

Remoção de íons Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} em solução aquosa utilizando lodo biológico de reatores anaeróbios de alta taxa

Ion removal Cu^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} on biological sludge reactor high rate anaerobic

Marília Assunção Mendonça¹; Roberto Alves de Oliveira²; Rose Maria Duda³; Allynson Takehiro Fujita⁴; Rodrigo Ney Millan⁵

Resumo

Este estudo investigou a viabilidade de usar lodo anaeróbio in natura e seco para remoção de metais (Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}) a partir de soluções aquosas usando operação em coluna de leito fixo. Foram utilizadas baixas concentrações de Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} (0,01 a 5,00 mg L^{-1}), tendo em vista que para a ocorrência de bioacumulação quando se utiliza micro-organismos ativos devem ser mantidas condições não tóxicas para os mesmos. Os lodos utilizados foram coletados de reatores anaeróbios horizontal (RAH) e de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) utilizados no tratamento de águas residuárias de suinocultura. A temperatura foi controlada a 20 °C em todos os ensaios. Foram avaliadas vazões de 5, 10 e 15 mL min^{-1} , valores de pH 4 e 6 e concentrações de 0,01, 0,5 e 1,0 mg L^{-1} de Cu^{2+} e Mn^{2+} , e de 0,05; 2,5 e 5,0 mg L^{-1} de Zn^{2+} . O pH ótimo para a remoção de Mn^{2+} e Zn^{2+} foi 4 e para o Cu^{2+} não foi verificada diferença. A maior eficiência foi encontrada quando utilizou-se os menores valores de concentração e fluxo para todos os três biossorbentes avaliados. Portanto, os resultados poderão ser aplicados para o pós-tratamento de efluentes com concentrações remanescentes desses metais, que necessitem de polimento para a disposição final, atendendo aos limites legais de qualidade de água do corpo receptor. Os resultados demonstraram a eficiência dos biossorbentes (lodos anaeróbios) para a remoção de Cu^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} em solução aquosa. A reutilização do lodo em ciclos de adsorção-dessorção foi possível com a utilização da solução regenerante de CaCl_2 .

Palavras-chave: Bioacumulação, Biossorbentes, Lodo Anaeróbio, Remoção de Metais.

Abstract

This study investigated the feasibility of using anaerobic sludge in natura and the dry matter for the removal of metals (Cu^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+}) from aqueous solutions that work on a fixed bed column. Low concentrations of Cu^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} (0,01 to 5,00 mg L^{-1}) were applied, considering that the occurrence of bioaccumulation when using non-toxic microorganisms. The sludge used was collected from horizontal anaerobic reactors (RAH) and upflow with sludge blanket (UASB) used in the treatment of wastewater swine. The temperature was monitored at 20 °C in all assays. Flow rates of 5, 10 and 15 mL min^{-1} , values of pH 4 and 6 and concentrations of 0,01, 0,5 and 1,0 mg L^{-1} of Cu^{2+} and Mn^{2+} , and of 0,05; 2,5 and 5,0 mg L^{-1} of Zn^{2+} . The optimal pH for a removal of Mn^{2+} and Zn^{2+} for 4 and for Cu^{2+} did not show a difference. The highest efficiency was found when the lowest concentration and flow values were used for all three biosorbents. Therefore, the results are applied for post-treatment of effluents with remaining concentrations of metals, which require polishing to a final number, taking into account the legal limits of water quality of the receiving body. The results demonstrated the efficiency of biosorbents (anaerobic sludge) for the removal of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Mn^{2+} in aqueous solution. The reuse of the waste in adsorption-desorption cycles was possible with the use of the CaCl_2 regeneration solution.

Keywords: Bioaccumulation, Biosorbents, Anaerobic Sludge, Metal Removal.

¹Aluna de mestrado em Microbiologia Agropecuária, Universidade Estadual Paulista – UNESP marilliamendonca@hotmail.com

²Docente do Departamento de Engenharia Rural da Universidade Estadual Paulista - UNESP oliveira@fcav.unesp.br

³Docente do Departamento de Engenharia Rural da Universidade Estadual Paulista - UNESP roseduda@zipmail.com.br

⁴Docente e Diretor da Unidade Frutal da Universidade do Estado de Minas Gerais allyfujii@yahoo.com.br

⁵Docente na Unidade de Frutal da Universidade do Estado de Minas Gerais rodrigomillan@yahoo.com.br

Introdução

Um dos problemas ambientais enfrentados atualmente é a poluição dos corpos de água por metais tóxicos. Quando excedem os níveis de tolerância, os metais tóxicos têm um efeito prejudicial nos sistemas fisiológicos dos seres humanos e outros organismos, por não serem biodegradáveis e apresentar tendência a acumular-se no organismo vivo, causando várias doenças e distúrbios (WU et al., 2012).

A utilização de reatores para tratamento de água residuária vem apresentando sucesso nessa operação (OLIVEIRA et al., 2014). Entretanto, o lodo resultante de reatores anaeróbios é constituído por bactérias vivas além de altas concentrações de metais sendo considerado como resíduo e, portanto há necessidade de tratamento e disposição final adequada.

Os processos de bioacumulação e biossorção vêm se apresentando como alternativa para a remoção de metais tóxicos da água e efluentes com concentrações reduzidas de metais, e se constitui em um processo com potencial satisfatório de eficiência, apresentando vantagens, como a utilização de resíduos para o tratamento de outros resíduos/efluentes (FOMINA; GADD, 2014).

De acordo com Michalak, Chojnacka e Witek-Krowiak (2013), a biossorção é considerada uma subcategoria da adsorção, em que o adsorvente é uma matriz biológica. A biossorção é um processo passivo no qual a captura dos íons metálicos é realizada com a biomassa inativa com alta eficiência na desintoxicação de vários efluentes e reutilização do bioadsorvente (FOMINA; GADD, 2014).

Os mecanismos da ocorrência da biossorção de metais são complexos, e podem ser resumidos em quelação, adsorção na superfície da célula por forças físicas e acumulação extracelular (SULAYMON; EBRAHIM; MOHAMMED-RIDHA, 2013). Estas interações são rápidas e podem ser reversíveis através da precipitação dos metais na solução após a passagem na coluna e apresentam a vantagem do baixo custo do material biossorvente (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

A bioacumulação é um processo metabolicamente ativo, com base na incorporação de compostos ou íons dentro da biomassa viva (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013). Esse mecanismo apresenta vantagem em relação à biossorção, pois dispensa tratamento do biossorvente, evitando gastos dispendiosos. Os poluentes são transportados através da parede celular para o interior das células, sendo possível chegar a menores valores de concentração residual da substância adsorvida porque as células oferecem sítios de ligação na superfície

e no interior (CHOJNACKA, 2010).

