bolhas e com o aumento do tamanho de partículas. A eficácia desta técnica depende do fluxo da área superficial de bolhas disponíveis, de parâmetros hidrodinâmicos, de fatores termodinâmicos associados à interação hidrofóbica entre bolhas e partículas e de fatores cinéticos (Rubio, 2003).

3.7.5. Floculação/Coagulação

O processo de coagulação/floculação tem sido utilizado para o tratamento de água potável e de efluentes industriais, tanto como etapa de pré-tratamento como etapa de tratamento terciário. Sais de ferro e de alumínio são amplamente utilizados como coagulantes primários para promover a formação de agregados e subsequente remoção de contaminantes. Neste processo as partículas são previamente desestabilizadas e recebem agitação controlada para que se aumente a probabilidade de ocorrência dos choques. A fenomenologia da floculação baseia-se em dois mecanismos: adesão e transporte. O primeiro está relacionado às cargas superficiais das partículas, que devem ser alteradas durante a coagulação para que os choques sejam efetivos. O segundo mecanismo refere-se à agitação introduzida ao meio (Santos, 2004).

Coagulação/floculação é um processo físico-químico cuja finalidade é promover a agregação de colóides e partículas dissolvidas em flocos maiores, condição que facilita a sedimentação e remoção (Licskó, 1997). O curto tempo de residência e o baixo custo tornam a coagulação química uma técnica bastante usada no meio industrial. A *American Water Works Association* (1989) sugere a coagulação como o melhor tratamento para remoção de efluentes com corantes.

3.7.6. Adsorção

A adsorção é uma operação unitária na qual ocorre a acumulação de uma substância em uma interface/superfície, havendo transferência de massa da fase

fluida para a superfície do sólido. Neste processo, as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas na superfície do adsorvente (Ruthven, 1984). A eficiência da adsorção depende de fatores como: temperatura, polaridade da substância, pH do meio, pressão e área superficial - os sólidos porosos como o carvão são ótimos adsorventes (Furlan, 2008) em função da grande área superficial.

A uma temperatura constante a quantidade adsorvida aumenta com o incremento da concentração do adsorbato em solução, mas geralmente a quantidade adsorvida aumenta menos do que proporcionalmente à concentração, devido à saturação gradual da superfície (Santos, 2003).

Existem dois tipos principais de adsorção: física e química. A adsorção física é não-específica, rápida e reversível. Apresenta baixo valor de calor de adsorção. Para este tipo de adsorção pode-se ter várias camadas de moléculas adsorvidas. O adsorbato encontra-se ligado à superfície somente por forças de Van der Waals - forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos (Santos, 2003). A adsorção química é específica e envolve a formação de um composto bidimensional, a substância adsorvida reage com a superfície do adsorvente havendo a formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato (Ruthven, 1997).

A técnica de adsorção tem ganhado certo favoritismo em relação a outros métodos convencionais. Isto se deve à sua eficiência na remoção de poluentes, custo operacional, flexibilidade, simplicidade do projeto e facilidade de operação. Contudo, uma etapa importante para obtenção de um processo eficiente consiste na escolha de um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e durabilidade e ainda serem disponíveis comercialmente a custo baixo (Silvas, 2010).

3.8. **Biossorção**

Dentre as técnicas emergentes mais estudadas destacam-se aquelas baseadas no fenômeno de sorção de íons (adsorção ou absorção) com materiais de origem biológica combinada ou não com a flotação. As técnicas disponíveis envolvem a biossorção ou a bioacumulação. Na biossorção, as substâncias são adsorvidas pela biomassa de organismos mortos (bactérias, algas, fungos ou organismos de

origem vegetal), enquanto na bioacumulação a remoção envolve processos ativos metabólicos de microorganismos vivos (Ciminelli, 2006).

O processo da biossorção surge como uma alternativa aos métodos convencionais para remoção de metais pesados de soluções diluídas ($1 - 100 \text{ mg.L}^{-1}$), como um processo complementar ao tratamento convencional de efluentes. Este processo consiste essencialmente na ligação de espécies químicas metálicas em biossorbentes, conforme mostra a Figura 6.

O interesse na aplicação da técnica de biossorção na remoção de metais pesados de efluentes se deve ao baixo custo da matéria-prima (que dependem dos procedimentos de preparação, do método de imobilização e/ou secagem da matéria prima), a sua grande disponibilidade, minimização do volume de lodos químicos e/ou biológicos a serem dispostos e alta eficiência para tratamento de efluentes muito diluídos. Estes materiais podem ser encontrados em rejeitos fabris e na agricultura, em fermentações industriais, em plantas aquáticas e no cultivo microbiológico. A biossorção depende da disponibilidade dos grupos funcionais na superfície celular e da natureza do metal.

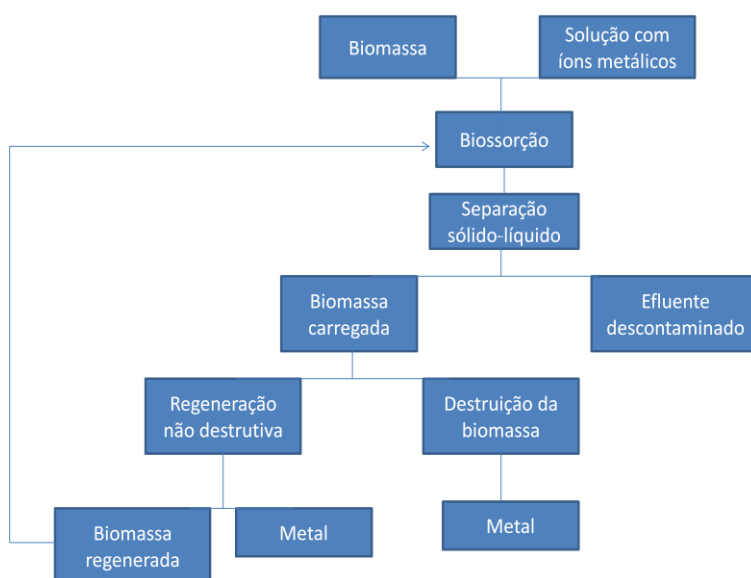


Figura 6. Esquema resumido da biossorção de metais pesados em solução aquosa por biomassa (Benvido da Luz *et al.*, 2002).

