



**REMOÇÃO DE METAIS NA PRESENÇA
DE COMPONENTES EXTRACELULARES
DE LODOS ATIVADOS**

DEDALVO - Acervo - EESC



31100013522

CLAUDIA RAMOS CABRAL COELHO

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Hidráulica e Saneamento.

ORIENTADOR: Prof. Dr. CARLOS EDUARDO BLUNDI

SÃO CARLOS
1994



Class. TFSE - EESC
Cutt. 1539
Tombo 127/96

Hidraulica e Saneamento

ST 0745142

Seção de Tratamento
Biblioteca - EESC-USP

Tratamento de águas e esgotos
Componentes de saneamento
Saneamento e serviços
São Carlos, 1996.

Escuela de Engenharia de
Universidade de São Paulo, 1991.
Prof. Dr. Carlos Eduardo Bianchi

Tratamento de águas e esgotos

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca - EESC-USP

C672r Coelho, Claudia Ramos Cabral
Remoção de metais na presença de componentes
extracelulares de lodos ativados / Claudia Ramos
Cabral Coelho. -- São Carlos, 1996.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de
São Carlos-Universidade de São Paulo, 1994.
Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Blundi

1. Remoção de metais. I. Título

FOLHA DE APROVAÇÃO

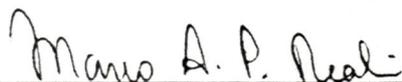
Dissertação defendida e aprovada em 19/8/1994
pela Comissão Julgadora:



Prof.Dr. Carlos Eduardo Blundi (Orientador) - EESC-USP



Prof.Dr. Bernardo Arantes do Nascimento Teixeira - UFSCar



Prof.Dr. Marco Antonio Penalva Reali - EESC-USP



Presidente da CPG
Prof. Dr. Jurandy Povinelli



Coordenador da Área
Prof. Dr. Jurandy Povinelli

**A meus pais, Eduardo e Marina
Ao grande companheiro, Joaquim
Ao meu querido Kim**

AGRADECIMENTOS

Ao departamento de Hidráulica e Saneamento pela oportunidade concedida.

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Blundi, pela liberdade, confiança, apoio e compreensão demonstrados durante a realização deste trabalho.

À todos os mestres que contribuíram na minha formação.

Aos funcionários do laboratório de saneamento, Paulo, Júlio, Cidinha e Miguel.

À Elena, bibliotecária, sempre disposta a ajudar.

Aos funcionários do departamento.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

À Nestlé, fábrica de Araraquara, por ter cedido o lodo para a realização da parte experimental deste trabalho.

Aos inúmeros colegas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos amigos, em especial a Flávia, Greice, Ninoska e Luiza pelo apoio e solidariedade demonstrado em todos os momentos.

A minha mãe, Marina, que sempre me atendeu quando pedi socorro.

Ao Joaquim pelo companheirismo, incentivo e dedicação.

Ao Kim, que só me traz alegria.

A toda minha família por todo apoio, carinho e compreensão a mim dispensados durante toda a minha vida.

A Deus.

Sumário

Sumário	iv
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	x
Lista de Quadros	xiii
Resumo	xv
Abstract	xvi
1. Introdução	1
2. Objetivos	3
3. Revisão Bibliográfica	4
3.1. Polímeros Extracelulares	4
3.1.1. Conceituação	4
3.1.2. Origem	6
3.1.3. Composição	8
3.1.4. Propriedades e Funções	13
3.1.5. Remoção de Metais	15
3.1.6. Adsorção na Remoção de Metais	19
3.1.6.1. Aspectos gerais	19
3.1.6.2. Influência da idade do lodo	33
3.1.6.3. Influência da concentração de metal	35
3.1.6.4. Influência do pH	41
4. Metodologia	43
4.1. Amostra do lodo ativado	43
4.2. Análises Realizadas nas amostras de lodo	43
4.2.1. Demanda química de oxigênio	44
4.2.2. Sólidos totais	44
4.2.3. Sólidos suspensos	44
4.3. Extração de polímero extracelular	45
4.3.1. Etapa de extração	45
4.3.2. Etapa de precipitação	46
4.3.3. Etapa de separação e recuperação	46
4.4. Análises realizadas no material extraído	48
4.4.1. Carboidratos	48

4.4.2. Proteínas	49
4.5. Determinação dos valores de pH	49
4.5.1. Precipitação de hidróxidos metálicos	49
4.5.1.1. Cálculo do pH de início de precipitação	50
4.6. Ensaio de Remoção de Metais	54
4.6.1. Preparação das amostras	54
4.6.2. Execução dos Ensaios	55
5. Apresentação dos Resultados	57
5.1. Apresentação dos resultados obtidos	57
5.1.1. Resultados de caracterização do lodo e do polímero extracelular	57
5.1.2. Resultados dos ensaios realizados	59
6. Discussão dos Resultados	87
6.1. Da metodologia empregado	86
6.1.1. Extração e recuperação dos polímeros extracelulares	86
6.2. Ensaio de remoção de metais	87
6.2. Da técnica de extração	87
6.3. Discussão dos resultados obtidos de remoção de metais	90
6.3.1. Remoção de cobre	91
6.3.2. Remoção de níquel	92
6.3.3. Remoção de cobalto	93
6.3.4. Remoção de manganês	94
6.3.5. Remoção de ferro	95
6.3.6. Remoção de cromo e manganês presentes em conjunto no efluente industrial	96
6.3.7. Comparação dos resultados obtidos para metal nos ensaios de remoção	97
7. Conclusões	99
8. Recomendações	102
Anexo A	104
Anexo B	107
9 Referências Bibliográficas	116

Lista de Figuras

Figura 3.1.- Cetais ligados à um terminal reduzido de galactose.....	09
Figura 3.2.- Estrutura química do material capsular produzido por bactérias.....	10
Figura 3.3.- Remoção de cádmio e níquel por sólidos suspensos, células resuspensas e polímeros extracelulares provenientes de amostras de lodos ativados.....	22
Figura 3.4.- Remoção de cádmio, níquel, cobalto e manganês por células resuspensas e polímeros extracelulares.....	24
Figura 3.5.- Remoção de cádmio e níquel por células de cultura de lodos ativados, células resuspensas e polímeros extracelulares.....	25
Figura 3.6.- Efeito da concentração de biomassa de <i>Z. ramigera</i> na remoção de cobre em um processo contínuo.....	27
Figura 3.7.- Remoção sucessiva de íons em solução contendo cádmio, cobre e urânio por biomassa de <i>Z. ramigera 115</i>	31
Figura 3.8.- Influência do tempo de floculação na remoção de cádmio e cobre por biomassa de <i>Z. ramigera 115</i>	32
Figura 3.9.- Influência da idade do lodo na remoção de 2×10^{-5} M de cádmio, cromo IV, cobalto, cobre, manganês e níquel por biomassa de lodos ativados.....	35
Figura 3.10.- Efeito da concentração de metais na remoção de cádmio, cobre, chumbo, níquel e zinco por lodos ativados.....	38
Figura 3.11.- Influência da concentração de metal na remoção de cádmio, cobalto, manganês e níquel por culturas de lodos ativados.....	39
Figura 3.12.- Efeito da concentração de cobre na remoção pela biomassa de <i>Z. ramigera 115</i>	39

Figura 3.13. - Quantidade de metal ligado a biomassa de lodos ativados após agitação por 3h (metais adicionados separadamente).....	40
Figura 3.14. - Quantidade de metal ligado a biomassa de lodos ativados após agitação por 3h (metais adicionados conjuntamente).....	40
Figura 4.1. - Precipitação do material extracelular, cujo aspecto se assemelha a flocos de algodão	47
Figura 5.1 - Variação da concentração remanescente do íon cobre na solução em função do tempo de agitação para uma concentração inicial de 0,64 mg/l.....	60
Figura 5.2 - Variação da concentração remanescente do íon cobre na solução em função do tempo de agitação para uma concentração inicial de 1,10 mg/l.....	61
Figura 5.3 - Variação da concentração remanescente do íon cobre na solução em função do tempo de agitação para uma concentração inicial de 5,59 mg/l.....	62
Figura 5.4 - Variação da concentração remanescente do íon níquel na solução em função do tempo de agitação para uma concentração inicial de 0,53 mg/l.....	63
Figura 5.5 - Variação da concentração remanescente do íon níquel na solução em função do tempo de agitação para uma concentração inicial de 0,99 mg/l.....	64
Figura 5.6 - Variação da concentração remanescente do íon níquel na solução em função do tempo de agitação para uma concentração inicial de 5,50 mg/l.....	65
Figura 5.7 - Variação da concentração remanescente do íon cobalto na solução em função do tempo de agitação para uma concentração inicial de 0,47 mg/l.....	66
Figura 5.8 - Variação da concentração remanescente do íon cobalto na solução em função do tempo de agitação. para uma concentração inicial de 1,03 mg/l.....	67
Figura 5.9 - Variação da concentração remanescente do íon cobalto na solução em função do tempo de agitação para uma concentração inicial de 4,83 mg/l.....	68

Figura 5.10 -Variação da concentração remanescente do íon manganês na solução em função do tempo de agitação para uma concentração inicial de 0,52 mg/l.....	69
Figura 5.11 -Variação da concentração remanescente do íon manganês na solução em função do tempo de agitação para uma concentração inicial de 0,90 mg/l.....	70
Figura 5.12 -Variação da concentração remanescente do íon manganês na solução em função do tempo de agitação para uma concentração inicial de 4,70 mg/l.....	71
Figura 5.13 -Variação da concentração remanescente do íon ferro na solução em função do tempo de agitação para uma concentração inicial de 7,00 mg/l.....	72
Figura 5.14 -Variação da concentração remanescente do íon cromo no efluente da Curtidora Monterrosa em função do tempo de agitação para uma concentração inicial de 50,00 mg/l.....	73
Figura 5.15 -Variação da concentração remanescente do íon manganês no efluente da Curtidora Monterrosa em função do tempo de agitação para uma concentração inicial de 0,14 mg/l.....	74
Figura 5.16 - Porcentagem de remoção do íon cobre na solução metálica em função do pH.....	77
Figura 5.17 - Porcentagem de remoção do íon níquel na solução metálica em função do pH.....	77
Figura 5.18 - Porcentagem de remoção do íon cobalto na solução metálica em função do pH.....	78
Figura 5.19 - Porcentagem de remoção do íon manganês na solução metálica em função do pH.....	78
Figura 5.20 - Porcentagem de remoção do íon cromo no efluente da Curtidora Monterrosa em função do pH. em função do pH.....	79

Figura 5.21 - Porcentagem de remoção do ion manganês no efluente da Curtidora Monterrosa em função do pH. em função do pH.....	79
Figura 5.22. - Porcentagem de remoção do ion cobre da solução metálica em função da concentração de ions adicionada.....	80
Figura 5.23. - Porcentagem de remoção do ion níquel da solução metálica em função da concentração de ions adicionada.....	80
Figura 5.24. - Porcentagem de remoção do ion cobalto da solução metálica em função da concentração de ions adicionada.....	81
Figura 5.25. - Porcentagem de remoção do ion manganês da solução metálica em função da concentração de ions adicionada.....	81
Figura 5.26. - Comparação entre as porcentagens de remoção dos ions cobre, níquel, manganês e cobalto no pH de 3 em função da concentração de ions adicionada.....	82
Figura 5.27. - Comparação entre as porcentagens de remoção dos ions cobre, níquel, manganês e cobalto no pH de 7 em função da concentração de ions adicionada.....	83
Figura 5.28. - Comparação entre as porcentagens de remoção dos ions cobre, níquel, manganês e cobalto no pH de 12 em função da concentração de ions adicionada.....	84
Figura 5.29. - Comparação entre as porcentagens de remoção dos ions cobre, níquel, manganês e cobalto no pH teórico de início de precipitação em função da concentração de ions adicionada.....	85
Figura A.1. - Curva padrão para carboidratos	105
Figura A.2. - Curva padrão para proteínas	106

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. - Concentração dos íons selecionados presentes no efluente de mina antes e depois de 3h de tempo de contato com flocos de cultura de <i>Z. ramigera</i>	20
Tabela 3.2. - Remoção de íons presentes no efluente de mina, por polímeros purificados	21
Tabela 3.3. - Remoção de cobre e cádmio por polissacarídeo capsular isolado de <i>K. aerogenes</i> após 30 minutos de contato	21
Tabela 3.4. - Balanço de massa da remoção de metais por cultura de <i>K. aerogenes</i> em meio contendo 10^{-5} M de Cu, Cd, Co, Ni e Tl.....	26
Tabela 3.5. - Efeito do tempo de retenção na adsorção de cobre pela biomassa de <i>Z. ramigera</i>	27
Tabela 3.6.- Remoção de metal da solução pelas células "brutas", biomassa "nua" e por polímeros extracelulares de <i>K. aerogenes</i>	29
Tabela 3.7.- Remoção de metal da solução pelas células "brutas", biomassa "nua" e por polímeros extracelulares de lodos ativados	30
Tabela 3.8. - Porcentagem de remoção de metais pesados em lodos ativados operado à diferentes idades de lodo	33
Tabela 3.9. - Adsorção de cobre pela biomassa de <i>Z. ramigera</i> 115 na presença de outros cátions no pH de 5,5	36
Tabela 3.10.- Distribuição de cobre e cádmio como íons livres e hidróxidos ligados à biomassa de <i>Z. ramigera</i>	42
Tabela 4.1. - Valores de pH mínimo de precipitação dos hidróxidos metálicos.....	53
Tabela 4.2. - Valores de pH de realização dos Jar-Test	54
Tabela A.1. - Concentrações remanescentes de cobre presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 0,64 mg/l.....	108