Em contrapartida, esse processo é altamente afetado pelas condições operacionais, particularmente pela presença de grande carga de poluentes.

Na busca por sustentabilidade, a utilização de biossorventes tanto para o processo de bioacumulação quanto para a biossorção, tem sido sugerida para satisfazer a necessidade de remover íons metálicos de águas residuais promovendo o polimento de efluentes (FOMINA; GADD, 2014). Na literatura vários materiais biológicos são conhecidos pelo potencial para adsorver metais tóxicos (ONG et al., 2013; HAWARI; MULLIGAN, 2006).

Neste trabalho foram verificadas as eficiências na remoção de íons metálicos (Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}). Mn, utilizando lodo anaeróbio in natura e seco. Além disso, foram observadas as concentrações limites Cu, Zu, nas colunas operadas com lodo in natura.

Nesse trabalho foi utilizado o lodo na forma in natura para verificar a sensibilidade frente aos valores de concentração de íons metálicos (Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}) estudados, investigando se os valores adotados foram limitantes para o processo, já que na literatura sugere-se que o mecanismo de bioacumulação deva ser realizado em condições não tóxicas para as células dos micro-organismos. O estudo com o lodo na forma in natura é justificado pela ausência de pré-tratamento do mesmo, que implica em gastos no processo. Esses resultados foram comparados com os valores nos lodos após o tratamento de secagem em estufa e trituração. Também foi avaliado o efeito das soluções com diferentes concentrações dos metais, variando o pH e a vazão em coluna de leito fixo, a fim fornecer a melhor condição para cada tipo de lodo na remoção de metais tóxicos.

Material e Métodos

Obtenção do lodo

Neste estudo, foi utilizado lodo proveniente de um reator anaeróbio horizontal (RAH) e outro reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), ambos utilizados para tratamento de águas residuárias de suinocultura, ambos instalados no Departamento de Engenharia Rural, da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias FCAV/UNESP-Jaboticabal-SP, Brasil, onde testou-se a capacidade destes lodos de remover os íons Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , a partir de soluções com concentrações pré determinadas.

Caracterização do lodo

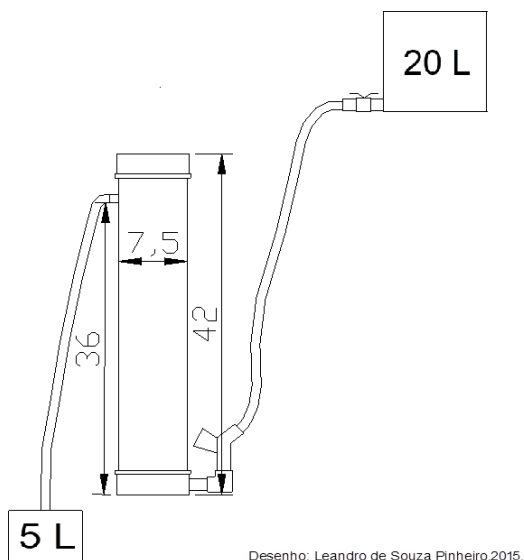
A determinação da concentração de sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV) e sólidos totais fixos (STF) do lodo foram feitas de acordo com APHA, AWWA, WEF, (2005). As determinações foram realizadas em triplicata e em temperatura de 20 °C conforme método citado por Rezgui et al. (2015).

O lodo coletado no reator RAH e no reator UASB foram colocados na estufa de secagem (Odontobrás EL 1.1) a 50°C até massa constante. Em seguida, o material foi triturado em liquidificador industrial e submetido a um processo de separação granulométrica em malha de nº 9 e nº 16 MESH de poros variando de 1,18 a 2,00 mm.

Uma fração do lodo de reator RAH na forma in natura foi separada para ser colocada nas colunas, para avaliar o processo de bioacumulação dos metais. Iniciou-se o preenchimento das mesmas a partir de 485 g de cada tipo de lodo, sendo esse preenchimento feito uma única vez, utilizando assim o mesmo material para todos os tratamentos.

Para construção das colunas, utilizou-se cilindros de polietileno de alta densidade (PEAD), com dimensões descritas na figura 1.

Figura 1 – Representação esquemática das colunas (medidas em cm).

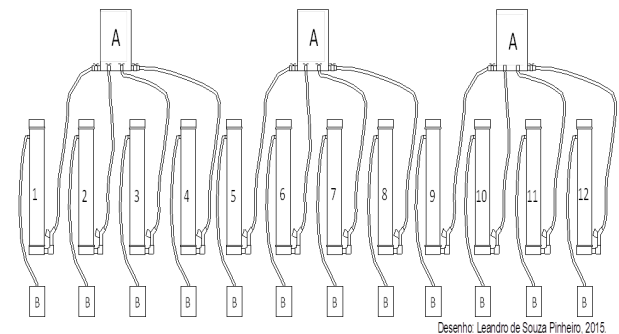


Fonte: dos autores.

Após a construção das colunas, em escala de bancada de laboratório, foi montado o aparato experimental descrito na Figura 2.

Os tratamentos utilizados foram: Testemunha (T): sem leito de lodo e alimentando com solução de metais ou regenerativa, colunas 1, 5 e 9; Tratamento 1 (L1): com leito

Figura 2 – Representação esquemática do sistema de colunas utilizadas no processo de adsorção de metais utilizando diferentes tipos de lodos. (A): recipiente utilizado para armazenar a solução de metais; (B): recipiente coletor da solução após a passagem pela coluna.



Fonte: dos autores.

de lodo de RAH, in natura, e alimentando com solução de metais ou regenerativa, colunas 2, 3 e 4; Tratamento 2 (L2): com leito de lodo de RAH, seco e triturado, e alimentando com solução de metais ou regenerativa, colunas 6, 7 e 8; Tratamento 3 (L3): com leito de lodo de reator UASB seco e triturado, e alimentando com solução de metais ou regenerativa, colunas 10, 11 e 12.