3.8.1. Mecanismos da bioissorção

A bioissorção de metais pesados por biomassas envolve vários mecanismos que quantitativa e qualitativamente diferem em função das espécies usadas, da origem da biomassa e do seu processamento (Sag e Kutsal, 1996). Dada a complexidade dos biomateriais, é possível que vários mecanismos (troca iônica, complexação, adsorção física e/ou química, coordenação, quelação e microprecipitação inorgânica) ocorram durante a bioissorção, e a predominância de um determinado mecanismo depende do bioissorvente e das condições ambientais do meio em estudo (Volesky, 2001).

O entendimento dos mecanismos envolvidos na bioissorção não é uma simples questão de interesse acadêmico, uma vez que benefícios práticos são obtidos quando se conhece os mecanismos da reação. Para prever quantitativamente quanto um determinado fator influencia na remoção de íons metálicos por bioissorção, deve-se utilizar modelos matemáticos baseados no mecanismo predominante do processo. Por exemplo, sabendo que o mecanismo de bioissorção é baseado principalmente na troca iônica, fica evidente que as mudanças na força iônica da solução afetam a remoção do metal pesado. Além disso, a escolha de um método de dessorção apropriado também depende do mecanismo envolvido.

3.8.2. Tipos de mecanismos

Adsorção: Os íons metálicos podem ser adsorvidos a grupos da superfície celular, sendo que a importância relativa de cada grupo é difícil de determinar (Ahluwalia e Goyal, 2007). A ligação de íons metálicos à parede celular tanto pode ocorrer por adsorção física, na qual os íons são atraídos pelo potencial negativo da parede celular, estabelecendo-se uma ligação eletrostática que não é específica e não é influenciada pela valência do metal, como pode ocorrer por adsorção química (quimioissorção) que envolve a ligação específica de metais a sítios de ligação da parede celular. Este tipo de ligação pode até ocorrer na presença de um potencial repulsivo (Kefala *et al.*, 1999).

Troca iônica: Diversos estudos de bioabsorção de metais relatam a ocorrência de liberação de espécies iônicas do bioabsorvente como prótons, que provocam a redução do pH do meio com correspondência estequiométrica entre íons libertados e sorvidos (Kratochvil e Volesky, 1998; Figueira *et al.*, 2000).

Em geral, biomassas apresentam numerosos grupos moleculares que possuem sítios de troca iônica (Ahluwalia e Goyal, 2007; Volesky, 2001). Segundo Davis *et al.* (2003) é importante esclarecer que o termo troca iônica não identifica explicitamente o mecanismo de ligação envolvido, uma vez que eles podem ocorrer por forças eletrostáticas ou forças de London - Van der Waals, ligações químicas, iônicas ou covalentes.

Precipitação: Corresponde à formação de precipitados de metais insolúveis resultante da interação com produtos metabólicos. A percepção da importância deste processo na formação de minerais e na evolução geoquímica é uma das áreas com grande potencial e interesse de investigação no domínio das interações metal-microrganismos (Barkay e Schaefer, 2001). A precipitação tanto pode ocorrer de forma dependente como independente do metabolismo. No primeiro caso a remoção de metal está associada com um sistema de defesa ativo dos microrganismos, que reagem na presença de metais tóxicos produzindo compostos que favorecem a sua precipitação. No segundo caso, pode ocorrer por consequência de uma interação química entre o metal e a superfície celular (Veglio e Beolchini, 1997).

Complexação: Neste caso, a remoção de metais ocorre através da formação de complexos na superfície celular (Veglio e Beolchini, 1997) resultante da combinação de um cátion com moléculas ou ânions com pares de elétrons livres. O caráter da formação de um complexo pode ser eletrostático ou covalente. Na complexação, o cátion metálico é o átomo central e o ânion ou molécula ao qual se liga são denominados ligantes. A complexação extracelular ocorre pela interação dos metais com os polímeros excretados pelos microrganismos ou matéria orgânica acumulada a partir da biomassa inativa. Os polímeros extracelulares incluem polissacarídeos, proteínas e ácidos nucleicos. Alguns tipos de microrganismos têm como agentes quelantes moléculas de baixo peso molecular designados de sideróforos, sintetizados e excretados para captar e fornecer o ferro de que necessitam para a sua atividade metabólica (Gavrilescu, 2004).

Quelação: Os quelatos são complexos onde há um composto orgânico unido ao metal em pelo menos dois sítios disponíveis. Nem sempre todos os complexos são quelatos (Pino, 2005).

Coordenação: Neste tipo de reação, o átomo ou o íon central, juntamente com todos os ligantes formam a esfera de coordenação. Coordenação se refere à "ligações covalentes coordenadas" entre os ligantes e o átomo central. Em geral, um complexo implica uma associação reversível de moléculas, átomos ou íons através de ligações químicas fracas.

Microprecipitação inorgânica: Ocorre quando existe alguma variação nas condições ambientais próximas da superfície do sorvente (biomassa) gerando variação de pH que leva à precipitação (Pino, 2005).

3.8.3.