Tabela A.2.	- Concentrações remanescentes de cobre presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 1,10 mg/l	108
Tabela A.3.	- Concentrações remanescentes de cobre presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 5,59 mg/l	109
Tabela A.4.	- Concentrações remanescentes de níquel presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 0,53 mg/l	109
Tabela A.5.	- Concentrações remanescentes de níquel presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 0,99 mg/l	110
Tabela A.6.	- Concentrações remanescentes de níquel presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 5,50 mg/l	110
Tabela A.7.	- Concentrações remanescentes de manganês presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 0,52 mg/l	111
Tabela A.8.	- Concentrações remanescentes de manganês presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 0,90 mg/l	111
Tabela A.9.	- Concentrações remanescentes de manganês presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 4,70 mg/l	112
Tabela A.10.	- Concentrações remanescentes de cobalto presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 0,47 mg/l	112
Tabela A.11.	- Concentrações remanescentes de cobalto presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 1,03 mg/l	113

Tabela A.12. - Concentrações remanescentes de cobalto presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 4,83 mg/l	113
Tabela A.13. - Concentrações remanescentes de ferro presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 7,00 mg/l	114
Tabela A.14 - Concentrações remanescentes de cromo presente no efluente da Curtidora Monterrosa durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 50,00 mg/l.....	114
Tabela A.15 - Concentrações remanescentes de manganês presente no efluente da Curtidora Monterrosa durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 0,14 mg/l.....	115

Lista de Quadros

Quadro 5.1. - Concentrações de sólidos totais, sólidos suspensos e demanda química de oxigênio(DQO) do lodo e das amostras de polímero	58
Quadro 5.2. - Constituintes do polímero extraído	58
Quadro 5.3. - Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal cobre na concentração inicial de 0,64 mg/l	60
Quadro 5.4. - Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal cobre na concentração inicial de 1,10 mg/l	61
Quadro 5.5. - Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal cobre na concentração inicial de 5,50 mg/l	62
Quadro 5.6. - Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal níquel na concentração inicial de 0,53 mg/l	63
Quadro 5.7. - Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal níquel na concentração inicial de 0,99 mg/l	64
Quadro 5.8. - Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal níquel na concentração inicial de 5,50 mg/l	65
Quadro 5.9. - Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal cobalto na concentração inicial de 0,47 mg/l	66
Quadro 5.10. - Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal cobalto na concentração inicial de 1,03 mg/l	67
Quadro 5.11. - Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal cobalto na concentração inicial de 4,83 mg/l	68

Quadro 5.12. - Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal manganês na concentração inicial de 0,52 mg/l	69
Quadro 5.13. - Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal manganês na concentração inicial de 0,90 mg/l	70
Quadro 5.14. - Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal manganês na concentração inicial de 4,70mg/l	71
Quadro 5.15. - Modelo de ajuste obtido para os dados de Jar-Test do metal ferro na concentração inicial de 7,00 mg/l	72
Quadro 5.16. - Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal cromo presente no efluente da Curtidora Monterrosa na concentração inicial de 50,00 mg/l.....	73
Quadro 5.17. - Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal manganês presente no efluente da Curtidora Monterrosa na concentração inicial de 0,14 mg/l	74
Quadro 5.18. - Resumo dos dados de remoção máxima	75
Quadro 6.1. - Relações entre carboidratos, proteínas, sólidos totais e demanda química de oxigênio do material extraído	88
Quadro 6.2. - Relações entre a DQO do material extraído e os sólidos totais das amostras brutas de lodo e entre a DQO do material extraído e os sólidos suspensos voláteis das amostras brutas de lodo	88
Quadro 6.3. - Ordem decrescente de remoção máxima dos metais.....	98

Resumo

A investigação experimental deste trabalho, consistiu em extrair pelo método de NaOH o polímero extracelular de lodos ativados de indústria de laticínios e verificar a sua propriedade de ligação com vários tipos de íons metálicos tais como, cobre, níquel, manganês, cobalto e ferro e ainda com misturas "brutas" de íons proveniente do efluente secundário da Curtidora Monterrosa.

O material extraído, para o lodo utilizado, representa cerca de 9% da concentração de sólidos suspensos voláteis.

O polímero extracelular mostrou ter afinidade de ligação com os íons metálicos, removendo-os, embora em proporções diferentes para cada metal, variando a eficiência de remoção em função do pH da solução e da concentração de íons metálicos adicionados.

A remoção de metais via componentes extracelulares mostrou-se mais eficiente em pH elevados para os íons manganês e níquel, e para cobre e cobalto nos testes realizados na concentração inicial de $5,00 \pm 0,59$ mg(metal)/l.

O íon cobre foi o que apresentou menor afinidade de ligação com o polímero, apresentando valores de remoção na faixa de 9 a 28%. O íon níquel apresentou valores de remoção no intervalo de 18 a 53%.

Para as duas menores concentrações iniciais estudadas (0,52 e 0,90 mg/l), o íon manganês apresentou maior afinidade de ligação com o polímero (de 25 a 76% de remoção) quando comparados com os resultados obtidos na concentração inicial de 4,70 mg/l (23 a 30 % de remoção).

O íon cobalto apresentou comportamento heterogêneo de remoção em função da concentração e pH utilizados, obtendo-se valores de remoção na faixa de 16 a 57%.

Foi verificada a capacidade de ligação do polímero com os íons Cr e Mn presentes em efluente secundário de indústria de Curtume, sendo obtidos valores de remoção significativos, na faixa de 43 a 79%.

Abstract

This experimental study consisted of extraction of extracellular polymer of activated sludge of dairy wastes by NaOH method and verification of properties of its complexation with various metallic ions, as for example, copper, nickel, manganese, cobalt and iron and with the raw mixtures of ions from secondary effluent.

The extract material for the sludge represents approximately 9 % of the concentration of volatile suspended solids.

The extracellular polymer showed to have complexation affinity with the metallic ions removing them in different proportions for each metal but with removal efficiencies depending upon pH of the solution and the concentration metallic ions.

The removal of metals through extracellular components was shown to be more efficient at higher pH for manganese and nickel ions and for copper and cobalt at initial concentrations of 5.00 ± 0.59 mg(metal)/l in the present tests.

The copper ion presented the least affinity with the polymer producing removal efficiencies in the range of 9 to 28%. The nickel ion removal varied in the range of 18 to 53%.

For the two lowest initial concentrations studied (0.52 and 0.90 mg/l), the manganese ion showed greater affinity with the polymer (with removals between 25 to 76%) when compared to the results obtained (23-30%) at higher initial concentration of 4.70 mg/l.

The cobalt ion behaved irregularly in terms of removal efficiency as a function of concentration and pH which varied between 16 and 57%.

Complexation affinity of polymer with mixture of ions in raw industrial waste sample was found to be rather considerable leading to removal efficiencies in the range of 43-79%.

1. Introdução

Muitos biopolímeros derivados de bactérias e plantas se ligam fortemente aos metais. A seletividade de vários polímeros por metais dos grupos II A e II B e dos grupo de transição da tabela periódica tem sido atestada por pesquisadores.

Alguns autores atestam ainda a possibilidade do uso destes biopolímeros como auxiliares de coagulação e floculação de águas de abastecimento.

O uso de biopolímeros como biosorventes de metais tem sido um tópico de intensas pesquisas. Devido a excelente seletividade dos biopolímeros por certos metais e o seu baixo custo de produção, estes podem oferecer uma alternativa aos métodos convencionais de recuperação.

A importância da remoção de metais nos processos de tratamento de efluentes está na necessidade de se garantir a manutenção da qualidade dos corpos receptores.

Muitos estudos têm revelado que substanciais quantidades de metais podem ser removidas nos processos biológicos de tratamento sendo que a maioria dos resultados publicados são para os processos de lodos ativados. Esta capacidade de remoção dos metais tem sido atribuída aos polímeros, que removem predominantemente os íons solúveis os quais são removidos deficientemente por outros mecanismos.

Usualmente, têm sido adotados dois métodos de estudo para avaliação da importância da ligação do metal com o polímero extracelular bacteriano. Alguns são baseados na comparação da remoção por cepas capsuladas e não capsuladas da mesma espécie, como os trabalhos de Friedman e Dugan em 1968, e Bitton e Friehofer em 1978, enquanto outros tem empregado métodos de extração para isolar o polímero para posterior determinação de sua complexação na ausência de células bacterianas, como os trabalhos de Brown e Lester em 1982. O desenvolvimento do presente trabalho consistiu em extrair o polímero extracelular de culturas mistas de bactérias de lodos ativados de indústria de laticínios pelo método de extração alcalina (NaOH), verificando-se posteriormente a sua capacidade de ligação com os íons metálicos, seguindo basicamente a segunda linha de pesquisa citada.

Devido a facilidade de obtenção da matéria-prima por causa da disponibilidade de lodos ativados, a obtenção do polímero pode se dar de forma relativamente simples, a baixo custo e com possibilidades do uso destes em tratamento de efluentes contendo íons metálicos em solução. Desta forma, julgou-se oportuno e importante estudar esse material e sua capacidade de ligação com íons metálicos.

2. Objetivos

Objetiva-se com este trabalho determinar o grau de remoção de metais em amostras através de componentes extracelulares extraídos de culturas mistas de bactérias de lodos ativados de indústria de laticínio.

Também constitui objetivo a comparação entre os diversos valores de remoção, obtidos para cada metal estudado.

Pretende-se também avaliar a influência da variação de concentração de metal, bem como de pH, na eficiência de remoção.

Tenciona-se também verificar se os íons metálicos podem ser adsorvidos de misturas "brutas" de íons, utilizando-se para este fim um efluente industrial (Curtidora Monterrosa).

Outra finalidade deste trabalho é aplicar a técnica de extração alcalina (NaOH) do material extracelular de lodos ativados, verificando sua reprodutibilidade.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Polímeros Extracelulares

3.1.1. Conceituação

Destacando a importância da natureza da superfície da célula bacteriana, visto que esta é a região de contato com seu ambiente, SINGLETON e SAINSBURY (1987), afirmam que em algumas bactérias a própria parede celular forma a camada externa, mas em outras uma camada adicional pode estar presente. Algumas bactérias secretam polissacarídeos que aderem à célula para formar a camada externa denominada cápsula; algumas espécies produzem cápsulas polipeptídicas. Outras bactérias produzem um tipo de secreção mais fluida, que adere menos firmemente à célula, e tende a se difundir nos arredores, formando uma camada viscosa.

GEHR e HENRY (1983), consideram como material extracelular, aquele que pode ser extraído das culturas mistas (tais como o lodo do tratamento biológico de águas residuárias) bem como de culturas puras de bactérias sem causar rupturas celular, de maneira que a biomassa continue viável. Assim sendo, dois tipos de material extracelular podem ser identificados: material capsular (capsular material) e "gel" (slime -

secreção viscosa). O material capsular é aquele que fica aderido às células, enquanto que o "gel" é aquele que fica levemente aderido ou mesmo solto ao redor das células, envolvendo-as.

MORGAN, FORSTER e EVISON (1990), descrevem polímeros extracelulares (ECPs), como sendo compostos de alto peso molecular ($M > 10.000$), produzidos por microrganismos sob certas condições ambientais, que se originam da síntese e excreção biológica, ou como produtos de lise a partir da atividade lítica predominantemente de bactérias, e são geralmente encontradas na superfície de flocos.

DUGUID e WILKINSON (1953) afirmaram que a quantidade de material extracelular produzida pelas bactérias varia consideravelmente de acordo com a natureza do meio de cultura empregado, as mesmas afirmações foram feitas por DUGAN e PICKRUM (1972), e GHOSH e BUPP (1992). DUDMAN e WILKINSON (1956), por sua vez, afirmaram que a composição de "gel" não depende de substrato utilizado pelos microrganismos.

DUDMAN e WILKINSON (1956) relataram que uma cepa da bactéria *Klebsiela aerogenes* produzia material extracelular na forma de material capsular e outra produzia o polímero extracelular na forma de "gel". Ambos os polímeros apresentavam a mesma constituição e especificidade imunológica.

WILKINSON (1958), afirmou que os polissacarídeos extracelulares ocorrem em duas formas: (a) o "gel" que é um material que envolve as células, conferindo a estas uma consistência viscosa ou aumentando a viscosidade do meio líquido e (b) cápsulas ou microcápsulas aderidas à parede celular, visível à luz do microscópio, apresentando superfície externa definida e só pode ser removida através da agitação em água ou soluções salinas. O autor afirma que é possível separar o material capsular do gel através da centrifugação. As células que produzem material capsular sempre produzem o "gel", com constituição muito similar do material capsular. Segundo o autor a cápsula pode ser removida sem afetar a viabilidade da célula.

Sutherland (1972), citado por JUDICE (1991), afirmou que a diferença entre o "gel" e o material capsular pode ser devida à perda de um sítio receptor ou de ligação em células mutantes, que embora originalmente fossem formadoras de material capsular, se tornam formadoras de "gel".

Isso ainda não está provado, e outras possibilidades, tais como a perda de uma enzima de ligação, devem ser consideradas.

LI e GANCZARCZYK (1990) revelaram a existência de uma grande quantidade de polímeros extracelulares no interior dos flocos de lodos ativados. Os autores afirmam que os polímeros tem diferentes densidades e propriedades e ainda diferentes estados físicos.

BROWN e LESTER (1979) afirmaram que, nos lodos ativados aeróbios, o "gel" permanece nas fases líquida e coloidal do efluente, enquanto que o material capsular permanece aderido aos flocos, sedimentando-se. Ainda estes mesmos autores citam Saunders, que afirma que os lodos ativados apresentam maior concentração de polímero capsular do que de "gel". Além disso, a concentração de "gel" diminui nos lodos ativados quando o tempo de retenção celular aumenta.

3.1.2. Origem

O mecanismo de controle das condições ótimas de produção de componentes extracelulares ainda não são muito claras. A origem e a formação dos polímeros extracelulares são ainda objeto de controvérsia entre os pesquisadores. Segundo SUTHERLAND (1979) o substrato é submetido ou ao processo anabólico ou ao catabólico. A conversão do substrato em polímero sugere que sob condições ótimas de crescimento, parte é catabolisada ou convertida a material celular e parte em exopolímeros.