Nas colunas dos tratamentos L2 e L3, o lodo foi lavado por alagamento lentamente com água (Milli-Q) a partir do fundo. Depois de se lavar a biomassa com água desmineralizada, esta foi lavada com 4 litros de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 com fluxo ascendente conforme método citado por Hawari e Mulligan (2006), onde a função dessa solução é a remoção das impurezas da superfície da biomassa, expondo assim mais sítios de ligação disponíveis para a adsorção.

Delineamento experimental

As soluções contendo metais foram preparadas em 3 concentrações para cada metal (Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}). Os valores foram definidos tendo em vista a produção de efluentes com concentrações de metais abaixo dos valores máximos estabelecidos, conforme descrito na Tabela 1: - no padrão de lançamento (Resolução nº 430/2011 do CONAMA) (BRASIL, 2011) e - para corpos d'água de Classe 2 (Resolução nº 357/2005 do CONAMA) (BRASIL, 2005).

Tabela 1 – Valores máximos permitidos (mg L⁻¹) de cobre, manganês e zinco nos corpos d'água de Classe 2 (Resolução nº 357/2005 – CONAMA) e nos efluentes para lançamento em corpos d'água receptores (Resolução nº 430/2011 – CONAMA).

CONAMA	Cu	Mn	Zn
		(mg L ⁻¹)	
357/2005 Classe I e II	0,009 (dissolvido)	0,10 (total)	0,18 (total)
430/2011 (Lançamento de efluentes)	1,0 (dissolvido)	1,0 (dissolvido)	5,0 (total)

Fonte: Autores.

Assim, foram definidas e preparadas as soluções contendo os metais. As concentrações utilizadas estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Concentrações de Cu²⁺, Mn²⁺ e Zn²⁺ da soluções aquosas dos afluentes dos reatores contínuos com leito de lodo.

Concentração	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺
	(mg L ⁻¹)		
C1	0,01	0,01	0,05
C2	0,50	0,50	2,50
C3	1,00	1,00	5,00

Fonte: Autores.

As concentrações baixas foram adotadas também a fim de não danificar as células do lodo in natura, evitando assim a diminuição de sua capacidade de sorção ou a deterioração do mesmo. Segundo Chojnacka (2010), a utilização de concentrações elevadas pode levar a alterações na morfologia e fisiologia das células acabando por inutilizá-las para o processo.

Esses valores também podem ser justificados com o propósito de avaliar o comportamento do lodo em relação a águas contaminadas com reduzidas quantidades de metais, para servir de pós-tratamento, e assim promover um polimento para efluentes tratados que ainda necessitem de redução da concentração de metais para atender aos requisitos de qualidade da água do corpo d'água receptor para serem lançados.

Para determinar o melhor pH, avaliaram-se os valores

4,0 e 6,0.

Os valores de vazão avaliados foram: Q1 = 5,0 mL min⁻¹, Q2 = 10,0 mL min⁻¹ e Q3 = 15,0 mL min⁻¹, correspondendo, respectivamente a tempo médios de detenção hidráulica (TDH) nas colunas de 5,0; 2,5 e 1,7 h.

Remoção de Metais

A vazão foi medida utilizando-se uma proveta e um cronômetro.

As soluções foram preparadas em um recipiente e colocadas pela parte superior em frascos de 20 litros. Posteriormente, solução contendo os metais (afluente) foi transferida, pela abertura das torneiras, através de mangueiras (PVC transparente flexível, diâmetro 12,7 mm e espessura 2,0 mm) que fizeram com que a solução passasse pela coluna com controle de vazão e fluxo hidráulico ascendente.

O volume das colunas era de aproximadamente 1,5 L, portanto, os dois primeiros litros de solução foram desprezados para minimizar os efeitos de diluição, e em seguida foram passados 4 litros de solução com os metais em cada coluna e os mesmos foram recolhidos em frascos coletores de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) de 5 litros.

O experimento foi iniciado com a solução na concentração C1, pH 4,0 e vazão de 5 mL min⁻¹ em todas as colunas ao mesmo tempo, à temperatura de 20°C. Esse processo foi repetido utilizando-se a mesma concentração de metais e o mesmo valor de pH, variando-se as vazões para 10 e 15 mL min⁻¹. Em seguida, utilizou-se a concentração C2, pH 4,0 e vazões de 5, 10 e 15 mL min⁻¹. Após a condição com a concentração C2 repetiu-se o mesmo procedimento utilizando a concentração C3 e as mesmas condições. Após a passagens das soluções em pH 4,0, repetiu-se todos os procedimentos citados anteriormente em pH 6,0.

Ao final de cada processo, a regeneração da coluna foi realizada utilizando solução de CaCl₂ 0,5 mol L⁻¹ conforme citado por Hawari e Mulligan (2006), para realizar a remoção do material adsorvido e promover a condição inicial do lodo para o próximo tratamento.

As soluções de CaCl₂ 0,5 mol L⁻¹ foram armazenadas em frascos de polietileno para posterior recuperação. De acordo com Dhankhar e Hooda (2011), os metais contidos na solução podem ser recuperados através de precipitação.

Uma alíquota de 10 mL de cada condição foi recolhida e em seguida, as amostras foram submetidas à digestão nitroperclórica, sendo as concentrações residuais determinadas por espectrofotometria de absorção atômica usando

um espectrofotômetro marca/modelo GBC 932 AA.

Adotou-se o delineamento fatorial, com 3 repetições para cada tratamento principal (testemunha, L1, L2 e L3). Foi efetuada a análise de variância fatorial para as variáveis concentração de metais (3), vazão (3) e pH (2).

Foram testadas as interações para concentração, vazão e pH.

Os resultados foram submetidos a análise de variância pelo teste F e as médias comparadas segundo teste de Tukey (5%), utilizando-se o programa ASSISTAT versão 7.7 beta.