Variáveis que afetam a bioissorção

Dentre os vários parâmetros que podem afetar o processo de bioissorção de metais, podem-se destacar: a) as características do metal (peso atômico, raio iônico, valência, etc.); b) as condições ambientais (pH, temperatura, força iônica, tempo de contato, competição por sítios de ligação, etc.); e c) a natureza do bioissorvente que pode determinar diferenças na seletividade e afinidade (tipo, espécie de microorganismo, condições de crescimento, fisiologia) (Chen e Wang, 2007; Dostalek *et al.*, 2004; Pagnanelli *et al.*, 2003; Tsezos *et al.*, 1997; Volesky, 1987).

a) Características dos elementos metálicos

A forma como os íons metálicos vão se ligar a um bioissorvente depende do tipo e da preferência para formação de ligações iônicas ou covalentes.

Os íons metálicos podem se dividir em três classes: A, B e os de transição (Brady e Tobin, 1995; Tsezos *et al.*, 1996). Os metais da classe A (metais fortes) têm a seguinte ordem de preferência para formar ligação com átomos doadores de elétrons em adsorventes biológicos: $O > N > S$, formando facilmente complexos com doadores de oxigênio como HO^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , COO^- , enquanto que os metais da classe B, ou metais fracos, têm a ordem inversa de preferência para formar ligação. As ligações dos elementos da classe A com os ligantes têm caráter

predominantemente iônico, enquanto que os elementos da classe B são metais fracos polarizáveis que formam preferencialmente ligações covalentes (Kogej e Pavko, 2001; Tsezos *et al.*, 1996). Segundo este princípio os metais fortes têm preferência para se ligar a bases fortes, e os metais fracos preferencialmente associam-se a bases fracas. Os metais que não se incluem nestes dois grupos constituem a classe de transição (Mack *et al.*, 2007).

O potencial de um metal para complexar um ligante depende do seu poder de polarização, ou seja, da razão carga/raio do cátion. Um cátion de elevado poder de polarização tem uma elevada densidade de carga positiva e é descrito como um ácido de Lewis forte. A energia do orbital de valência vazio do íon metálico é tomado como uma medida da sua capacidade para aceitar elétrons e assim formar ligações covalentes. A energia do orbital está relacionada com a eletronegatividade (X_m). O índice covalente é calculado por $X^2(r + 0,85)$, onde r é o raio iônico (Brady e Tobin, 1995). Em geral quanto maior o índice covalente de um metal, maior é o seu caráter de classe B, e consequentemente o seu potencial para formar ligações covalentes com ligandos biológicos (Brady e Tobin, 1995).

Da correlação entre a capacidade máxima de bioabsorção e as propriedades iônicas (n° de oxidação, n° atômico, raio iônico, variação do potencial de oxidação, potencial eletroquímico, eletronegatividade, 1ª constante de hidrólise, índice covalente, carga iônica, características de coordenação: classe A, B ou transição, entre outros) verifica-se que o índice covalente foi a propriedade que demonstrou maior significância estatística na correlação com capacidade máxima de bioabsorção. A razão entre o raio atômico e o peso atômico (AR/AW) e a carga iônica efetiva também demonstraram alguma significância, mas menor do que o índice covalente (Ferraz, 2007).

b) Condições Ambientais

1. pH: A eficiência da bioabsorção depende do pH, uma vez que ele afeta a especiação dos metais em solução (Volesky, 1987) e devido a reação de protonação e desprotonação dos sítios ativos presentes na biomassa. O pH do meio está relacionado ao mecanismo de adsorção do metal à superfície da biomassa (Ozer *et al.*, 2004) indicando qual tipo de reação, possivelmente está

ocorrendo: adsorção eletrostática, complexação, reações redox e de precipitação (Esposito *et al.*, 2002).

Uma característica da sorção de metais em superfícies (bióticas ou abióticas) é que, em pH baixo os grupamentos presentes na parede celular estão associados a prótons, restringindo a aproximação de cátions metálicos devido as forças de repulsão. Por outro lado, em valores de pH acima do ponto isoelétrico, os grupamentos carboxílicos, fosfato e amino, passam para o estado ionizado com carga negativa, condição que favorece a atração dos cátions metálicos e, consequentemente a bioadsorção dos metais à superfície celular (Aksu, 2002; Ozer *et al.*, 2004). Desta forma, em geral, o intervalo entre pH 4 e 8 é o mais utilizado em ensaios de bioadsorção de metais.

2. Presença de outros íons/substâncias: é muito comum nos efluentes industriais a presença de várias substâncias orgânicas e inorgânicas que podem afetar negativamente a eficiência da bioadsorção. Geralmente, a eficiência de captação de um metal é reduzida pela presença de outros íons em solução que irão competir com o íon metálico de interesse pelos sítios de ligação da biomassa, condição que diminui a especificidade do bioadsorvente, demonstrando que a complexidade da aplicação de processos bioadsorptivos em efluentes industriais, indicando que é necessário estabelecer as condições adequadas para garantir a eficiência do processo (Mack *et al.*, 2007; Volesky, 2001).

3. Temperatura: Pode afetar a estabilidade das espécies em solução, assim como dos complexos metal-biomassa formados, uma vez que a configuração da parede celular e a ionização dos grupos químicos da biomassa microrganismo podem ser degradados (Ozer *et al.*, 2004; Mack *et al.*, 2007). Segundo Kefala *et al.* (1999) o aumento da temperatura pode alterar a estrutura físico-química dos bioadsorventes, aumentando ou diminuindo o número de sítios de ligação.

c) Natureza e composição do bioadsorvente

Diversos materiais de origem biológica podem ser utilizados para remoção de íons metálicos, dentre os quais podem-se destacar: os microorganismos (bactérias, microalgas e fungos), os vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas), partes ou tecidos específicos de vegetais (casca, bagaço, semente) e até mesmo subprodutos de origem de processamentos

industriais. Esses biossorventes devem apresentar características adequadas para uso em escala industrial, por possuírem capacidades elevadas de sorção, especificidade a determinados íons e por serem abundantes e de baixo custo.