JUDICE (1991), cita Wilkinson, Dudman e Aspinall (1955) como tendo sugerido dois mecanismos para a formação do heteropolissacarídeo extracelular da bactéria *Aerobacter aerogenes*. O primeiro mecanismo consiste na síntese do heteropolissacarídeo extracelular através de enzimas específicas. O número de enzimas envolvidas depende assim da complexidade do polissacarídeo. Assim sendo, o número mínimo de enzimas requeridas para a síntese de um heteropolissacarídeo que contenha três açúcares componentes e uma ramificação é quatro. Assim, para o polissacarídeo extracelular da bactéria *Aerobacter aerogenes*, que é uma molécula complexa, um grande número

de enzimas seria necessário para a síntese do material. O segundo mecanismo de síntese seria através de um padrão (template), similar ao mecanismo da síntese de proteínas. Esse padrão seria governado por um gene (DNA). Assim, se a síntese de um heteropolissacarídeo for feita através de enzimas, vários genes controlarão o processo, mas somente um controlará o processo de síntese, se o mecanismo utilizado for o segundo. Os autores sugerem que esse segundo mecanismo é mais provável de ocorrer na síntese dos heteropolissacarídeos.

Segundo WILKINSON e STARK (1956) a bactéria *K. aerogenes*, na presença de glicose produzia polissacarídeo tanto extracelular como intracelular, sendo que ocorria uma diminuição de polissacarídeo intracelular na ausência de glicose. Os autores sugeriram que parte do polissacarídeo intracelular se transforme em extracelular como resultado da autólise parcial ou pela quebra do antígeno O na superfície do microrganismo.

Conforme afirmação de WILKINSON (1958), os polissacarídeos bacterianos podem pertencer a dois grupos diferentes de acordo com o número de açúcares presentes. Podem ser homopolissacarídeos se houver apenas um açúcar componente, ou heteropolissacarídeos, se existirem dois ou mais açúcares na sua composição. Ambos os grupos podem ocorrer no interior ou no exterior da célula. O autor afirma que é provável que a maioria dos polissacarídeos extracelulares sejam formados no interior da célula ou na superfície interna da membrana citoplasmática, onde os componentes necessários à síntese desse material estão presentes. Daí então eles são excretados através da membrana citoplasmática por um mecanismo desconhecido que pode ser irreversível. Os polissacarídeos extracelulares são produzidos pela maioria das bactérias, e a menos que eles sejam produtos de excreção, eles devem ter uma função na manutenção das espécies bacterianas em seu ambiente.

PARSONS e DUGAN (1971), citando Grabtree (1966) que estudou uma cepa de *Zoogloea ramigera*, e verificou o acúmulo intracelular de ácido poli-beta-hidroxibutírico (PHB), que é um produto de reserva alimentar das bactérias. Quando a viscosidade do sobrenadante e de toda a cultura aumentava, a quantidade de PHB diminuía. Assim, propôs-se que talvez o PHB seja um composto intermediário de armazenamento que

pode ser utilizado como um substrato para a produção de polímero extracelular ou para a síntese de precursores deste.

TENNEY e VERHOFF (1973) propuseram que os polímeros extracelulares podem pertencer a uma classe de compostos conhecida como enzimas de transporte. Estas enzimas são capazes de formar ligações reversíveis com uma variedade de polieletrólitos, aminoácidos e açúcares. Estas enzimas estão localizadas no interior das células e também na superfície celular, interagindo com alguns substratos. Além disso, eles sugerem que o material extracelular pode ser produzido como um produto residual da atividade metabólica das células, sendo liberado através da membrana celular, ou ainda como frações poliméricas dispersas pela autólise celular.

GULAS, BOND e BENEFIELD (1979), afirmaram que a produção de polímero extracelular em lodos ativados se dá pela autólise das células constituintes do sistema à altas taxas de crescimento específico. Os autores verificaram que quando a taxa de crescimento declina, o mecanismo de produção parece estar de acordo com a reconhecida teoria de produção de polímero durante a fase de crescimento endógeno, apesar dos autores terem verificado a presença de polímero extracelular em quantidade elevada à altas taxas de crescimento, contrariando em parte esta teoria.

3.1.3. Composição

Segundo SUTHERLAND (1979) polissacarídeos extracelulares microbianos (exopolissacarídeos) são classificados, de acordo com a sua estrutura química, como homopolissacarídeos com um ou mais tipos de acoplamento ou heteropolissacarídeos contendo diferentes monossacarídeos. Em adição vários grupos ácidos podem estar presentes, os mais comuns são, acetato do grupo O acetil e piruvato na forma de cetais ligados a 3 e 4 ou 4 e 6 posições de um resíduo neutro de açúcar, ou mais raramente a um ácido urônico, conforme Figura 3.1.

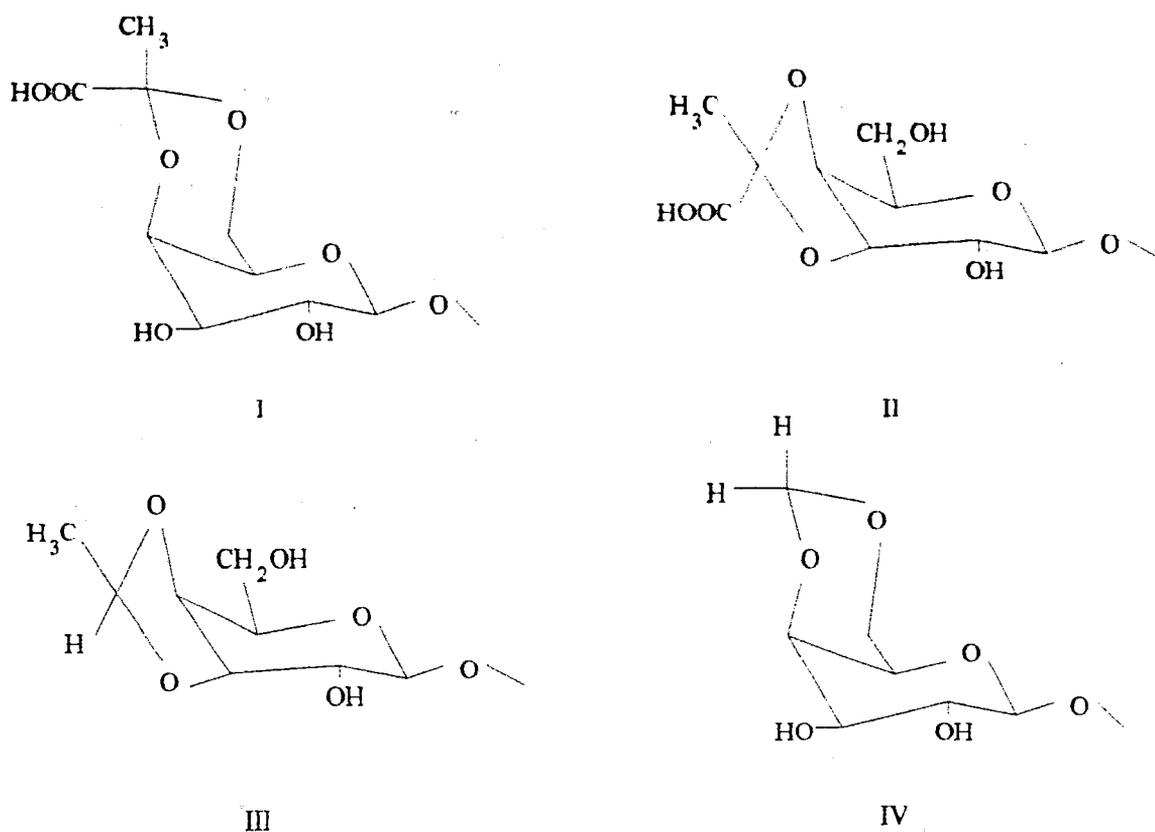


Figura 3.1- Cetais ligados à um terminal reduzido de resíduo de galactose

Fonte: SUTHERLAND (1979)

Mckinney (1952) citado por JUDICE em 1991, afirmou que o material extracelular é formado por polissacarídeos de alto peso molecular, contendo grupos ácidos, acetil e amina em quantidades variáveis. Ele também afirmou que a camada de material extracelular é responsável pela carga elétrica das bactérias. Na figura 3.2 é mostrada uma estrutura química possível do material extracelular apresentada por este autor. Esta fórmula não representa com exatidão a camada superficial de nenhum microrganismo específico, mas mostra os componentes principais do material capsular dos organismos que podem ser encontrados nos lodos ativados. Embora este material seja predominantemente um polissacarídeo, ele possui as características elétricas de uma proteína, ou seja, é anfótero.

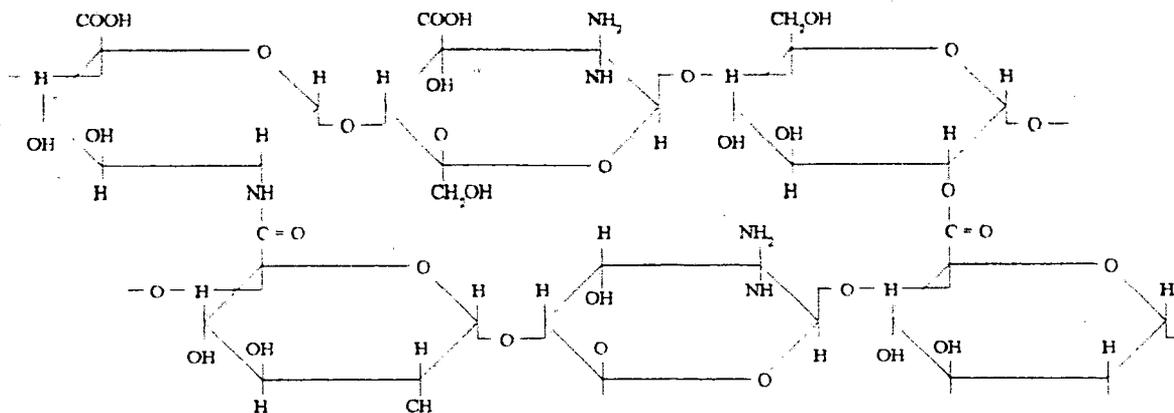


Figura 3.2- Estrutura química do material capsular produzido por bactérias

Fonte: McKINNEY (1952)

Em uma solução básica ou neutra, o grupo carboxila se ioniza da seguinte maneira: $\text{-COOH} \rightleftharpoons \text{-COO}^- + \text{H}^+$. O grupo carboxila ionizado dá à superfície bacteriana uma carga negativa. Se a solução for ácida, o grupo amina é afetado da seguinte forma: $\text{-NH}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{-NH}_3^+$. Essa reação dá à superfície uma carga positiva. Nos lodos ativados, normalmente, somente a primeira reação é importante.

DUDMAN e WILKINSON (1956), estudando várias cepas das bactérias *Aerobacter* e *Klebsiella*, verificaram a presença dos açúcares glicose, galactose, fucose, manose e ácido urônico no polímero extracelular destas bactérias. Assim, eles afirmaram que os polissacarídeos extracelulares de seis cepas de *Klebsiella* e duas cepas de *Aerobacter cloacae* eram heteropolissacarídeos que possuíam açúcares componentes ácidos ou básicos. Todas as amostras de polissacarídeos extracelulares continham pequenas quantidades de material nitrogenado, o qual não foi identificado como hexosamina, sendo mais provavelmente resultante da contaminação por proteínas e ácidos nucleicos.

WASHINGTON e SYMONS (1962) verificaram que o material extracelular formado em um sistema de lodos ativados aeróbios

apresentou uma composição média de 47 a 56 % de polissacarídeos, 39 a 47% de proteínas e 3 a 8% de lipídeos.

FRIEDMAN, DUGAN, PFISTER e REMSEN (1968), a partir do polímero extracelular extraído de uma cultura pura de *Zoogloea ramigera*, concluíram que a glicose era o principal constituinte do polímero extracelular.

PAVONI, TENNEY e ECHELBERGER (1972), montaram reatores utilizando quatro substratos diferentes e verificaram que os polímeros obtidos apresentaram os mesmos tipos de constituintes (carboidratos, proteínas, ácido desoxirribonucleico e ácido ribonucleico), porém em proporções diferentes para cada substrato utilizado. Os autores enfatizam que esta classificação dos constituintes serve apenas como classificação geral para uma mistura vasta e complexa de polímeros orgânicos presentes, que pode incluir numerosas espécies de polímeros.

TENNEY e VERHOFF (1973) encontraram quatro categorias de polímeros orgânicos no material extracelular extraído de lodos ativados aeróbios: polissacarídeos, proteínas, RNA e DNA. Eles afirmaram que embora a quantidade de cada um destes componentes variasse em cada sistema biológico, dependendo das condições ambientais e da espécie microbiana predominante, esses quatro componentes sempre representavam a maioria dos componentes do material extracelular.

FORSTER (1976) relatou que proteínas, ácidos nucleicos e polissacarídeos foram encontrados na matriz dos lodos ativados. Esses materiais podem conferir cargas às partículas dos lodos ativados aeróbios. O autor afirma que os polímeros extracelulares que são produzidos por culturas puras são geralmente constituídos por polissacarídeos. Contudo, nos lodos ativados aeróbios, a matriz do lodo é constituída não apenas dos polímeros bacterianos mas também por produtos da autólise celular e por polímeros produzidos por outros microrganismos presentes nos lodos, tais como protozoários.

FORSTER e CLARKE (1983) extraíram material extracelular utilizando dois métodos distintos e encontraram resultados significativamente diferentes na composição dos polímeros. O polímero obtido pelo método de aquecimento apresentou em sua composição principalmente carboidratos e o obtido através de etanol apresentou lipídio como componente principal.

RUDD, STERRIT e LESTER (1983a), utilizando amostras de lodos ativados e vários métodos de extração, concluíram que uma porção relativamente pequena de massa de sólidos suspensos voláteis consistia de material extracelular, o qual apresentava uma proporção de proteínas para carboidratos de aproximadamente 3:1.