Os valores utilizados para a análise estatística foram a quantidade de cada metal adsorvido por unidade massa de sólidos voláteis do lodo contido no leito da coluna (q_{ads}). O valor de q_{ads} foi calculada por meio do balanço de massa de cada íon metálico contido na solução multielementar do afluente (C_a) e efluente (C_e) de cada coluna, conforme a (Equação 1):

$$q_{ads} = \frac{(C_a - C_e)V}{MSV} \quad (1)$$

Sendo q_{ads} é a quantidade de metal adsorvido no lodo (mg kg⁻¹ SV); C_a e C_e são os valores de concentrações contidas na solução inicial, afluente, e após a passagem, efluente, em cada coluna, respectivamente (mg L⁻¹); V é o volume da solução que alimentou a coluna (L) e MSV representa a massa de sólidos voláteis contida no leito de lodo de cada coluna (kg).

A remoção dos metais foi determinada por meio da (Equação 2):

$$\eta = \frac{(C_a - C_e) \times 100}{C_a} \quad (2)$$

Sendo η é o valor da remoção (%) dos metais (Cu, Mn e Zn) e C_a e C_e são as concentrações de cada metal contidas no afluente (solução inicial) e no efluente (após a passagem) pelas colunas com leito de lodo, respectivamente.

Resultados e discussão

Caracterização do lodo

A porcentagem de umidade presente no lodo de RAH foi maior comparando-se com o lodo do reator UASB, e esta característica está associada ao menor tempo de exposição desse material fora do reator, já que o lodo de RAH foi retirado do reator e o lodo de reator UASB estava armazenado há mais de 90 dias fora do reator.

Não há legislação própria para lodo proveniente de resíduos agropecuários ou similares, portando adota-se a Resolução CONAMA n° 375 (BRASIL, 2006), que trata

Tabela 3 – Caracterizações preliminares dos lodos obtidos de reator anaeróbio horizontal (RAH) e reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo UASB, utilizados no processo de bioissorção de metais.

	RAH	UASB
Unidade (%)	98,4 ± 0,1	84,6 ± 0,6
Densidade (g cm ⁻³)	0,990 ± 0,02	0,830 ± 0,01
ST (%)	1,6 ± 0,1	15,4 ± 6,0
STF(%)	0,95 ± 6,0	6,16 ± 6,0
STV(%)	0,65 ± 6,0	9,24 ± 6,0
Zinco (mg kg ⁻¹)	2400 ± 200	4800 ± 30
Cobre (mg kg ⁻¹)	2800 ± 200	1400 ± 100
Manganês (mg kg ⁻¹)	780 ± 70	750 ± 60

ST: sólidos totais; STF: sólidos totais fixos; STV: sólidos totais voláteis.

Fonte: Autores.

especificamente, do lodo de esgoto. Os requisitos mínimos de qualidade do lodo de esgoto ou produto derivado destinado a agricultura deve conter no máximo 2800 e 1500 mg kg⁻¹ base seca, de zinco e cobre, respectivamente.

Portanto comparando os valores encontrados na caracterização do lodo, observa-se que para o lodo de RAH, o valor de zinco encontrado 2400 mg kg⁻¹ de base seca, está dentro do valor permitido, enquanto que para o cobre, o valor encontrado 2800 mg kg⁻¹ base seca está acima do valor máximo.

Para o lodo do reator UASB, o valor encontrado para o zinco foi de 4800 mg kg⁻¹ base seca e está acima do recomendado. Quando se avaliou o metal cobre os valores foram da ordem de 1400 mg kg⁻¹ base seca, estando dentro dos padrões. Observa-se que ambos os lodos apresentaram valores acima do máximo estabelecido para um dos metais.

Para fins de utilização agrícola, o lodo de esgoto ou produto derivado será considerado estável se a relação entre sólidos voláteis e sólidos totais for inferior a 0,70. Neste trabalho ambos os lodos foram considerados estáveis.

A concentração de sólidos totais do lodo de RAH é menor quando comparada com o lodo de UASB. Em relação aos sólidos voláteis, percebe-se que está é maior no lodo UASB em relação ao de RAH.

O primeiro elemento em quantidade presente no lodo RAH é o Cu, seguido do Zn e Mn. Para o lodo de reator UASB, a ordem em quantidade foi de Zn, Cu e Mn.

A presença desses metais no lodo é devido a utilização

de Zn, Mn, Cu como suplementos na alimentação de suínos e por isso são encontrados em concentrações elevadas nos dejetos e conseqüentemente nos lodos (CAMPOS, 2015), e já indicam afinidade entre o lodo e os metais avaliados (Cu, Mn e Zn).

Tratamento com lodo de RAH in natura

Os resultados das interações dos tratamentos utilizados nas colunas compostas por lodo in natura demonstram que para os metais Zn e Mn, a maior remoção ocorreu com a utilização de concentração C1 (Tab. 2) e vazão Q 1 (Tab.3) e pH 4 (Tab. 4), seguindo o mesmo resultado para o metal Cu, com exceção de não haver diferença quanto à variação de pH 4 e 6.

Os resultados do tratamento utilizando lodo de RAH in natura demonstraram os maiores valores de eficiência de remoção para os íons Mn^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , de 67%, 65% e 54,5%, respectivamente. Em estudo realizado por Peng et. al. (2008), foram encontrados valores de eficiência de 86%, 70% e 67% para os íons Mn^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} .

O mecanismo a ser apontado na remoção de metais com este lodo é a bioacumulação, já que nesse tratamento, o mesmo está na forma in natura e isto inclui em sua composição, micro-organismos que poderiam fazer com que acontecesse o fenômeno de bioacumulação desses metais.

Nesse processo, ocorre a incorporação dos íons metálicos para dentro de uma célula metabolicamente ativa. O processo é muito complexo e depende de vários fatores (que são quase idênticos como os fatores que influenciam o cultivo de um organismo): a composição do meio, neste caso, de águas residuais, o pH, a temperatura, a presença de outros poluentes (que são inibidores do crescimento) e agentes tensoativos (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK., 2013). Aksu e Dönmez (2005) relatam que o processo de bioacumulação é extremamente dependente da concentração do meio e do pH.

Vários trabalhos relatam o uso de micro-organismos para remoção desses metais em água (YANG et al., 2015; ÖZDEMIR et al., 2013; HASAN et al., 2012; ÖZDEMIR et al., 2012; FUKUNAGA; ANDERSON, 2011; VELÁSQUEZ; DUSSAN, 2009).