Existem vários grupamentos funcionais que podem reter metais na biomassa. Os quais são classificados em específicos e não-específicos. Os compostos não-específicos compreendem os ácidos orgânicos simples, alcoóis, macromoléculas, polissacarídeos, ácidos húmico e fúlvico (Beech e Cheung, 1995; Bridge *et al.*, 1999; e Gadd e Sayer, 2001). Enquanto que no grupo dos específicos estão os grupos acetamido da quitina, os polissacarídeos estruturais de fungos, grupos amino e fosfato de ácidos nucleicos, os grupos amino e amido, sulfidril e carboxila presentes em proteínas, os grupos hidroxila em polissacarídeos, e principalmente, os carboxílicos e sulfatos presentes em polissacarídeos de algas marinhas (Volesky e Holan, 1995). Nas substâncias poliméricas extracelulares, encontra-se uma mistura de compostos polissacarídeos, mucopolissacarídeos e proteínas (Zinkevich *et al.*, 1996), que são produzidas por bactérias, algas e fungos, os quais potencialmente podem se ligar a metais tóxicos (Beech e Cheung, 1995; Gadd, 1999). É reconhecido ainda que os polissacarídeos extracelulares também possam adsorver ou capturar substâncias particuladas, assim como óxidos e sulfetos metálicos precipitados (Vieira e Melo, 1995). Dentre alguns destes compostos específicos, existem as proteínas de baixo peso molecular (6000-10.000 Da), como as metalotioninas que são produzidas por animais, plantas e microrganismos (Howe *et al.*, 1997). Da mesma forma, outras proteínas ligantes de metais, como as fitoquelatinas e os peptídeos também têm sido também identificados em plantas, algas e diversos microrganismos (Rauser, 1995).

Composição do meio de cultura: Uma vez que a estrutura da parede celular e o estado metabólico das células dependem da composição do substrato, o crescimento em diferentes meios influencia a capacidade e seletividade da captação de metais criando diferentes sítios de ligação ou diversos sistemas enzimáticos na célula (Dostalek *et al.*, 2004; Engl e Kunz, 1995), uma vez que o meio de crescimento determina a química da parede celular pela formação dos vários grupos da parede celular que podem levar ao aumento ou redução da capacidade de sorção (Kapoor e Viraraghavan, 1995).

3.9.

Rhodococcus opacus

O *Rhodococcus opacus* é uma espécie de bactéria pertencente ao filo dos actinomicetos, gênero *Rhodococcus*. É classificada como bactéria unicelular gram-positiva, aeróbica, heterotrófica, frequentemente encontrada no ambiente, como em solos desérticos e usinas de tratamento de águas (Ivshina *et al.*, 1994; Stratton *et al.*, 2002). Possuem um amplo espectro metabólico, com capacidade de degradar uma variedade de poluentes, tais como os hidrocarbonetos, herbicidas e outros compostos xenobióticos (Yamashita *et al.*, 2007; Lang *et al.*, 1998). Ela pode transformar diferentes hidrocarbonetos em lipídeos, sendo que neste caso, a acumulação de lipídeos é utilizada como fonte endógena de carbono e energia para manter a viabilidade celular durante os períodos de limitação de nutrientes (Alvarez *et al.*, 2004), como mostra a Figura 7. Devido a tais propriedades esta bactéria tem sido considerada com de potencial aplicabilidade na biotransformação, biocatálise e na biorremediação *in situ* de ambientes contaminados, entre outros processos biotecnológicos. Esses microorganismos são atualmente objeto de investigação em muitos países do mundo. O número de publicações e patentes sobre esse gênero aumentou significativamente durante os últimos anos (Alvarez, 2010).

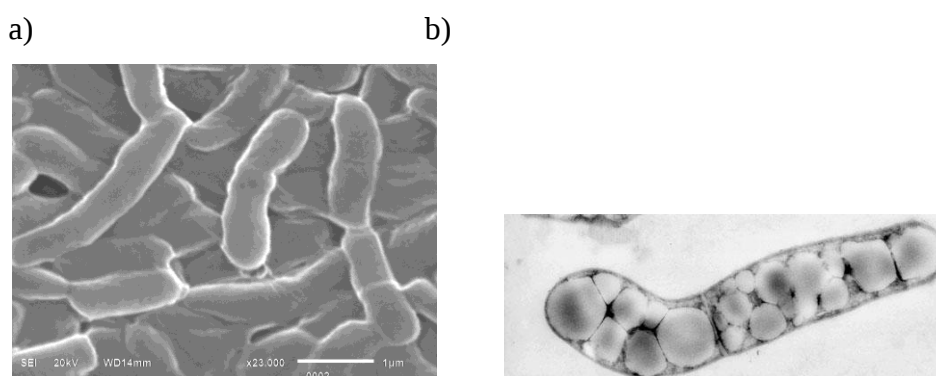


Figura 7. a) Micrografia em MEV do *R. opacus*. b) Micrografia mostrando uma célula de *Rhodococcus opacus* PD630 contendo vários grânulos de lipídeos (TAG) como única fonte de carbono e energia (Alvarez, 2010). Imagem: F. Mayer da Universidade Georg-August de Gottingen, Alemanha.

A habilidade de acumular TAG é uma característica entre as espécies do gênero *Rhodococcus*. Elas são capazes de acumular quantidades variáveis de TAG durante o cultivo em diversos substratos. Algumas cepas podem ser consideradas como bactérias oleaginosas, uma vez que acumulam mais de 20% de sua biomassa na forma de lipídios (Alvarez, 2010).