GEHR e HENRY (1983) afirmam que os componentes de material extracelular provenientes de culturas puras ou mistas podem ser açúcares, ácidos, orgânicos e nucleicos, proteínas e lipídios.

Segundo GOODWIN e FORSTER (1985), um resumo global dos estudos sobre a natureza da superfície do lodo indica que os principais constituintes dos polímeros são proteínas, carboidratos e lipídeos; que os polissacarídeos consistem de açúcares neutros e ácidos. Os autores afirmaram ainda que a composição química influencia a carga da superfície polimérica.

HORAN e ECCLES (1986) realizaram a caracterização e comparação de exopolissacarídeos provenientes de cinco tratamentos diferentes, e encontraram resultados similares tanto na composição dos monômeros quanto na distribuição do peso molecular. Apenas cinco monômeros foram detectados, a saber: glicose, galactose, manose, ácido glicurônico e ácido galactônico, e todas as frações de polissacarídeos tiveram elevado peso molecular, na faixa de 3×10^5 a 2×10^6 .

KARAPANAGIOTIS, RUDD, STERRIT e LESTER (1989) utilizaram lodo digerido anaerobiamente e verificaram que para a proporção entre polissacarídeos e proteínas encontrada no polímero capsular era de 3:1, e para o polímero na forma de "gel" a relação encontrada foi de 5:1.

3.1.4. Propriedades e Funções

Todos os microrganismos formadores de flocos estudados por DUGAN e PICKRUM (1972) tiveram polímeros diferentes tanto estrutural como quimicamente. A composição química e o acoplamento estrutural das unidades monoméricas determinam as propriedades físicas e químicas dos polímeros extracelulares das espécies individuais (e até mesmo das variedades da mesma espécie) de microrganismo. Estas propriedades determinam as características e o comportamento químico na solução ou suspensão.

A maioria dos polissacarídeos extracelulares tem a função de preservar as bactérias em seu habitat natural. Segundo WILKINSON (1958) as funções deste material estariam relacionadas com duas propriedades que a maioria desses compostos apresenta. Em primeiro lugar, eles são hidrofílicos, em segundo, eles conferem cargas à superfície celular. Esse autor ainda indica as seguintes possíveis funções dos polímeros extracelulares: proteção contra fagocitose, proteção contra o ataque de amebas, proteção contra bacteriófagos, proteção contra desidratação e reserva de ions em um meio pobre em nutrientes.

FRIEDMAN e DUGAN (1968), sugeriram que a matriz polimérica que circunda as células bacterianas pode ter uma função nutricional, concentrando nutrientes do meio. Isso explicaria como alguns microrganismos se desenvolvem em ambientes aquáticos com baixa concentração de nutrientes.

BITTON e FREIHOFER (1978), pesquisaram a sobrevivência de bactérias expostas ao metal cádmio e cobre na presença e ausência de polissacarídeos. Os autores concluíram que a presença de polissacarídeos isolados de *K. aerogenes* $K_{54}A_3$ exerceu efeito de proteção para as bactérias.

Characklis e Cooksey (1983) citados por JUDICE (1991), afirmaram que o material extracelular pode auxiliar os processos que ocorrem no biofilme das seguintes maneiras: fortalecendo as ligações e outras forças de aderência entre as partículas, protegendo as células por ele envolvidas de mudanças rápidas no ambiente em que elas se encontram, adsorvendo substratos e os materiais tóxicos, retirando-os do sistema,

armazenando energia e favorecendo as transferências do material genético entre as células.

A floculação biológica também tem sido relacionada com a presença dos polímeros extracelulares por diversos pesquisadores. Várias teorias diferentes para floculação biológica em culturas puras e lodos ativados tem sido propostas. TENNEY e STUMM (1965) propuseram que a floculação biológica era resultante da interação entre polieletrólitos produzidos pelas bactérias, que formavam "pontes" entre as partículas bacterianas.

RIES e MEYERS (1968), propuseram um mecanismo de floculação através da neutralização das cargas e formação de "pontes" realizadas por material polimérico. Nesse mecanismo, o material polimérico parece ligar partículas próximas umas das outras.

FRIEDMAN et al. (1969) extraíram um material extracelular da bactéria *Zoogloea ramigera* 115 e verificaram que o material extraído apresentava propriedades similares aos polieletrólitos sintéticos, sugerindo assim, que a floculação bacteriana causada por polieletrólitos sintéticos seria análoga à que ocorre naturalmente entre as bactérias. Além disso, eles postularam que íons polivalentes podem formar complexos com grupos funcionais presentes no material extracelular causando a formação de pontes e alterando a carga do polímero extracelular.

PAVONI et al. (1972) formularam um mecanismo no qual a floculação resulta de interações entre polímeros extracelulares de alto peso molecular, acumulados na superfície bacteriana durante o metabolismo endógeno. Esse polissacarídeo se combina, eletrostática ou fisicamente e assim aglutina as células da dispersão, formando uma matriz tridimensional que possui capacidade de sedimentação. Esses pesquisadores também afirmaram que a redução do potencial superficial não era necessariamente um pré-requisito para a floculação. Os autores afirmaram ainda que o parâmetro pH é o mais importante no controle da floculação, uma vez que o polímero extracelular parece conter grupos funcionais superficiais não iônicos e aniônicos, na faixa de pH neutro.

FORSTER (1976) propôs que dois tipos diferentes de ligação polimérica estão envolvidas na floculação. Quando os polímeros extracelulares são ácidos, a ligação iônica pode causar a floculação, enquanto que polissacarídeos compostos exclusivamente por açúcares

neutros causa a floculação por pontes de hidrogênio em regiões de alta densidade eletrônica.

BECCARI et al. (1980) relataram que o polímero extracelular parece ter o comportamento de um polieletrólito no processo de coagulação e floculação das partículas em suspensão nos lodos, concluindo que existe uma correlação entre a concentração de polímero extracelular e a sedimentabilidade dos lodos. Esses autores afirmam que essa correlação parece ajudar a identificar os mecanismos do processo de biofloculação e também indicar as condições ótimas de operação de uma estação de tratamento de esgoto.

3.1.5. Remoção de Metais

GHOSH e BUPP (1992) afirmam que um método alternativo envolvendo remoção microbiana de metais pesados pode ser mais econômico que o tratamento químico.

Segundo NORBERG e PERSSON (1983), o uso de microrganismos como biosorventes de metais pesados oferece uma alternativa potencial aos métodos existentes para descontaminação e para recuperação de metais valiosos das águas de despejo industrial. Em contraste com a remoção intracelular de cátions metálicos por microrganismos, os quais envolvem um sistema dependente de energia, sensível à variação de pH e temperatura, a adsorção de metais por grupos de carga negativa da superfície bacteriana é rápida, reversível, e ocorre independentemente da fonte de energia e carbono presente no meio. Os autores afirmam que vários fatores interagem na remoção de metais pesados de soluções aquosas usando microrganismos. Dentre estes fatores estão as propriedades de superfície específica destes organismos, o metabolismo da célula e a influência físico-química do ambiente.

STOVELAND e LESTER (1980) explicaram a remoção de metais através de polímeros extracelulares da seguinte forma: os polissacarídeos neutros podem ligar os cátions através dos grupos hidroxilicos das moléculas de pentose ou hexose, trocando-os com os íons de hidrogênio ligados aos polímeros, e os grupos carboxilicos destas moléculas podem se ligar com os sítios dos polímeros aniônicos. Quando os metais formam precipitados, estes podem ser atraídos pela matriz do polímero. Assim, pode-se concluir que o maior grau de remoção de metal irá coincidir com a maior concentração de polímeros.

FORSTER (1983) afirmou que a interação entre polímeros formadores da matriz dos lodos ativados e os íons metálicos é importante por dois motivos: a capacidade do lodo de adsorver metais, serve para removê-los das águas residuárias, e os íons adsorvidos aumentam a estrutura dos flocos. Segundo o autor, a maioria das bactérias apresentam carga superficial negativa, numa larga faixa de pH ($\text{pH} > 4$) e as partículas presentes nos lodos ativados também atuam do mesmo modo, provavelmente devido a presença de grupos de carboxila, hidroxila, fenóis e sulfatos na estrutura da superfície polimérica. Estas estruturas tem afinidades com cátions e certamente nos processos de lodos ativados esta capacidade de adsorção catiônica é essencial na retenção de íons metálicos polivalentes, que podem estar presentes tanto em altas ou baixas concentrações nos esgotos.

KASAN e BAECKER (1988) afirmaram que dois mecanismos de remoção de metais em lodos ativados foram propostos por Gould e Genetelli (1984): (a) adsorção química através do processo de troca de íons na superfície dos flocos e (b) adsorção dos precipitados inorgânicos.

Conforme ASHLEY e ROACH (1990), tem sido observado, que os microrganismos aquáticos tem a capacidade de concentrar íons metálicos de seu ambiente. Esta remoção de cátions é significativa e também pode ser seletiva. O termo biosorção tem sido usado para descrever este tipo de processo. Biosorção pode ser definida como uma adsorção de íons metálicos pelo material sólido de origem biológica. O mecanismo de remoção de íons pode se dar por meio de um ou mais dos mecanismos seguintes:

- (a) transporte ativo de íons através da membrana celular
- (b) processo de troca de íons
- (c) complexação e quelação
- (d) adsorção superficial
- (e) precipitação (via hidrólise de íons adsorvido)
- (f) retenção de partículas por organelas extracelulares
- (g) ingestão de partículas por mecanismo similar à pinocitose..

O transporte ativo e ingestão de partículas só podem ser realizados por determinados tipos de células vivas, enquanto que os outros processos, podem ser conduzidos por biomassa viva ou morta ou via componentes celulares.

Segundo PRADHAN e LEVINE (1992a), o sistema de tratamento microbiológico consiste de massa celular e enzimas extracelulares liberadas pelas células. Os autores citando Norberg e Person (1984) e Norris e Kelly (1987) afirmaram que a adsorção de íons metálicos pelas células pode ser modelado como um processo de dois estágios, sendo o primeiro a ligação instantânea na superfície celular, e o segundo, o transporte e acumulação gradual dos íons metálicos dentro do citoplasma. Os autores afirmam ainda que tanto as células quanto os exopolímeros são capazes de ligar-se com íons metálicos. Desta forma é importante determinar a quantidade de íons ligados aos exopolímeros quando se for projetar sistemas de tratamento por biosorção para resíduos metálicos. Além disso, os microrganismos mostram tendências específicas em suas taxas de adsorção e desorção e a manutenção destes em contato com a solução metálica além do tempo ótimo, resulta numa taxa de desorção que excede à taxa de adsorção, colocando em risco o processo.

FRIEDMAN e DUGAN (1968), sugerem que dois mecanismos parecem estar envolvidos na remoção de metais pela superfície bacteriana: a absorção química pelos polímeros extracelulares na superfície bacteriana e uma remoção mais complexa e extensa por polímeros extracelulares difusos.

Steiner et. al. (1976), citado por JUDICE (1991), afirmaram que o material extracelular parece ter um papel importante na remoção de íons metálicos polivalentes do meio. Inicialmente, um sal de íon metálico seria formado e a unidade sal/polímero seria então incorporada ao floco pela ação dos açúcares neutros presentes na superfície dos flocos.

JUDICE (1991) também cita Rudd et al (1984), que sugerem que a capacidade de complexação dos flocos está associada a presença de polímeros extracelulares. Eles sugeriram que o polímero extracelular confere uma capacidade de complexação considerável à biomassa de lodos ativados e é também um importante mediador na conversão de formas metálicas dissolvidas a espécies insolúveis. Além disso, eles afirmaram que a remoção de metais pelos polímeros extracelulares pode ser otimizada pela operação, usando idades de lodos maiores, quando o polímero está na forma associada ao floco.

Segundo LESTER (1987), nos processos de lodos ativados os fatores que afetam a remoção de metais podem ser divididos em parâmetros operacionais, fatores físico-químicos e fatores biológicos. Os parâmetros operacionais são: índice volumétrico do lodo, idade do lodo, remoção de sólidos suspensos, concentração de sólidos suspensos, concentração de oxigênio dissolvido e tempo de sedimentação. Os fatores físico-químicos que afetam a remoção de metais são temperatura, pH, concentração de íons metálicos, solubilidade e valência do metal, concentração dos agentes complexantes e tamanho das partículas. O principal fator biológico é a concentração de polímeros extracelulares. Polímeros extracelulares bacterianos presos às células, e alguns materiais associados a elas (principalmente de alto peso molecular, por exemplo, ácidos nucleicos e proteínas) ligam o metal solúvel às células.

3.1.6 Adsorção na Remoção de Metais:

3.1.6.1 Aspectos Gerais

DUGAN e PICKRUM (1972), estudaram oito espécies de bactérias isoladas de águas residuárias que tinham capacidade de adsorver íons metálicos, sendo que a quantidade de metal removido variava com a espécie da bactéria. A capacidade da *Z. Ramigera 115* de adsorver uma variedade de íons metálicos em águas residuárias brutas (efluente de mineração) também foi avaliada. Aproximadamente 25 a 33% de todos os cátions foram adsorvidos pelos flocos, conforme Tabela 3.1. Foi demonstrado subsequenteemente que o polissacarídeo extracelular da *Z. ramigera 115* foi o responsável primário por muitas das propriedades adsorptivas do organismo. A Tabela 3.2 mostra dados de remoção de íons de efluente de mineração por polímeros extracelulares, removidos da cultura de *Z. Ramigera 115*. Os dados ilustram que os íons são adsorvidos por polímeros extracelulares. Os valores de remoção não podem ser diretamente comparados com os obtidos com a matriz célula-floco, já que os processos de purificação alteram as propriedades físicas dos polímeros.

BITTON e FREIHOFER (1978), extraíram polissacarídeo capsular da *K. aerogenes K₅A₂*, e adicionaram em soluções de cobre e cádmio e a porcentagem de metal complexado foi determinada. Os resultados são mostrados na Tabela 3.3. Nas 3 concentrações de polissacarídeos estudadas (82, 164 e 410 mg/l), cobre foi consistentemente mais complexado que cádmio. Os autores também concluíram que a quelatção dos metais pode reduzir a toxicidade dos metais pesados para as bactérias.