Outro fato a ser destacado é que no lodo in natura, verifica-se a presença de substâncias húmicas. Essas são misturas heterogêneas, originadas pela degradação biológica de resíduos animais e vegetais e da atividade de micro-organismos e possuem diferentes grupos funcionais

presentes em sua estrutura, inclusive grupos oxigenados, tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas de vários tipos, fornecendo propriedades que influem diretamente na complexação de diferentes espécies metálicas (ROSSI et al., 2011). De acordo com Hawari e Mulligan (2006), ainda podem ocorrer interações físico-químicas entre o metal e o grupo funcional da parede celular resultando em adsorção ou complexação desses metais. Verifica-se que para esse lodo, a ordem remoção foi $Mg^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$. Fato semelhante foi observado por Botero et al. (2014) que em seu trabalho, determinaram a ordem de afinidade das substâncias húmicas extraídas dos sedimentos pelas espécies metálicas e relatam que as mesmas apresentaram capacidade de complexação, sendo $Pb^{2+} < Cd^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+}$, demonstrando que os três metais estudados possuem capacidade para formar complexos.

Em estudo realizado por Rosa et al. (2007) verificando a remoção de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} presentes em substâncias húmicas utilizando filtro de papel demonstraram que o íons Mn^{2+} e Zn^{2+} apresentaram os menores valores de remoção dentre os quatro metais estudados, evidenciando forte interação entre esses metais e as substâncias húmicas.

Rosa et al. (2007) menciona que a interação entre íons metálicos e substâncias húmicas apresentam variadas ligações e os metais podem se distribuir em complexas trocas entre solução e fase sólida. Transporte, complexação, biodisponibilidade e ação de metais no ambiente dependem também da estabilidade do complexo Substâncias Húmicas-Metal.

O estudo com este material na forma in natura revela sua capacidade de bioacumulação demonstrando reduzidos custos de operação, já que o mesmo dispensa gastos energéticos para sua operação, apresentando sucesso para as espécies metálicas estudadas. Outra relevância apontada é que este lodo pode ser reutilizado em vários ciclos com a utilização da solução de $CaCl_2$.

Tratamento com lodo de RAH seco a 50°C

A remoção de metais no tratamento utilizando lodo de RAH seco demonstrou que remoção foi de 90,5% para Cu^{2+} , 88% para Zn^{2+} e 50,5% para Mn^{2+} . Em trabalho realizado por Wu et al. (2012), utilizando lodo anaeróbio e solução de metais em pH 5 e temperatura de 20°C, foram encontrados valores de remoção 49%, 45% e 43% para os metais Cu, Zn e Mn respectivamente.

Para o metal Zn e Mn, os valores encontrados foram provenientes do tratamento utilizando concentração C1

(Tab. 2) vazão Q 1 (Tab.3) e pH 4 (Tab. 4). Para o metal Cu, os resultados foram semelhantes aos outros metais estudados, não havendo diferença quanto ao valor de pH utilizado, fato que também foi verificado quando utilizou-se o lodo in natura.

Tratamento com lodo de reator UASB seco a 50°C

Os valores de remoção quando se utilizou o tratamento com lodo UASB foram de 88%, 83% e 45% para os íons Cu^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} , respectivamente.

Para o metal Zn, Mn e Cu, os resultados encontrados para as condições de concentração, vazão e pH, foram semelhantes aos encontrados quando se utilizou lodo de reator RAH in natura e seco.

Mecanismos de remoção para os tratamentos de lodo RAH in natura e lodo de reator UASB

Nos tratamentos utilizando lodo de RAH seco e reator UASB, ambos os lodos passaram por processo de secagem e trituração para preenchimento das colunas, sugerindo a ocorrência do mecanismo de bioadsorção, de modo diferente ao que ocorreu quando se utilizou lodo in natura. Wu et al. (2012) descreveram a adsorção de Cu, Mn e Zn em lodo seco e relataram a bioadsorção como principal mecanismo de remoção dos íons metálicos.

De acordo com Hawari e Mulligan (2006), os mecanismos de bioadsorção da superfície celular são independentes do metabolismo e baseiam-se em interações físico-químicas entre o metal e o grupo funcional da parede celular. Segundo esses autores, diversos mecanismos diferentes têm sido propostos para explicar a adsorção de metais pela biomassa microbiana inativada, incluindo microprecipitação, troca iônica, e complexação. Em virtude da complexidade da maior parte das paredes celulares, é muito provável que todos estes processos de ligação ocorram no sistema ao mesmo tempo.

De acordo com Michalak Chojnacka e Wittek-Krowiak (2013), a bioadsorção é um processo rápido e reversível de ligação de íons a partir de soluções aquosas, com grupos funcionais que estão presentes na superfície da biomassa, sendo este processo independente do metabolismo celular.

A constituição do material biológico é complexa e a variedade de componentes estruturais presentes na biomassa significa que muitos grupos funcionais são capazes de interagir com as espécies metálicas, por exemplo, carboxilo, fosfato, hidroxilo, amino, tiol, etc, em diferentes graus e influenciada por fatores físico-químicos (FOMINA; GADD,

2014). Esse mesmo autor considera que a bioadsorção é resultado da interação eletrostática e também da formação de complexos entre íons metálicos e grupos funcionais presentes nas biomassas, quando estes possuem afinidade química pelo metal.

Vários autores descreveram o uso do lodo como bioadsorvente para remoção de íons metálicos. Para o metal Cu foram encontrados trabalhos realizados por Ong et al. (2013); Kusvuran et al. (2012); Hammami et al. (2007). A adsorção de zinco em lodo seco é citada em vários trabalhos (REZGUI et al., 2015; KATAL et al., 2012; WU et al., 2012). A remoção de Mn é relatada na literatura (VIJAYARAGHAVAN; JOSHI, 2014; HASAN et al., 2012).

Influência da concentração da solução

A influência da concentração do metal é um dos fatores importantes na remoção metálica devido a capacidade de saturação dos sítios de adsorção. Verifica-se para os três tratamentos de lodo utilizados, uma maior quantidade de metal retida nos mesmos quando se utilizou concentrações maiores. Fato semelhante foi encontrado por Chen et al. (2012) e Kusvuran et al. (2012).

Tabela 4 – Concentrações (mg kg^{-1} SV) dos metais Mn, Zn e Cu, na fração volátil do lodo in natura de RAH (L1), lodo seco de RAH (L2) e lodo seco de UASB (L3), submetidos a processo de adsorção em coluna com leito de lodo sob o efeito de diferentes concentrações dos íons metálicos Mn^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} .