Os membros deste gênero, *Rhodococcus*, são caracterizados por paredes celulares tipicamente dominados por grandes lipídeos, os ácidos micólicos, além dos peptídeoglicanos, arabinogalactana, proteínas, lipídeos livres, lipoglicanos (LAM), lipoproteínas e polissacarídeos. Assim, a composição química e a organização desses componentes em uma arquitetura distinta da parede celular, como mostra a Figura 8, distinguem este gênero (Alvarez, 2010).

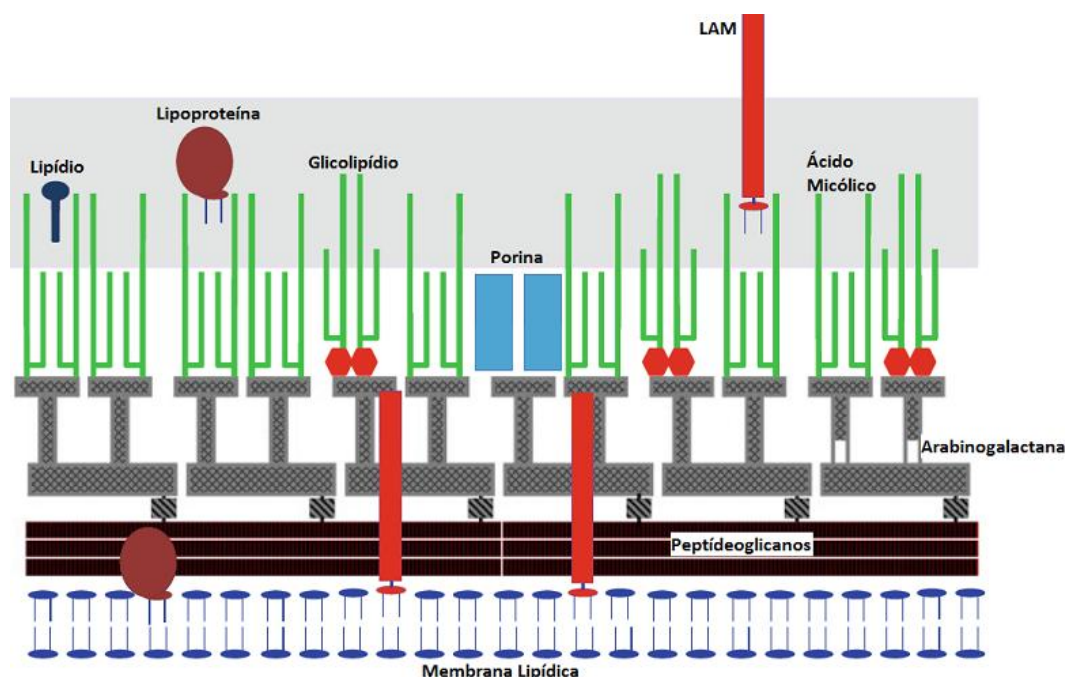


Figura 8. Modelo de organização da parede celular do gênero *Rhodococcus*. (Adaptado de Minnikin, 1991).

Para bactérias Gram-Positivas, como a *Rhodococcus opacus*, um dos principais componentes da formação da estrutura da parede celular é o peptídeoglicano, que contém como principais grupos reativos, as carboxilas e as aminas (Figura 9). A matriz de peptídeoglicana é altamente porosa, com estrutura tridimensional de 20 a 80 nm de espessura contendo 80% de água (Kefala *et al.*, 1999). O peptídeoglicano é altamente permeável a moléculas de pesos

moleculares entre 1200 e 70.000 daltons, devido a estrutura de sua rede (Kefala *et al.*, 1999). Dois outros polímeros são constituintes da parede, os ácidos teiônicos e teicurônicos (LAM), que estão ligados aos peptídeoglicanos através de fosforodiésteres de dissacarídeos (N-acetil-amino). Os ácidos teiônicos são polímeros altamente carregados de glicerol ou ribitol que juntam-se uns aos outros por grupos de fosfato (Figura 9). A proporção destes compostos depende da espécie em questão, das condições de cultivo e especialmente no suprimento de fosfato (Kefala *et al.*, 1999).

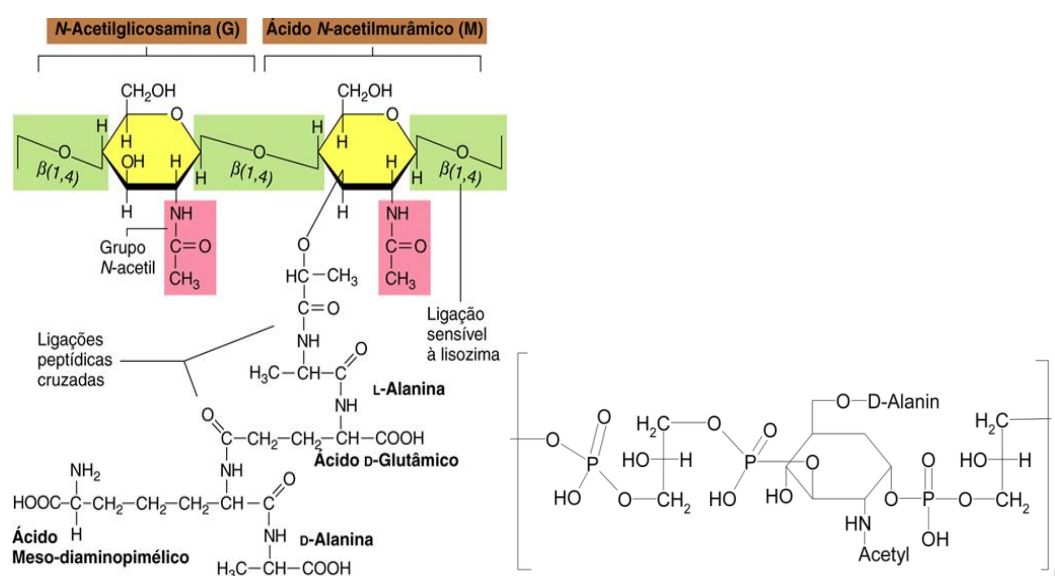


Figura 9. À esquerda, a composição química do peptídeoglicano e à direita a composição química do ácido teiônico.