BROWN e LESTER (1982b) pesquisaram a remoção de metal por flocos de lodos ativados, por células resuspensas após extração do polímero (ambas como mg/g de sólidos suspensos) e por polímero extracelular (como mg/g de polímero extraído). Os resultados podem ser vistos na Figura 3.3(A) e (B). A capacidade dos polímeros extracelulares de complexação tanto com níquel quanto por cádmio foi maior que a dos sólidos suspensos (com base no peso); polímeros complexaram na média 17

vezes mais cádmio e 10 vezes mais níquel quando comparados com flocos de lodos ativados.

Tabela 3.1. Concentração(mg/l) dos íons selecionados presentes no efluente de mineração antes e depois de 3h de tempo de contato com os flocos da cultura de *Z. ramigera*.

Fonte: DUGAN e PICKRUM, 1972.

pH=3,0	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	NO ₃	SO ₄
Branco(efluente)	180	360	475	7	280	30	21	38	18.2	4600
Amostra (média de 4)	120	285	342	103	202	22	18	28	16	3450
Varição	-60	-75	-133	+96*	-78	-8	-3	-10	-2	1150
Tot. removido(50ml)	3 mg	3.75mg	6.65mg	+4,7mg	3.9mg	0.4mg	0.15mg	0.5mg	0.1mg	57,5mg
milimoles removidos	0.11	0.09	0.12	+0,12*	0.16	0,007	0,007	0.02	0,001	0.6
<u>pH=2,8</u>										
Branco(água de mina)	64	276	—	4,0	153	—	54	—	—	2790
Amostra (média de 3)	54	214	—	16*	125	—	41	—	—	2043
Varição	-10	-62	—	+12*	-28	—	-13	—	—	-747
<u>pH=2,8</u>										
Branco(água de mina)	80	537	—	2,6	150	—	145	—	—	3710
Amostra(média de 3)	54	406	—	21*	102	—	124	—	—	2140
Varição	-26	-131	—	+19*	-48	—	-21	—	—	-1570

*o íon potássio foi liberado na amostra.

Tabela 3.2. Remoção (mg/l) de ions presentes no efluente de mineração, por polimeros purificados (50 mg), em volume de 50 ml de amostra.

Fonte: DUGAN e PICKRUM, 1972.

	Al	Ca	Co	Fe	Mg	Mn	Ni	SO ₄
Efluente de mineração	80	537	0.7	375	150	11.6	1.1	2710
Amostra c/polimero	40	384	0.35	297	80	5.5	0.5	1740
Remoção	40	153	0.35	78	70	6.1	0.6	970
tot.removido p/50ml	2.0mg	7.6mg	0.017mg	3.9mg	3.5mg	0.3mg	0.3mg	38.5mg

Tabela 3.3. Complexação de cobre e cádmio por polissacarídeo capsular isolado de *K. aerogenes* após 30 minutos de contato.

Fonte: BITTON e FREIHOFER, 1978.

Cu ou Cd (mg/l)	Polissacarídeo (mg/l)	Cu ou Cd complexado(%)
Cobre		
10	82	18
10	164	32
10	410	54
Cádmio		
10	82	9
10	164	18
10	410	9

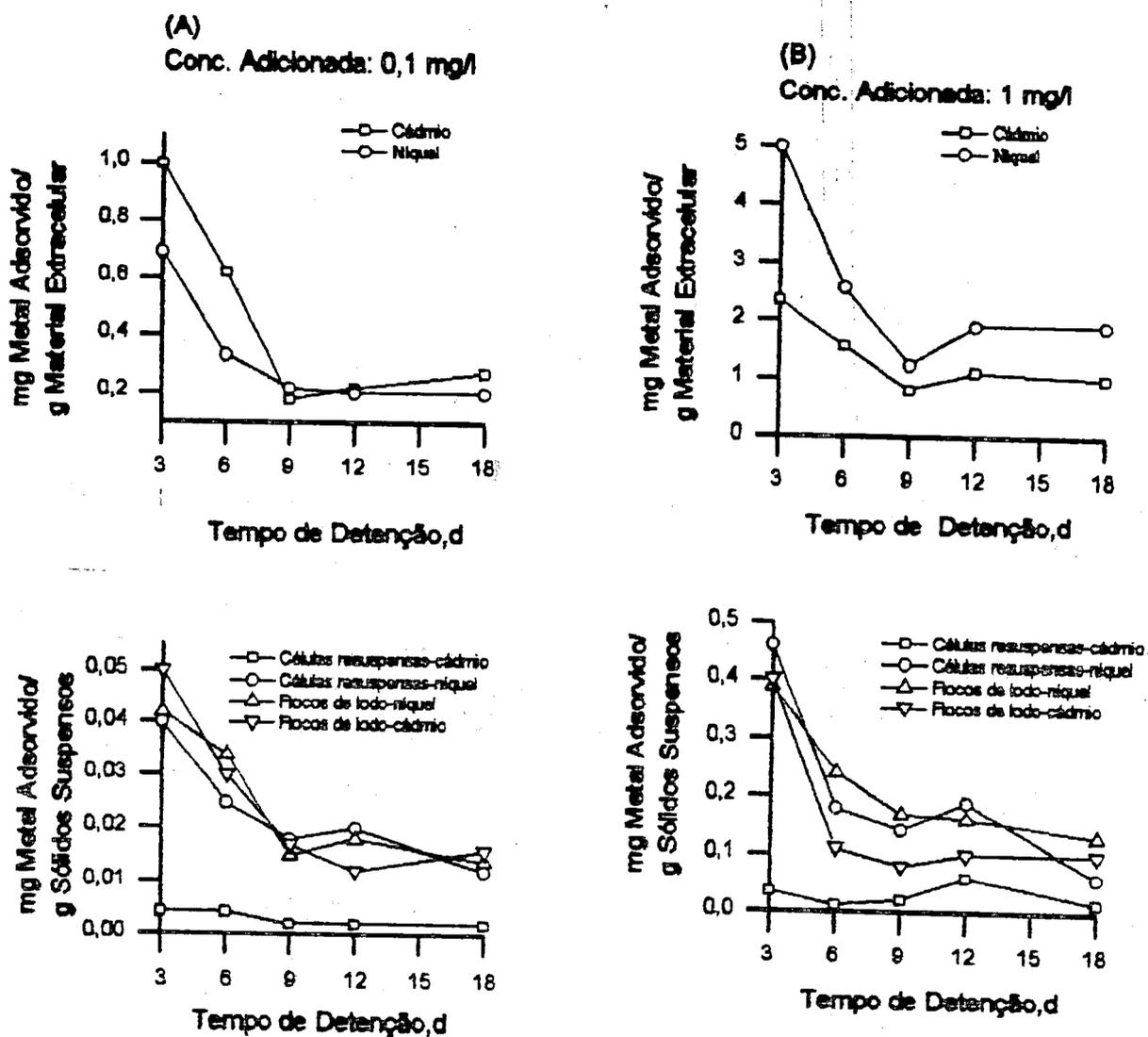


Figura 3.3. Remoção de cádmio e níquel por sólidos suspensos, células resuspensas e polímeros extracelulares provenientes de amostras de lodos ativados.

Fonte: BROWN e LESTER, 1982b.

BROWN e LESTER (1982a) realizaram jar-test a quatro diferentes concentrações de metal (0,01 ; 0,1 ; 1 e 10 mg/l) para três diferentes tipos de amostras de culturas de *K. aerogenes*: amostras removidas diretamente da cultura, amostras de polímeros extracelulares removidos da cultura e amostras de células resuspensas após a extração do polímero. Os mesmos testes foram realizados para cultura de lodos ativados sintéticos.

Cádmio, níquel, manganês e cobalto foram removidos por polímeros extraídos das Culturas de *K. aerogenes* e de lodos ativados, como mostram as Figuras 3.4(A) a (D) e 3.5(A) e (B). A extração de polímeros da cultura de *K. aerogenes* e de lodos ativados reduziu a capacidade de células e flocos de adsorver níquel e cádmio (e manganês e cobalto na cultura de *K. aerogenes* nas concentrações mais altas). A redução na capacidade de adsorção das células de *K. aerogenes* após a extração dos polímeros foi maior para os ions de cobalto e menor para os de cádmio. A adsorção de metais pelas células de *K. aerogenes* foi ajustada pela isoterma de Freundlich, a qual identificou a seguinte seqüência de afinidades: Cd,Mn>Co>Ni.

A redução da capacidade de adsorção após a extração de polímeros dos flocos de lodos ativados foi muito maior no caso do cádmio, que níquel. Cádmio também foi complexado pelos polímeros em maior extensão que o níquel, sugerindo a existência de sítios específicos de ligação para este metal. As relações de equilíbrio entre metal complexado com polímero extracelular e ions metálicos livres foram expressas em isotermas de Freundlich. A afinidade relativa dos metais pelos sítios de ligação da superfície dos polímeros extracelulares apresentou a seguinte seqüência: Cd>Co>Ni>Mn. Para valores superiores a 0,01 mg/l (de cádmio), 0,1 mg/l (de cobalto e níquel) a proporção de ions livres aumentou, indicando alguma saturação dos sítios de ligação dos polímeros nestas concentrações. Manganês não mostrou saturação para a faixa de concentração estudada, devido a sua baixa afinidade pelos sítios de ligação dos polímeros.

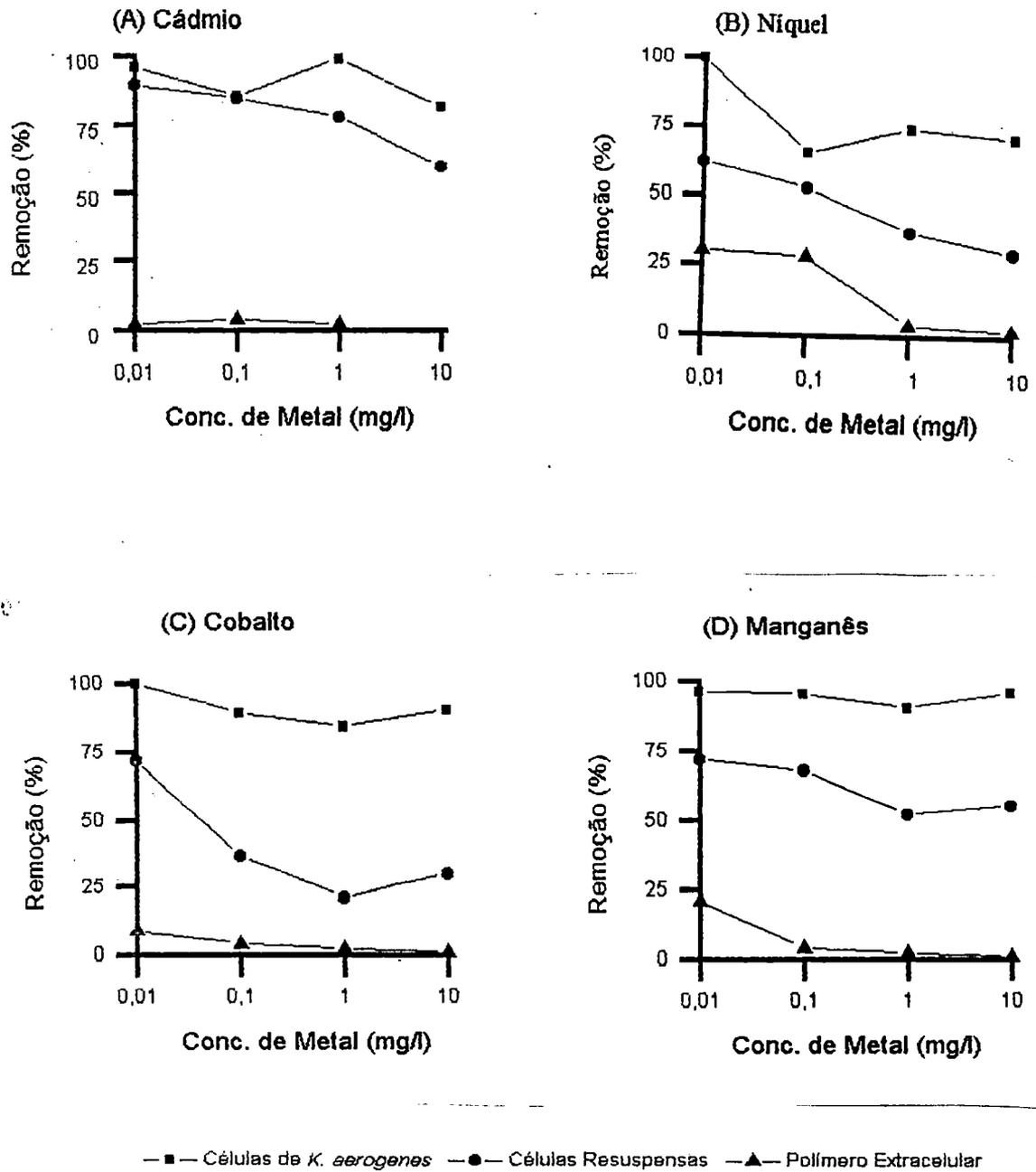


Figura 3.4. Remoção de cádmio, níquel, cobalto e manganês por células de cultura de *K. aerogenes*, células resuspensas e polímeros extracelulares.

Fonte: BROWN e LESTER, 1982a.