Concentração	Mn	Zn	Cu
	(mg Kg^{-1} SV)		
C1	17,8c	87,2c	20,0c
C2	192,8b	2016,7b	514,3b
C3	561,1a	4368,2a	934,6a
F	11309**	642325**	358544*
DMS	8,8	9,0	2,5
CV	7	1	1

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna, diferem pelo teste de Tukey a 5%. ** - significativo a 1% de probabilidade ($p < 0,01$); * - significativo a 5% de probabilidade ($p < 0,05$); ns - não significativo ($p > 0,05$); CV = coeficiente de variação (%); DMS = diferença mínima significativa (mg kg^{-1} SV).

Fonte: Autores.

De acordo com Chen et al. (2012) e Yagub et al. (2014), fato de se utilizar concentrações iniciais mais elevadas, leva a uma maior força motriz para a transferência de massa, portanto, a saturação do adsorvente é alcançada

mais rapidamente, o que resulta na diminuição da capacidade de remoção.

Segundo Sandau et al. (1996), com o aumento da concentração metálica de equilíbrio, a capacidade de bioadsorção aumenta e a eficiência da bioadsorção diminui, sendo portanto, a capacidade de adsorção limitada pelo número de sítios ligantes na biomassa, pois existe quantidade finita de sítios, e quanto menor a concentração, mais sítios estarão disponíveis para a adsorção.

Efeito da vazão (Q) da solução multielementar

Pode-se observar que a medida que a vazão aumentou, a quantidade de metais retida no lodo foi significativamente menor, e consequentemente a taxa de remoção diminuiu (Tabela 5).

Tabela 5 – Concentrações (mg kg^{-1} SV) dos metais Mn, Zn e Cu, na fração volátil do lodo in natura de RAH (L1), lodo seco de RAH (L2) e lodo seco de UASB (L3), submetidos a processo de adsorção em coluna com leito de lodo sob o efeito de diferentes vazões do afluente (Q).

Vazão (Q)	Mn	Zn	Cu
	(mg Kg ⁻¹ SV)		
Q1	288,5a	2225,4a	502,6a
Q2	266,6b	2166,0b	494,3b
Q3	216,6c	2080,6c	482,0c
F	200**	741**	187*
DMS	8,8	9,0	2,5
CV	7	1	1

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna, diferem pelo teste de Tukey a 5%. ** - significativo a 1% de probabilidade ($p < 0,01$); * - significativo a 5% de probabilidade ($p < 0,05$); ns - não significativo ($p > 0,05$); CV = coeficiente de variação (%); DMS = diferença mínima significativa (mg kg^{-1} SV).

Fonte: Autores.

Esse fato também foi observado por Chen et al. (2012) utilizando vazões de 5, 10 e 15 ml min^{-1} . Os autores observaram que a remoção de metais em sistemas de coluna de adsorção aumenta com a redução da taxa de vazão, em virtude do maior tempo de contato do soluto com o adsorvente. Porque, à medida que a vazão aumenta, os volumes de ruptura dos metais estudados sofrem um decréscimo, assim como diminuem as capacidades de adsorção do material para cada metal. O aumento da vazão implica na redução do tempo de detenção hidráulica (TDH) dos metais dentro da coluna.

Segundo Vinodhini e Das (2010) em vazões elevadas, o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato presente na solução é insuficiente para adsorção mais efetiva, ou seja, o tempo de residência do soluto no interior da coluna não é longo o suficiente para que o íon metálico ocupe todos os sítios de adsorção disponíveis.

Influência do pH

A dependência do pH no processo de adsorção de metais também tem sido descrita na literatura. O valor de pH da solução é o mais importante regulador da bioadsorção, afetando a solução química dos poluentes, a atividade dos grupos funcionais nos bioadsorventes e a competição com íons existentes na solução (FOMINA; GADD, 2014).

Dentre os tratamentos, verificou-se que não houve diferença para o fator pH nos valores de 4,00 e 6,00 para o íon Cu^{2+} .

Tabela 6 – Concentrações (mg kg^{-1} SV) dos metais Mn, Zn e Cu, no lodo in natura de RAH (L1), lodo seco de RAH (L2) e lodo seco de UASB (L3), submetidos a processo de adsorção em coluna com leito de lodo sob o efeito de diferentes valores de pH.

pH	Mn	Zn	Cu
	(mg Kg ⁻¹ SV)		
4,0	295,6a	2222,6a	493,2a
6,0	218,9b	2092,1b	492,7a
F	649**	1784**	0,3ns
DMS	6,0	6,1	1,7
CV	7	1	1

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna, diferem pelo teste de Tukey a 5%. ** - significativo a 1% de probabilidade ($p < 0,01$); * - significativo a 5% de probabilidade ($p < 0,05$); ns - não significativo ($p > 0,05$); CV = coeficiente de variação (%); DMS = diferença mínima significativa (mg kg^{-1} SV).

Fonte: Autores.

O estudo com esse metal pode ser comparado com o realizado por Laus e Fávere (2011), que constataram máximo de adsorção de Cu^{2+} em pH próximo a 6,0 e o efetuado por Wu et al. (2012), por meio do uso de lodo ativado aeróbio e anaeróbio e por Wang et al. (2011) utilizando lodo anaeróbio de esgoto, e um valor de $\text{pH}=5,0$. Kusvuran et al. (2012) relataram melhor resultado com valores de pH entre 5 e 6 utilizando lodo de carvão ativado. O valor de pH 4,0 foi relatado por Hammami et al. (2007) utilizando lodo anaeróbio evidenciando que para

este metal existe essa flexibilidade na faixa de pH.

Para os metais Mn e Zn nos três tratamentos, o valor de pH mais eficiente foi o 4,00. De acordo com o trabalho de Wu et al. (2012), utilizando lodo ativado aeróbio e anaeróbio, foi relatado que em pH superior a 5,0, os cátions de metais Mn^{2+} , Zn^{2+} começam a precipitar na forma de hidróxidos insolúveis, quando valores de pH estão acima do pH ótimo.

Em valores de pH mais baixos, os índices de remoção são pequenos, porque sob forte solução ácida, íons de hidrogênio competem com o cátion metálico pelos sítios ativos do biossorvente (WU et al., 2012). Paduraru et al. (2015) e Vijayaraghavan e Joshi (2014) relataram a eficiência máxima de pH em torno de 4,5 para os íons Zn^{2+} e Mn^{2+} respectivamente.