Os polímeros de peptídeoglicanos são organizados de forma que várias redes são posicionadas lado a lado formando uma camada. Ligado ao ácido N-acetilmurâmico há um polipeptídeo de cadeia curta de quatro aminoácidos que consiste de L-alanina, D-alanina, ácido D-glutâmico, diamino pimelato. Esta cadeia de polipeptídeos curto contém grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) e amina ($-\text{NH}_2$) livres. Grupos carboxílicos em polímeros biológicos tem valores de pKa variando de 3 a 5 (Gardea-Torresdey *et al.*, 1996). O pKa de aminas saturadas tem o valor entre 8,5 e 12,5 (Stumm e Morgan, 1996).

O ácido teiônico é um polímero de cadeia curta (10-30 unidades de comprimento) feito de glicerol fosfato ($\text{pKa} = 2,15$) (Segel, 1976). É caracterizado por conter estruturas de fosfato, apresentando estruturas repetidas que carregam

uma forte carga negativa, podem ser considerados como um dos principais grupos responsáveis pela ligação a íons de metal. Os ácidos teióicos são conectados por ligações covalentes aos peptideoglicanos. Para valores de pH maiores do que o pKa, os grupos carboxílicos são desprotonados e, portanto, com carga negativa são capazes de se ligar a íons metálicos carregados positivamente. Em valores de pH menores que o pKa, os grupos carboxílicos, fosfatos e aminas são protonados, não estando disponíveis a atração de metais catiônicos (Selatnia *et al.*, 2004).

Estas características tornam esta espécie microbiana um potencial agente de sorção para compostos com carga superficial catiônica, além de conferir qualidades hidrofóbicas favoráveis a sistemas de flotação, facilitando a formação de espuma.

3.10.

Isotermas de adsorção

Em estudos de adsorção, as isotermas são uma ferramenta muito utilizada para a compreensão do processo. Através delas é possível determinar a capacidade de adsorção de um determinado adsorbato por um adsorvente específico. A uma temperatura constante, a quantidade adsorvida aumenta com o aumento da concentração do adsorvato, e a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração em equilíbrio é conhecida como isoterma de adsorção. As informações contidas nestas são a capacidade de sorção em função da concentração do adsorbato, ambas no equilíbrio. Após decorrido determinado tempo em que o adsorvente e o adsorbato estão em contato, acontece a estabilização entre as taxas de adsorção e a dessorção, significando que o equilíbrio de sorção foi atingido, conforme esquema simplificado mostrado Figura 10.

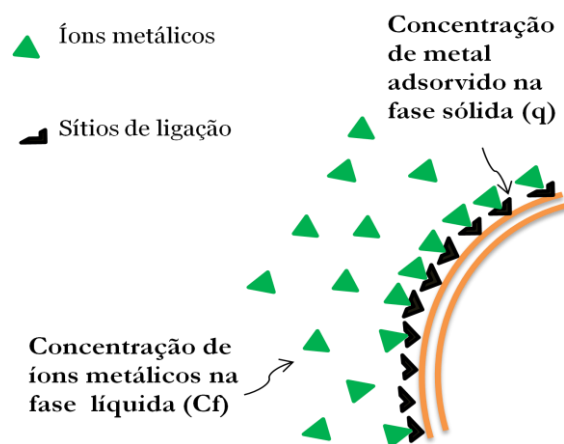


Figura 10. Esquema simplificado de um sistema de adsorção em equilíbrio.

A capacidade de adsorção, no equilíbrio (q), do íon metálico é calculada através da equação 1:

$$q = \frac{v(C_i - C_f)}{M} \quad (1)$$

Onde: C_i e C_f são as concentrações inicial e final de metal em mg.L^{-1} , respectivamente, após determinado tempo de contato com o biossorvente, v é o volume da solução em L e M é a quantidade de biomassa em g.

Na Figura 11 e na Tabela 7 estão representados os tipos de isotermas de adsorção mais comuns e as suas características, respectivamente.

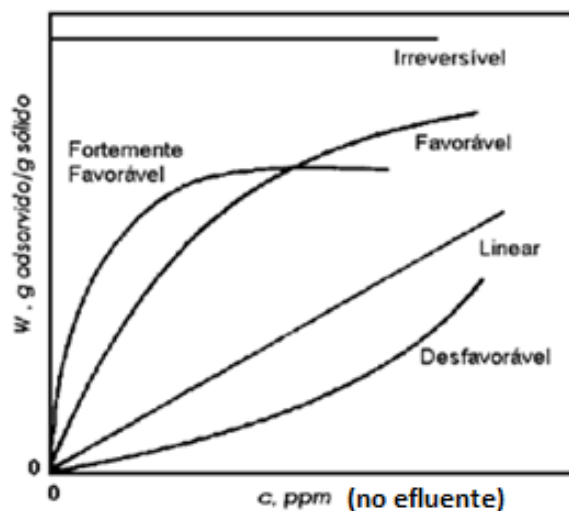


Figura 11. Isotermas de adsorção (McCabe *et al.*, 2001).

Tabela 7. Principais características dos tipos de isotermas apresentadas na Figura 11 (Lavarda, 2010)

Tipos de isoterma	Característica
Irreversível	Representa uma elevadíssima afinidade com o adsorvato e por isso possui um aumento inicial rápido.
Linear	É característica em adsorventes com superfície bastante homogênea e, geralmente, ocorre em soluções com baixas concentrações de adsorvato.
Favorável	Ocorre quando o adsorvente possui características adequadas para a adsorção. É o tipo mais freqüente encontrado.
Desfavorável	Ocorre geralmente quando a superfície do adsorvente é heterogênea, reduzindo assim a capacidade de remoção.