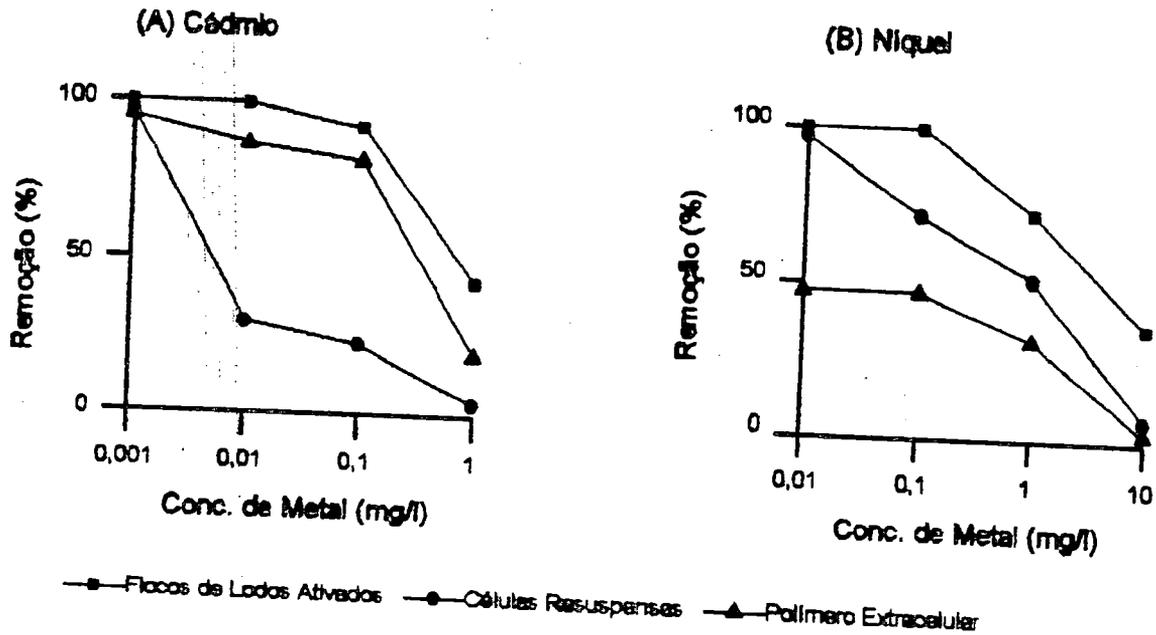


Figura 3.5. Remoção de cádmio e níquel por células de cultura de lodos ativados, células resuspensas e polímeros extracelulares.
 Fonte: BROWN e LESTER, 1982a.

RUDD, STERRIT e LESTER (1983b), investigaram a distribuição de metais removidos por bactérias capsuladas e não capsuladas de *K. aerogenes* através de balanço de massas. O balanço de massas para cultura em batelada à pH 4,5 é mostrado na Tabela 3.4. A remoção via célula foi desenvolvida para todos os metais, sendo que o cobre e o cádmio apresentaram melhores resultados. O polímero capsular ligou-se significativamente com o cobre presente (26%) mas apenas com 1% do total de cádmio. O polímero solúvel complexou-se em 3% com o cobre. Baixa precipitação ocorreu neste pH. Cobre e cádmio podem ter sido precipitado quando elevou-se o pH e ter sido posteriormente incorporado com a matriz do polímero capsular. Cobalto, níquel, manganês e tálho permaneceram amplamente na forma solúvel sem formar complexos. Houve uma notável diferença entre as cepas na retenção de cádmio; dentro de um certo período, o polímero extracelular complexou seis vezes mais cádmio que as células.

Em todos os casos com exceção do níquel, a remoção de metal pela cepas capsuladas foi maior.

Tabela 3.4. Balanço de massa da remoção de metais por cultura de *K. aerogenes* em meio contendo 10^{-5} M de Cu, Cd, Co, Ni e Tl.

Fonte: RUDD, STERRIT E LESTER, 1983.

mol/l ($\times 10^{-5}$)	Cu	Cd	Co	Ni	Mn	Tl
Remoção celular	0,3	0,286	0,105	0,129	0,0078	0,008
ligação pol.capsular.	0,32	0,014	0	0	0	0
ligação pol. solúvel.	0,041	0	0	0	0	0
Precipitação	0,079	0,089	0	0,003	0,013	0,005
Metal livre	0,385	0,92	1,06	1,09	1,05	0,467
tot. adicionado	1,133	1,309	1,165	1,222	1,141	0,480
tot. determinado	1,25	1,34	1,19	1,03	1,15	0,738

NORBERG e RYDIN(1984), estudaram a acumulação de cobre pela *Zoogloea ramigera* em um processo contínuo. Os resultados mostram que a quantidade removida de cobre é fortemente afetada pela concentração da biomassa. No entanto a quantidade de cobre adsorvido por grama de biomassa diminui quando a concentração de biomassa no reator aumenta, conforme Figura 3.6. Os resultados do efeito do tempo de detenção da biomassa na adsorção do cobre podem ser visto na Tabela 3.5, que indica que a remoção de metal é rápida, sendo assim adequada para aplicações em processos.

Tabela 3.5. Efeito do tempo de retenção na adsorção de cobre pela biomassa de *Z. ramigera*.

Fonte: NORBERG e RYDIN, 1984.

Tempo de retenção (min)	Concentr. de Cu na solução (g/l)	Concentr. de Cu na biomassa (g/g)
4	0,37	0,19
5	0,39	0,17
8	0,41	0,15
10	0,41	0,15
20	0,40	0,16

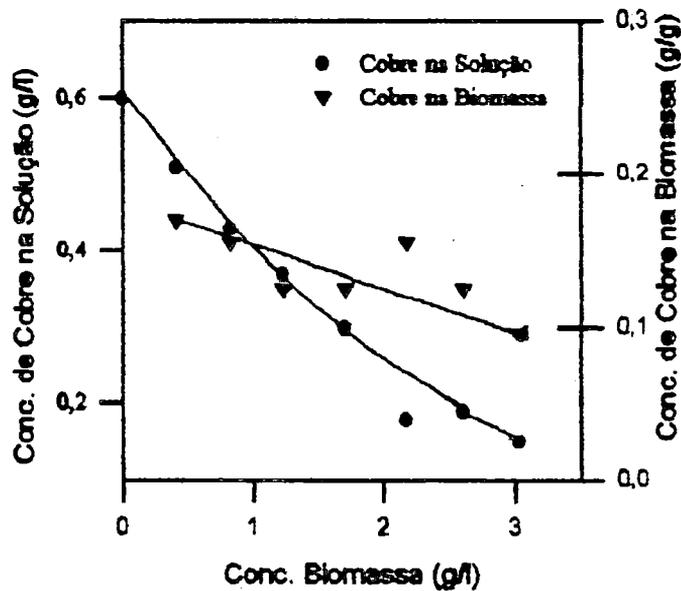


Figura 3.6. Efeito da concentração de biomassa de *Z. ramigera* na remoção de cobre em um processo contínuo.

Fonte: NOBERG e RYDIN, 1984.

LESTER, STERRIT, RUDD e BROWN (1984), avaliaram a complexação de metais por polímeros extracelulares extraídos de cepas de *K. Aerogenes* e de lodos ativados sintéticos. Foi comparada a remoção de metal da solução por células "brutas" (sem tratamento prévio), células em que os polímeros foram removidos, chamadas aqui de células "nuas" (stripped cells), e o próprio polímero extracelular. Em culturas de *K. Aerogenes* as células "brutas" removeram mais de 80% de cádmio, cobalto e manganês em todas as concentrações adicionadas e removeram menos níquel (64 a 74%) à concentrações de 0,1 a 10 mg/l. A extração de polímeros extracelulares reduziu a capacidade das células de remover metais, sendo este efeito mais notado no caso de níquel e cobalto. No entanto, a concentração de metal ligada ao polímero extracelular é geralmente menor que as diferenças entre a remoção de metal entre as células "brutas" e as células "nuas" na maior parte das concentrações de metais, conforme Tabela 3.6.

Os autores encontraram resultado similar para a biomassa de lodos ativados sintéticos, conforme Tabela 3.7. Exceto para as menores concentrações de cádmio e níquel, a remoção de polímeros extracelulares teve um efeito marcante na capacidade da biomassa "nua" em remover metais, e isto foi refletido comparativamente na grande quantidade de complexação de metais pelos polímeros extraídos. A maior quantidade de cádmio complexado por células "brutas" e por polímeros em comparação com a biomassa "nua", sugere que o papel do polímero na remoção deste metal no processo de lodos ativados pode ser o mecanismo mais importante.

Os autores também determinaram a complexação dos metais com polímeros extraídos de cultura de *K. Aerogenes* na forma solúvel e coloidal e verificaram que o níquel quando adicionado separadamente, foi complexado cinco vezes mais por polímero solúvel. Cádmio e cobre também foram ligados mais intensamente pela forma solúvel; cobalto, manganês e tálio foram fracamente ligados. Quando os metais foram adicionados em conjunto, o grau de ligação para todos os metais (exceto o tálio), com o polímero solúvel foi reduzido, enquanto a complexação do níquel com o polímero coloidal foi a mesma e a do cobre e cádmio aumentaram. Isto pode indicar que no caso de polímero solúvel, existe algum grau de competição

por sítios de ligação disponíveis, enquanto que a complexação de cobre e cádmio por polímero coloidal pode ser aumentada pela presença de outros íons metálicos.

Tabela 3.6. Remoção de metal da solução pelas células "brutas", biomassa "nua", e por polímeros extracelulares de *K.aerogenes*

Fonte: LESTER, STERRIT, RUDD e BROWN, 1984.

Metal	Concentração adicionada(mg/l)	Remoção de Metal (%)		
		Células "brutas"	Biomassa "nua"	Polímero Extracelular
Cádmio	0,01	95	89	0
	0,1	84	84	1,0
	1	98	78	0,50
	10	81	58	n.d.
Níquel	0,01	100	60	50
	0,1	64	52	27
	1	74	37	2,10
	10	71	30	0,40
Cobalto	0,01	100	70	7,0
	0,1	88	36	1,3
	1	83	21	0,10
	10	89	29	0,05
Manganês	0,01	95	71	21
	0,1	94	67	2,50
	1	89	52	0,80
	10	94	55	0,10

n.d., não determinado

Tabela 3.7. Remoção de metal da solução pelas células "brutas", biomassa "nua", e por polímeros extracelulares de lodos ativados.
Fonte: LESTER, STERRIT, RUDD e BROWN, 1984.

Metal	Concentração adicionada(mg/l)	Remoção de Metal (%)		
		Células "brutas"	Biomassa "nua"	Polímero Extracelular
Cádmio	0,001	100	100	90
	0,01	100	30	87
	0,1	91	12	81
	1	39	2	20
Níquel	0,01	100	94	40
	0,1	100	70	41
	1	72	52	33
	10	34	7	3
Manganês	0,01			10
	0,1	n.d.	n.d.	5
	1			1
	10			0,2
Cobalto	0,01			90
	0,1			75
	1	n.d.	n.d.	82
	10			22

n.d., não determinado

NORBERG e PERSSON (1984) trabalharam com biomassa de *Z. ramigera* 115 para remoção de íons de cobre, cádmio e urânio de soluções aquosas. Os autores verificaram que o equilíbrio foi alcançado com menos de 15 minutos e o prolongamento do tempo de floculação não aumentou a remoção de cobre e cádmio, conforme Figura 3.8. Um trabalho muito interessante de floculações sucessivas em solução contendo Cd, Cu e

U foi realizada pelos autores, conforme mostra a Figura 3.7. Urânio foi inicialmente adsorvido mais efetivamente, e dentro das primeiras 4 floculações a concentração de urânio declinou de 1,28 a 0,0005 gU/l. A média de remoção do urânio durante estas 4 floculações foi de 0,37 g U/g biomassa. Cobre foi adsorvido mais eficazmente durante a 4ª e 5ª floculação com um pH de equilíbrio de 4,75 e 5,5 respectivamente, mostrando ser um pH adequado para adsorção do cobre. Cádmio por outro lado foi removido mais eficazmente na 6ª floculação (0,171 g Cd/g biomassa) quando o pH já ajustado para 6,5. A quantidade de metal removido foi de 2,06 g depois da adição de 6,13 g de biomassa.

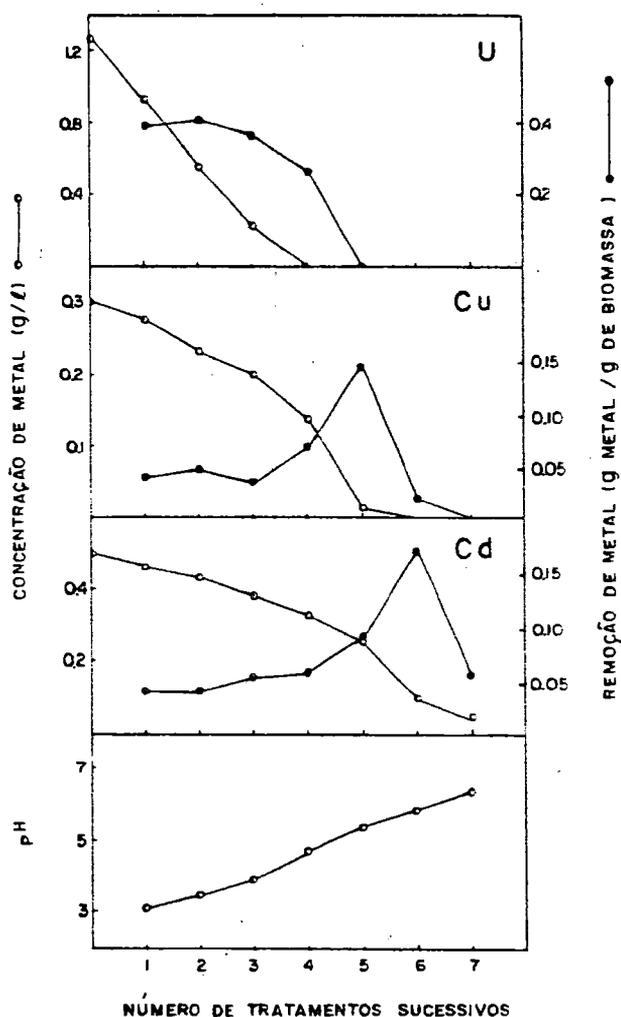


Figura 3.7. Remoção sucessiva de íons em solução contendo cádmio, cobre e urânio por biomassa de *Z. ramigera 115*.