Comparando-se com trabalhos que utilizaram os mesmos metais estudados e realizaram o estudo de dessorção, a troca iônica é apontada como o principal mecanismo de adsorção desses metais.

Em trabalho feito por Hawari e Mulligan (2006) foi verificado um valor de 82% de dessorção para o íon Cu^{2+} , inferindo que o principal mecanismo foi a troca iônica e o restante foi atribuído ao processo de complexação/quelação. Para esse mesmo metal, Wang et al. (2011) obtiveram uma dessorção de 60% atribuindo esse fato ao mecanismo de troca iônica e o restante a formação de complexos.

Hasan et al. (2012) relataram em seu trabalho que após a dessorção do lodo, pode-se apontar como sendo a troca iônica o principal mecanismo entre os grupos funcionais e o íon Mn^{2+} . A troca iônica também foi relatada como responsável pela adsorção de zinco em lodo ativado estudado por Rezgui et al. (2015). Portanto, troca iônica pode ser inferida como o principal mecanismo de adsorção dos metais estudados.

Conclusão

Por meio dos dados obtidos, os três tipos de lodo demonstraram ser eficientes para remoção de metais. A remoção dos íons de metais foi dependente do pH da solução para os íons Mn^{2+} e Zn^{2+} , sendo o valor de pH 4,0 o valor ótimo, enquanto que para o íon Cu^{2+} não houve diferença quando esse fator foi avaliado. Quanto maior a concentração de metais, maior foi a retenção de metal no lodo por unidade de peso do biossorvente, e menor a eficiência de remoção para os três biossorventes avaliados. Os valores de concentração de metais utilizados permitiram o uso do lodo em vários ciclos de bioacumulação, demonstrando redução da quantidade de metais na água em todos os

ciclos avaliados.

Verificou-se maior eficiência de remoção, quando se utiliza menor taxa de vazão. A reutilização do lodo em ciclos de adsorção-dessorção foi possível com a utilização da solução regenerante de CaCl_2 . Em relação à quantidade de lodo utilizada nos tratamentos, o lodo in natura demonstrou ser mais eficiente, pois a relação custo/benefício foi maior, já que foram utilizadas quantidades 62,5 e 6,5 vezes maiores de lodo RAH e UASB, respectivamente, para se conseguir chegar aos 485g de material que foi utilizado na coluna, além do fato de a utilização na forma in natura dispensar gastos dispendiosos como tratamentos de secagem e trituração.

Os valores de metais utilizados revelaram não afetar as condições operacionais do lodo in natura, permitindo que estudos posteriores sejam realizados com valores mais elevados. Os estudos revelaram aplicação prática dos biossorventes analisados, podendo servir de subsídio para outros trabalhos que visem tornar a utilização desses biossorventes parte integral ou parcial de instalações para tratamento de águas residuárias.

Referências

AKSU, Z.; DÖNMEZ, G. *Combined effects of molasses sucrose and reactive dye on the growth and dye bioaccumulation properties of Candida tropicalis*. Process Biochemistry, London, v. 40, n. 7, p. 2443-2454, 2005.

APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for examination of water and wastewater*. 21th ed. Washington: American Water Works Association, 2005. 1368 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 5 maio 2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>>. Acesso em: 5 maio 2017.

- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA Resolução nº 430, de 11 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 5 maio 2017.
- BOTEROA, W. G.; SOUZA, S. O.; SANTOSA, O. S.; OLIVEIRA, B. L. C.; BASTOS, C. Influência das substâncias húmicas de sedimentos na biodisponibilidade de metais para o sistema aquático. *Química Nova*, São Paulo, v. 37, n. 6, p. 943-949, 2014.
- CAMPOS, Gevair. *Gestão de resíduos na suinocultura do Distrito Federal sob a ótica da produção mais limpa*. 2014. 141 f., il. Dissertação (Mestrado em Agronegócios)—Universidade de Brasília, Brasília, 2015.
- CHEN, S.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; XU, X.; FU, K. *Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study*. *Bioresource Technology*, Essex, v. 113, p. 114-120, 2012.
- CHOJNACKA, K. *Biosorption and bioaccumulation—the prospects for practical applications*. *Environment International*, New York, v. 36, n. 3, p. 299-307, 2010.
- DHANKHAR, R.; HOODA, A. *Fungal biosorption—an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions*. *Environmental Technology*, London, v. 32, n. 5, p. 467-491, 2011.
- FOMINA, M.; GADD, G. M. *Biosorption: current perspectives on concept, definition and application*. *Bioresource Technology*, Essex, v. 160, p. 3-14, 2014.
- FUKUNAGA, A.; ANDERSON, M. J. *Bioaccumulation of copper, lead and zinc by the bivalves *Macomona liliana* and *Austrovenus stutchburyi**. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, Amsterdam, v. 396, n. 2, p. 244-252, 2011.
- HAMMAINI, A.; GONZÁLEZ, F.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, M. L.; MUNOZ, J. A. *Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics*. *Journal of Environmental Management*, London, v. 84, n. 4, p. 419-426, 2007.
- HASAN, H. A.; ABDULLAH, S. R. S.; KOFLI, N. T.; KAMARUDIN, S. K. *Isotherm equilibria of Mn^{2+} biosorption in drinking water treatment by locally isolated *Bacillus* species and sewage activated sludge*. *Journal of Environmental Management*, London, v. 111, p. 34-43, 2012.
- HAWARI, A. H.; MULLIGAN, C. N. *Heavy metals uptake mechanisms in a fixed-bed column by calcium-treated anaerobic biomass*. *Process Biochemistry*, London, v. 41, n.1, p. 187-198, 2006.
- KATAL, R.; ZARE, H.; RAHMATI, H. T.; DARZI, G. N. *Biosorption of zinc from aqueous solutions using dried activated sludge*. *Environmental Engineering and Management Journal*, Romania, v. 11, n. 4, p. 857-865, 2012.
- KUSVURAN, E.; YILDIRIM, D.; SAMIL, A.; GULNAZ, O. *A study: Removal of Cu (II), Cd (II), and Pb (II) ions from real industrial water and contaminated water using activated sludge biomass*. *CLEAN—Soil, Air, Water*, Brighton, v. 40, n. 11, p. 1273-1283, 2012.
- LAUS, R.; FÁVERE, V. T. *Competitive adsorption of Cu (II) and Cd (II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin triphosphate*. *Bioresource Technology*, Essex, v. 102, n. 19, p. 8769-8776, 2011.
- MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. *State of the Art for the Biosorption Process a Review*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Clifton, v. 170, n. 6, p. 1389-1416, 2013.
- OLIVEIRA, R. A. D.; DUDA, R. M.; FERNANDES, R.; FERRAZ, G. *Reator anaeróbio compartimentado para o tratamento de águas residuárias de suinocultura*. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, Rio de Janeiro, p. 383-391, 2014.
- ONG, S. A.; TOORISAKA, E.; HIRATA, M.; HANO, T. *Comparative study on kinetic adsorption of Cu (II), Cd (II) and Ni (II) ions from aqueous solutions using activated sludge and dried sludge*. *Applied Water Science*, Rende, v. 3, n. 1, p. 321-325, 2013.
- ÖZDEMİR, S.; KILINC, E.; NICOLAUS, B.; POLI, A. *Resistance and bioaccumulation of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} and Mn^{2+} by thermophilic bacteria, *Geobacillus thermantarcticus* and *Anoxybacillus amylolyticus**. *Annals of Microbiology*, Milan, v. 63, n. 4, p. 1379-1385, 2013.
- ÖZDEMİR, S.; KILINC, E.; POLI, A.; NICOLAUS, B.; GÜVEN, K. *Cd, Cu, Ni, Mn and Zn resistance and bioaccumulation by thermophilic bacteria, *Geobacillus toebii* subsp. decanicus and *Geobacillus thermoleovorans* subsp. stromboliensis*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, Oxford, v. 28, n. 1, p. 155-163, 2012.
- PADURARU, C.; TOFAN, L.; TEODOSIU, C.; BUNIA, I.; TUDORACHI, N.; TOMA, O. *Biosorption of zinc (II)*