Brunauer *et al.* (1940) dividiu as isotermas de adsorção em cinco tipos, conforme apresentado na Figura 12.

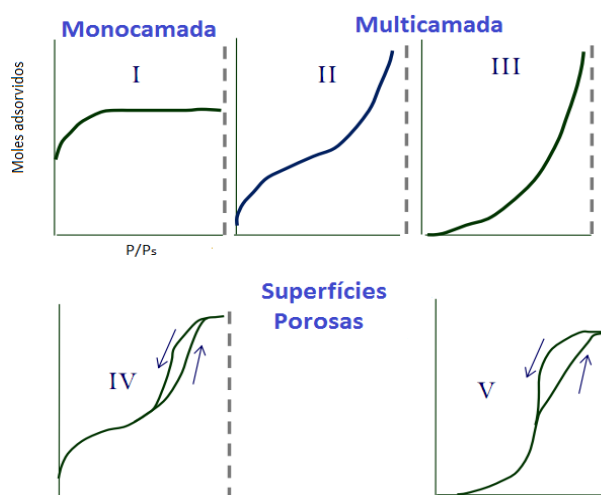


Figura 12. Classificação dos diferentes tipos de isotermas de adsorção segundo Brunauer *et al.* (1940).

De acordo com Brunauer *et al.* (1940), a adsorção do tipo **I** é característica de Langmuir na qual os adsorventes são microporosos, sendo o diâmetro do poro de mesma ordem de grandeza que o diâmetro da molécula de adsorbato. Como conseqüência, há formação de uma única camada de moléculas adsorvidas sobre a superfície do adsorvente. As representações do tipo **II** e **III**, segundo Ruthven (1984) são observadas, geralmente, em processos em que o adsorvente apresenta grande variação nos diâmetros dos poros. As inflexões observadas nestas isotermas se caracterizam por adsorção física ou química de multicamada.

Sistemas ativos na formação de duas camadas distintas, uma sobre a superfície plana e outra sobre a parede do poro, são caracterizados pela isoterma do tipo **IV**. Enquanto que, para sistemas onde as interações das moléculas de adsorbato são intensas, tem-se a isoterma de adsorção do tipo **V**.

Existem na literatura diversos modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção. No contexto deste trabalho, apenas serão aplicados os dois modelos empíricos mais utilizados, o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich.

3.10.1. Isoterma de Langmuir

Inicialmente desenvolvida para estudo de equilíbrio gás-sólido, esta isoterma considera que os sítios de adsorção são distribuídos de forma homogênea na superfície do adsorvente, ou seja, em monocamadas e que não existe interação entre suas moléculas. Esse modelo atribui que somente se forma uma monocamada e que cada sítio é ocupado por apenas uma molécula de adsorbato. As moléculas já adsorvidas nos sítios da superfície do adsorvente não realizam interações entre si e a energia de cada sítio é igualmente distribuída (Volesky, 1990).

Segundo Davis *et al.* (2003), uma representação simples do fenômeno de adsorção corresponde à migração do adsorbato (B) para uma superfície, ocupando um sítio de ligação (M) no adsorvente, dando origem a um complexo (BM), o que pode ser representado pela seguinte reação de equilíbrio:



De acordo com a reação 2 a constante de equilíbrio da reação pode ser escrita como:

$$K_{ads} = \frac{[BM]}{[B][M]} \quad (3)$$

E o balanço de massa para o componente B pode ser escrito como:

$$q_{\max} = B + BM \quad (4)$$

Admitindo que a atividade dos sítios ativos seja proporcional à sua concentração e que o número total de sítios de adsorção é constante, as equações anteriores podem ser combinadas para a equação 5, conhecida como equação de Langmuir:

$$\frac{C}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_{ads}} + \frac{C}{q_{\max}} \quad (5)$$

Onde: q_e é a quantidade de metal retido no sólido em equilíbrio (mg/g); $q_{\max}$ é o parâmetro de Langmuir relativo à capacidade de adsorção (mg/g); K_{ads} é a constante de Langmuir relativo a energia de adsorção (L/mg) e C é a concentração do íon na solução quando está em equilíbrio.

A constante adimensional R_L obtida através da equação 6, conhecida como fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, pode indicar a forma e a natureza do processo:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_{ads} C_i} \quad (6)$$

Onde C_i é a concentração inicial dos íons metálicos.

3.10.2. Isoterma de Freundlich

A isotérmica de Freundlich também tem sido utilizada para quantificar o equilíbrio de sistemas de bioadsorção. Este modelo considera que a sorção na superfície é heterogênea, ou seja, superfícies com sítios de ligação com afinidades diferentes para o adsorbato. Neste caso, considera-se que os sítios de ligação mais fortes são ocupados em primeiro, e que a força de ligação diminui com o aumento do grau de ocupação. A isotérmica de Freundlich é definida pela equação 7. (Davis *et al.*, 2003):

$$q = K_f C^{1/N} \quad (7)$$

Onde: K_f e N são constantes empíricas representando, respectivamente, a capacidade de ligação e a afinidade ou intensidade de ligação a metais. Para a

adsorção ser favorável o valor da constante n deve ser superior a 1 (Ozer *et al.*, 2004). Segundo Volesky (2007) este modelo não traduz uma capacidade de bioadsorção finita, podendo ser satisfatoriamente aplicada em sistemas contendo concentrações de baixas a moderadas. Em geral, ela é utilizada na forma linear:

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{N} \log C \quad (8)$$

3.11.