Fonte: NOBERG e PERSSON, 1984.

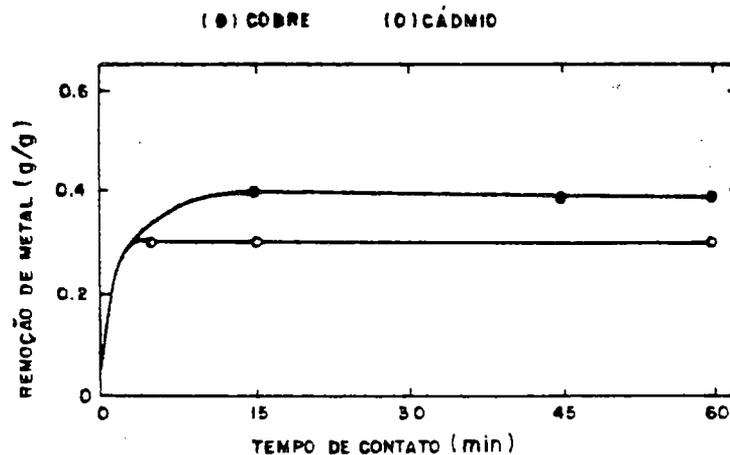


Figura 3.8. Influência do tempo de floculação na remoção de cádmio e cobre por biomassa de *Z. ramigera 115*.

Fonte: NORBERG e PERSSON, 1984.

RUDD, STERRIT e LESTER (1984) avaliaram a contribuição de polímeros extracelulares "in situ" na capacidade total de remoção de metal pelos flocos intactos de lodos ativados e concluíram que a capacidade de complexação e as constantes de estabilidade determinadas para os flocos de lodos ativados e polímeros extracelulares foram similares, sendo uma indicação de que o polímero extracelular é um fator significativo na remoção de metais nos processos de lodos ativados. O metal que se ligou mais fortemente aos flocos de lodo foi o cobre, seguido de cádmio, cobalto e níquel. Embora as constantes de estabilidade para os complexos polímero-metal tenham sido menos facilmente determinadas, o polímero mostrou uma ordem similar de afinidade.

FORSTER (1985) analisou as propriedades de ligação de metais com polímeros extraídos de lodos ativados utilizando dois métodos: gel filtração e análise de equilíbrio. Os resultados de gel filtração mostraram que as séries de afinidades (baseadas nas constantes de equilíbrio) variaram casualmente com a variação de sólidos suspensos. A série de afinidades obtida foi: Cu>Ni>Zn>Cr. As análises de equilíbrio mostraram que enquanto Cobre, Zinco e Cromo exibiram um comportamento similar para todos os

valores de sólidos sedimentáveis, o comportamento do níquel dependeu das propriedades de sedimentação do lodo.

3.1.6.2 - Influência da Idade do Lodo na Remoção de Metais

STOVELAN e LESTER (1980) avaliaram a influência da idade do lodo na remoção de metais pesados em experimento de simulação de lodos ativados sintético. Os autores concluíram que a remoção de cádmio e cromo pareceu ser independente da idade do lodo. A remoção de cobre e níquel não apresentou uma correlação direta com a idade do lodo, mas as maiores porcentagens removidas para ambos metais ocorreram à maiores idades de lodo. A remoção de chumbo e zinco aumentou com o acréscimo da idade de lodo, conforme pode ser visto na Tabela 3.8.

Tabela 3.8. Porcentagem de remoção de metais pesados em lodos ativados operado à diferentes idades de lodo.

Fonte: STOVELAN e LESTER, 1980.

Metal	Concent. Afluente (mg/l)	Idade do Lodo (dia)			
		1,5d	3d	6d	12d
		Porcentagem	de	Remoção	
Cádmio	0,0111	44	58	41	44
Crômio	0,108	19	19	20	19
Cobre	0,121	17	13	0	26
Níquel	0,111	14	21	7	30
Chumbo	0,109	32	47	44	56
Zinco	0,60	25	30	33	35

STERRIT, BROWN e LESTER (1981), estudaram o efeito da idade do lodo na porcentagem de remoção de metais e encontraram duas respostas distintas: A remoção de chumbo e cromo (III) não foi afetada pela idade de lodo e a remoção de todos os demais metais, decresceu com o aumento da idade do lodo a partir de 3 dias, em seguida aumentando até um máximo em 12 dias, seguido de decréscimo até idade do lodo de 18 dias, exceção do cádmio e cobalto, em que a máxima remoção ocorreu nas idades de lodo de 3 e 18 dias respectivamente, conforme Figura 3.9.

BROWN e LESTER (1982b) pesquisaram a influência da idade do lodo na remoção de metal, pelo lodo ativado, polímero extracelular extraído deste e ainda os flocos resuspenso após a extração do polímero. Os autores verificaram que a manipulação deste parâmetro operacional (θ_c) não influenciou a concentração de cádmio e níquel adsorvida pelos flocos de lodo, apesar do aumento considerável da concentração de sólidos suspensos com o incremento da idade do lodo. A porcentagem de metal removido permaneceu relativamente constante com a idade de lodo variando de 3 a 18 dias, embora a remoção de níquel aumento levemente para as idades de lodo maiores na concentração de 1 mg/l. A interpretação para estes resultados é que a concentração de polímero extracelular aumenta com o acréscimo da concentração de sólidos suspensos, mas a porcentagem da concentração de polímero extracelular em relação a concentração de sólidos suspensos permaneceu constante em aproximadamente 1,7% em todas as idades de lodo estudadas.

NORBERG e PERSSON (1984) trabalharam com biomassa de *Z. ramigera* 115 para remoção de íons de cobre, cádmio e urânio de soluções aquosas. Os pesquisadores estudaram o efeito de idade da cultura na remoção de Cd e Cu e concluíram que a quantidade de metal removida alcançou um máximo quando culturas de 6 a 8 dias de idade foram utilizadas.

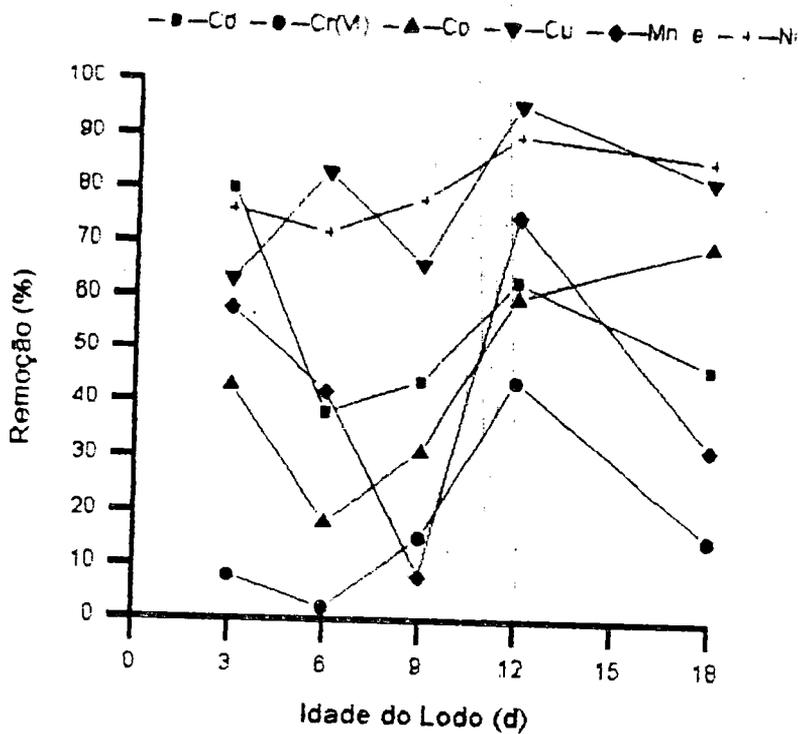


Figura 3.9. Influência da idade do lodo na remoção de 2×10^{-5} M de cádmio, cromo IV, cobalto, cobre, manganês e níquel por biomassa de lodos ativados.

Fonte: STERRIT, BROWN e LESTER, 1981.

3.1.6.3 - Influência da Concentração de Íons Metálicos na Remoção de Metais.

STOVELAND e LESTER (1980) estudaram a relação entre a concentração de metais na solução e a concentração total acumulada em lodos ativados sintéticos. Os resultados deste experimento estão presentes na Figura 3.10(A) a (F). Em geral, os resultados indicaram que, com exceção da prata, as concentrações de metais pesados na solução foram diretamente proporcionais à concentração total de metal pesado na amostra. Deste modo, para todos os metais, com possível exceção do chumbo, a eficiência de remoção pode ser mantida, apesar da variação da concentração do efluente. Níquel (D) apresentou a menor remoção, enquanto chumbo (E) foi o que apresentou a maior remoção nas concentrações investigadas.

STERRIT, BROWN e LESTER (1981), investigaram a dependência da concentração de metais na associação destes com frações

particuladas de lodos ativados ($\theta_c=12$ dias) e obtiveram completa remoção de cromo III, cobre e chumbo, para todas as concentrações adicionadas ($2,0 \times 10^{-8}$ a $5,0 \times 10^{-4}$ M). A porcentagem de remoção de Cr VI, e Ni foi de 100% à concentrações abaixo de $1,0 \times 10^{-7}$ M, mas a porcentagem de remoção diminui nas concentrações mais altas, conforme mostra a Figura 3.11.

NORBERG e PERSSON (1984) trabalharam com biomassa de *Z. ramigera* 115 para remoção de íons de cobre, cádmio e urânio de soluções aquosas. O efeito da concentração de metal foi estudado pela adição de diferentes concentrações de cobre na mesma concentração de biomassa, conforme Figura 3.12. Os efeitos da capacidade de remoção de Cu causado pela adição de outros íons na solução são mostrados na Tabela 3.9. O efeito da adição de alumínio trivalente foi mais efetivo que magnésio divalente e sódio monovalente, impedindo parcialmente a adsorção do cobre.

Tabela 3.9. Adsorção de cobre pela biomassa de *Z. ramigera* 115 na presença de outros cátions no pH de 5,5.
Fonte: NORBERG e PERSSON, 1984.

Cátion	Conc. do cátion (mM)	Conc. de Cu após o contato (mM)	Remoção de Cu pela biomassa(g/g)
Nenhum	-	3,97	0,323
Na ⁺	10	4,03	0,319
Mg ²⁺	10,5	4,22	0,305
Al ³⁺	10	5,10	0,241

KASAN e BAECKER (1988) usaram soluções de metais (separados e conjuntamente) no estudo da adsorção de zinco, níquel, cromo, cobre e ferro via lodos ativados de uma unidade petroquímica, e concluíram que a adsorção aumentou com o acréscimo da concentração dos

ions metálicos, sendo que maiores quantidades de cada metal foram adsorvidos, na concentração de 100 mg/l, conforme Figuras 3.13 e 3.14. Zinco, níquel e cobre foram complexados a menores níveis quando expostos conjuntamente à biomassa, conforme Figura 3.14, indicando que os ions metálicos competem por sitios de ligação da superfície do lodo. Todavia, a biosorção de cromo e ferro aumentou substancialmente, isto é, de 1,9 vezes para cromo e 3,7 vezes para ferro nestas condições.

PRADHAN e LEVINE (1992b) afirmaram que a concentração de ions metálicos e o tipo de anions influenciam a quantidade total de ions metálicos que podem ser removidos biologicamente de um sistema. Os autores avaliaram a capacidade dos componentes de um sistema microbiológico de actinomicetos (sistema, biomassa e componentes extracelulares) de remover cobre e chumbo de soluções aquosas. A remoção de chumbo aumentou com o aumento da concentração, indicando desta forma, que não houve saturação. Ao contrário do chumbo, cobre mostrou um comportamento errático.

GHOSH e BUPP (1992) investigaram a capacidade de culturas aeróbias aclimatadas, não aclimatadas e estimuladas, em remover metais pesados. Foi observada a perda de viabilidade dos organismos à concentrações acima de 30 mg/l, apesar disto não afetar a remoção de metais. Os autores verificaram que estas culturas removeram cobre, chumbo e cádmio em quantidades significativas. Segundo os autores a eficiência de remoção depende da concentração de metais. A eficiência de remoção para o metal isolado variou de 0,041 mgCd/mg proteína a 0,235 mgPb/mg proteína quando expostos em bateladas à culturas não aclimatadas em concentrações de 38-39 mg/l; a eficiência de remoção aumentou de 0,3 mg/mg proteína ou mais quando os metais estavam presentes em misturas binárias ou ternárias. Em concentrações de metais maiores (390-400 mg/l, adicionados isoladamente) a eficiência de remoção foi de 0,090 mgCd/mg proteína, 0,357 mgCu/mg de proteína e 2,13 mgPb/mg de proteína.