- on rapeseed waste: Equilibrium studies and thermogravimetric investigations*. Process Safety and Environmental Protection, Rugby, v. 94, p. 18-28, 2015.
- PENG, K.; LUO, C.; LOU, L.; LI, X.; SHEN, Z. *Bioaccumulation of heavy metals by the aquatic plants Potamogeton pectinatus L. and Potamogeton malaianus Miq. and their potential use for contamination indicators and in wastewater treatment*. Science of the Total Environment, Amsterdam, v. 392, n. 1, p. 22-29, 2008.
- REZGUI, A.; HANNACHI, Y.; GUIBAL, E.; BOUBAKER, T. *Biosorption of zinc from aqueous solution by dried activated sludge biomass*. Desalination and Water Treatment, Salerno, v. 56, n. 10, p. 1-7, 2015.
- ROSA, A. H.; GOVEIA, D.; BELLIN, I. C.; TONELLO, P. S.; ANTUNES, M. L. P.; DIAS FILHO, N. L.; RODRIGUES FILHO, U. P. *Estudo da labilidade de Cu (II), Cd (II), Mn (II) e Ni (II) em substâncias húmicas aquáticas utilizando-se membranas celulósicas organomodificadas*. Química Nova, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 59-65, 2007.
- ROSSI, C. Q.; PEREIRA, M. G.; GIACOMO, S. G.; BETTA, M.; POLIDORO, J. C. *Frações húmicas da matéria orgânica do solo cultivado com soja sobre palhada de braquiária e sorgo*. Bragantia, Campinas, v. 70, n. 3, p. 622-630, 2011.
- SANDBAU, E.; SANDBAU, P.; PULZ, O.; ZIMMERMANN, M. *Heavy metal sorption by marine algae and algal by-products*. Acta Biotechnologica, Dresden, v. 16, n. 2-3, p. 103-119, 1996.
- SULAYMON, A. H.; EBRAHIM, S. E.; MOHAMMED-RIDHA, M. J. *Equilibrium, kinetic, and thermodynamic biosorption of Pb (II), Cr (III), and Cd (II) ions by dead anaerobic biomass from synthetic wastewater*. Environmental Science and Pollution Research, Dordrecht, v. 20, n. 1, p. 175-187, 2013.
- VELÁSQUEZ, L.; DUSSAN, J. *Biosorption and bioaccumulation of heavy metals on dead and living biomass of Bacillus sphaericus*. Journal of Hazardous Materials, Amsterdam, v. 167, n. 1, p. 713-716, 2009.
- VINODHINI, V.; DAS, N. *Packed bed column studies on Cr (VI) removal from tannery wastewater by neem sawdust*. Desalination, Amsterdam, v. 264, n. 1, p. 9-14, 2010.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; JOSHI, U. M. *Application of Ulva sp. biomass for single and binary biosorption of chromium (III) and manganese (II) ions: Equilibrium modeling*. Environmental Progress & Sustainable Energy, Medford, v. 33, n. 1, p. 147-153, 2014.
- WANG, X.; LIANG, X.; WANG, Y.; WANG, X.; LIU, M.; YIN, D.; ZHANG, Y. *Adsorption of Copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave-induced phosphoric acid and zinc chloride activation*. Desalination, Amsterdam, v. 278, n. 1, p. 231-237, 2011.
- WU, Y.; ZHOU, J.; WEN, Y.; JIANG, L.; WU, Y. *Biosorption of heavy metal ions (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , and Fe^{3+}) from aqueous solutions using activated sludge: Comparison of aerobic activated sludge with anaerobic activated sludge*. Applied Biochemistry and Biotechnology, Clifton, v. 168, n. 8, p. 2079-2093, 2012.
- YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review*. Advances in Colloid and Interface Science, Amsterdam, v. 209, p. 172-184, 2014.
- YANG, J.; CAO, J.; XING, G.; YUAN, H. *Lipid production combined with biosorption and bioaccumulation of cadmium, copper, manganese and zinc by oleaginous microalgae Chlorella minutissima UTEX2341*. Bioresource Technology, Essex, v. 175, p. 537-544, 2015.

Recebido em 17 Junho, 2017– Received on June 17, 2017

Aceito em 4 Setembro, 2017– Accepted on September 4, 2017