Cinética da bioadsorção

A cinética descreve a velocidade de remoção do íon metálico da solução e o tempo de residência para a acumulação do sorbato na interface sólido-líquido. Assim, é importante prever a velocidade com que o poluente é removido da solução aquosa para desenvolver sistemas de tratamento adequados (Ho e McKay, 1999b). Segundo Rudzinski e Plazinski (2006), as cinéticas de adsorção dependem das interações entre adsorvente e adsorbato e das condições do sistema. A velocidade na qual o adsorbato é removido pelo adsorvente é chamada de taxa de adsorção. Segundo Claudino (2003), a cinética depende das seguintes características:

- características físico-químicas do adsorvente, como por exemplo, a estrutura dos poros e a granulometria;
- características do adsorbato como, por exemplo, o peso molecular, a solubilidade, a carga iônica e a natureza do adsorbato;
- características da solução, como, por exemplo, o pH, a temperatura e a concentração da solução.

A constante da velocidade, k , é uma constante de proporcionalidade que relaciona velocidade e concentração. Seu valor varia com a temperatura.

O estudo da cinética permite ainda, obter os possíveis mecanismos envolvidos no processo de bioadsorção, através da aplicação de diferentes modelos (Loukidou *et al.*, 2004). Podem usar-se modelos de transferência de massa e reação química para o estudo dos mecanismos de bioadsorção (Ho e McKay, 1999b; Ho e McKay, 1999a; Ozer *et al.*, 2004).

De acordo com alguns autores, em primeiro lugar deve ser realizada uma pesquisa sobre o sistema sorbato-sorvente para tentar encontrar informação sobre o mecanismo de sorção envolvido, procurando indicações sobre a existência de

grupos funcionais no sorvente que possam envolver-se em reações químicas, por exemplo, grupos ácidos podem providenciar sítios de troca iônica e grupos amino que podem fornecer pares de elétrons para formar ligações covalentes com metais.

3.11.1.

Modelos da cinética de adsorção

Modelos bastante utilizados em adsorção com materiais biológicos são o de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem (Ho e Mckay, 1999; Pietrobelli *et al.*, 2009; Kaczala *et al.*, 2009). Ao pretender examinar os mecanismos que controlam os processos de adsorção, diversos modelos cinéticos são usados para testar os dados experimentais. A forma linear do modelo de pseudo-primeira ordem foi descrito por Lagergren conforme a equação 9:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1 / 2,303)t \quad (9)$$

Sendo que k_1 é a constante da velocidade da equação de pseudo-primeira ordem; q_e é a quantidade de metal sorvido por quantidade de biomassa utilizada quando é atingido o equilíbrio; q_t é a quantidade de metal sorvido por quantidade de biomassa utilizada no tempo t ; t é o tempo de adsorção.

Pode-se aplicar também o modelo linear de pseudo-segunda ordem, para o qual a equação que o descreve é a equação 10:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

Sendo que k_2 a constante da taxa de biossorção ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Em um gráfico t/q_t em função do tempo (t), pode-se obter q_e e k_2 a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta do gráfico, respectivamente.

3.11.2.

Influência da temperatura na velocidade de reação

Quando se eleva a temperatura de uma reação química, em geral, a velocidade de formação do produto aumenta. Isso se explica a partir da termodinâmica, uma vez que, o aumento da temperatura aumenta a energia cinética média das moléculas reagentes.

De acordo com a teoria das colisões, este aumento de temperatura aumenta a energia de impacto da colisão a qual faz com que aumente a probabilidade de mais moléculas excederem a energia de ativação, produzindo mais produtos a um aumento da velocidade.

A única coisa que poderia afetar a velocidade além da concentração dos reagentes é a própria constante da velocidade. Arrhenius investigou a relação entre a constante de velocidade e a variação da temperatura. Ele descobriu que, quando se colocava o logaritmo natural (ln) da constante da velocidade como uma função do inverso da temperatura em Kelvin (1/T), resultava em uma linha reta com uma inclinação negativa. A inclinação é E_a/R onde E_a é a energia de ativação (energia mínima exigida para que a reação ocorra). A energia de ativação pode ser relacionada a equação:

$$k_2 = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

Onde k_0 é o fator independente da temperatura (g/mg.min) e R é a constante da lei dos gases (8,314 J/mol.K).

3.12.

Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos como variação de entalpia (ΔH), variação de energia livre de Gibbs (ΔG) e variação de entropia (ΔS) podem ser estimados usando variações das constantes de equilíbrio “K” com a temperatura.

Os parâmetros termodinâmicos ΔH (variação de entalpia) e ΔS (variação de entropia) podem ser obtidos através da equação de Van't Hoff:

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (12)$$

Onde os valores ΔH e ΔS podem ser calculados a partir da inclinação e do intercepto do gráfico de $\ln K$ versus $1/T$; R é constante universal dos gases (8,314 J/mol.K); e T é a temperatura absoluta em Kelvin; K é o constante de equilíbrio ($\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

As constantes de equilíbrio podem ser expressas em termos da variação de entalpia de adsorção da temperatura da seguinte forma:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (13)$$

O efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio “K” é determinado pela indicação de ΔH . Assim, quando ΔH é positivo, ou seja, quando a adsorção é endotérmica, o aumento na T resulta em um aumento de K. Por outro lado, quando ΔH for negativo, ou seja, quando a adsorção é exotérmica, um aumento de T provoca uma redução do K. Na adsorção exotérmica o processo desenvolve-se melhor a temperaturas menores e a adsorção é física. Em adsorção endotérmica a natureza do processo é química e é favorecida a temperaturas elevadas (Akzu, 2002).

A energia livre de Gibbs define o estado de equilíbrio de um sistema. O estudo da variação da energia livre de Gibbs é um fator importante na determinação da viabilidade de uma reação, é calculado pela equação 12.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (14)$$