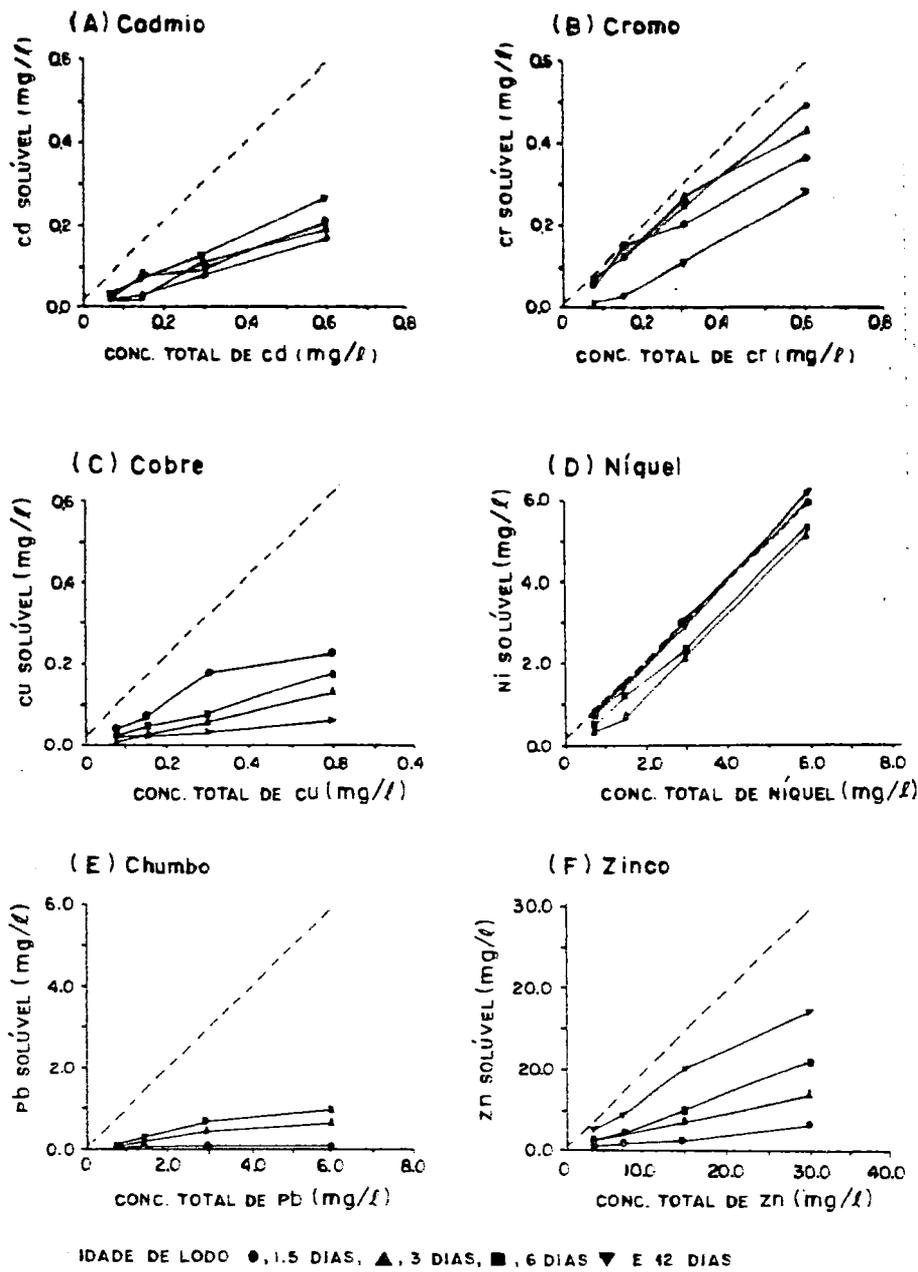


Figura 3.10. Efeito da concentração de metais na remoção de cádmio, cromo, cobre, chumbo, níquel e zinco por lodos ativados. Fonte: STOVELAND e LESTER, 1980.

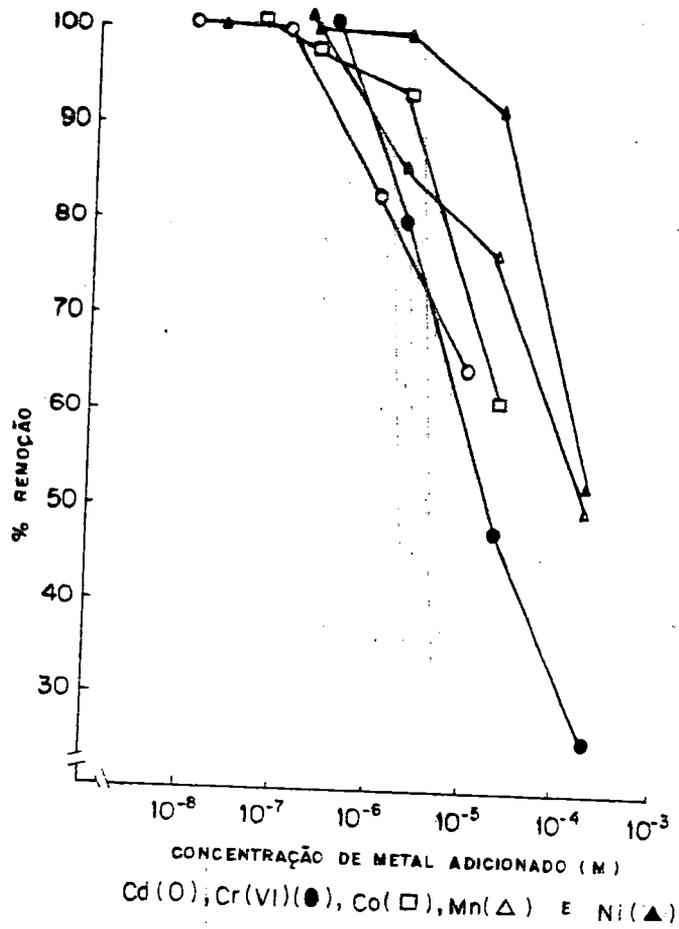


Figura 3.11. Influência da concentração de metal na remoção de cádmio, cromo, cobalto, manganês e níquel por cultura de lodos ativados.

Fonte: STERRIT, BROWN e LESTER, 1981.

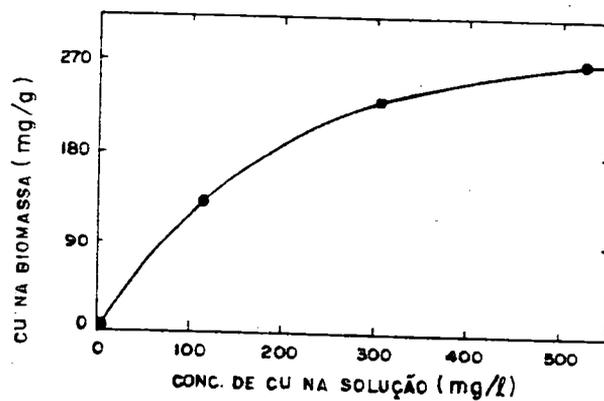


Figura 3.12. Efeito da concentração de cobre na remoção pela biomassa de *Z. ramigera 115* (conc. da biomassa: 0,83 g/l).

Fonte: NOBERG e PERSON, 1984.

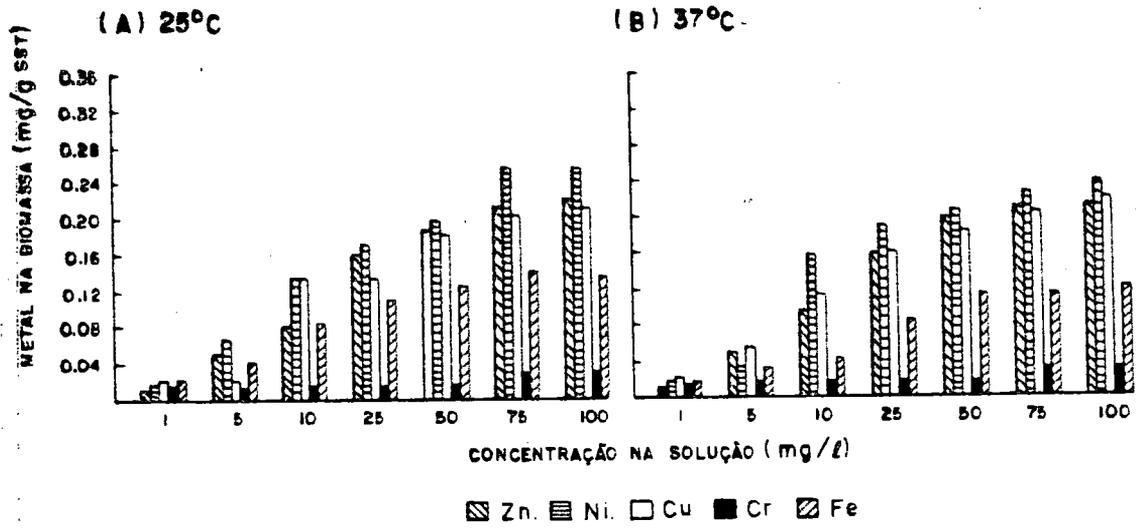


Figura 3.13. Quantidade de metal ligado à biomassa de lodos ativados após agitação por 3h (metais adicionados separadamente).
Fonte: KASAN e BAECKER, 1988.

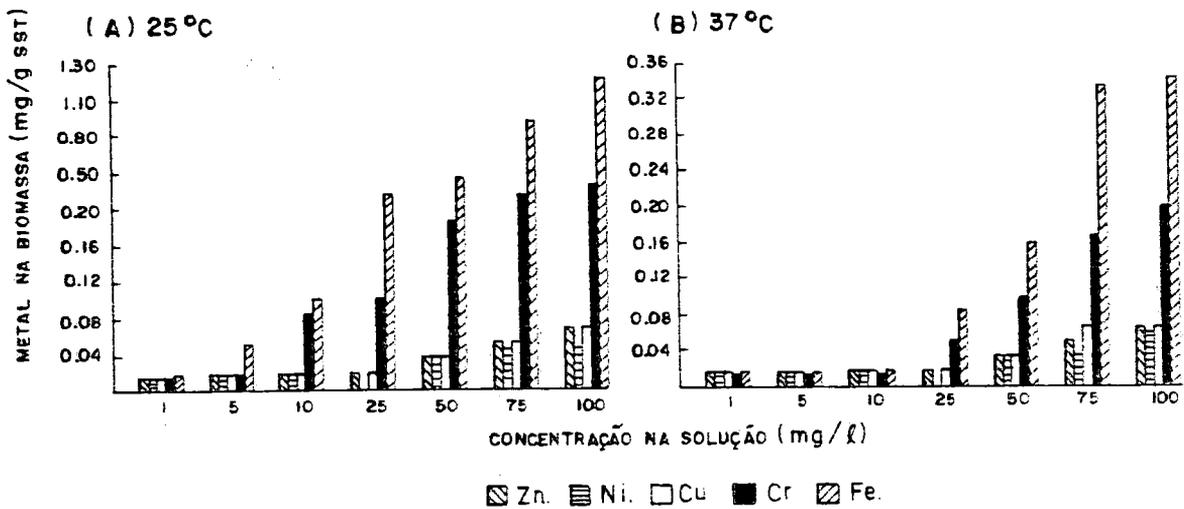


Figura 3.14. Quantidade de metal ligado à biomassa de lodos ativados após agitação por 3h (metais adicionados conjuntamente).
FONTE: KASAN e BAECKER, 1988.

3.1.6.4- Influência do pH na Remoção de Metais

RUDD, STERRIT e LESTER (1983), afirmaram que os íons de hidrogênio podem competir com outros cátions por sítios de ligação, por isso em pH baixo muitos sítios de ligação são ocupados. Na investigação da remoção de metal pela cultura de *K. aerogenes*, os autores verificaram que a cultura mostrou-se dependente do pH, ocorrendo menor adsorção no pH de 4,5 comparado com o pH de 6,8.

NORBERG e RYDIN(1983a), estudaram a acumulação de cobre pela *Zoogloea ramigera* em um processo contínuo e verificaram que a remoção de cobre foi mais eficiente com o aumento de pH. No entanto, em valores maiores de pH, apenas parte de cobre removido é devido a adsorção da biomassa, visto que a formação de hidróxido de cobre é iniciada com pH acima de 5. O precipitado formado parece ter sido emaranhado com as matrizes poliméricas.

NORBERG e PERSSON (1984) trabalharam com biomassa de *Z. ramigera* 115 para remoção de íons de cobre, cádmio e urânio de soluções aquosas. A remoção de cobre e cádmio como função do pH foi determinada e verificou-se que a baixos valores de pH o íon cobre é adsorvido mais eficazmente que o íon cádmio, conforme dados da Tabela 3.10, embora os dois íons metálicos apresentaram melhores resultados de adsorção em pH elevado.

Tabela 3.10 Distribuição de Cobre e Cádmio como íons livres e hidróxidos ligados à biomassa de *Z. ramigera*.

Fonte: NORBERG e PERSSON, 1984.

pH	Porcentagem de Cu			Porcentagem de Cd		
	Cu ²⁺	Hidróxido	Complexado à biomassa	Cd ²⁺	Hidróxido	Complexado à biomassa
4,0	100	0	0	100	0	0
4,5	97	0	3	100	0	0
5,0	79	1	20	100	0	0
5,5	42	6	52	99	0	1
6,0	29	15	56	91	0	9
6,5	-	-	-	68	0	32
7,0	-	-	-	63	0	37
7,5	-	-	-	61	0	39
8,0	-	-	-	58	1	41

4. Metodologia

4.1.. Amostra do Lodo Ativado

A amostra foi obtida na estação de tratamento de águas residuárias da Nestlé S.A., unidade de Araraquara, S.P., que produz leite condensado, leite em pó e a linha de doces Fiesta. O tratamento utilizado é o sistema de lodos ativados. A amostra foi coletada na tubulação de recirculação do lodo e transportada para a laboratório em dois galões plásticos de 10 litros, sendo armazenados em geladeira a 4 °C. A idade do lodo média é de 23 dias, o que indica, altos teores de polimeros extracelulares, devido ao longo tempo de retenção celular.

4.2. Análises Realizadas nas Amostras Brutas do Lodo

Amostra bruta foi considerada como aquela proveniente do lodo de origem, isto é, do lodo que forneceu o polímero

extracelular, objeto desta pesquisa. As análises desse material compreenderam determinações de demanda química de oxigênio (DQO), sólidos (totais, totais fixos e totais voláteis) e sólidos suspensos e foram realizadas com o objetivo de caracterizar o lodo.

4.2.1. Demanda química de oxigênio (DQO)

A determinação da demanda química de oxigênio foi realizada pelo método de refluxo com dicromato de potássio, conforme descrito no STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (AWWA, 1985).

As amostras foram realizadas em réplica e os resultados apresentados foram calculados pela média dos valores obtidos.

4.2.2. Sólidos totais

As amostras brutas tiveram seus valores de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF) e sólidos totais voláteis (STV), determinados de acordo com a metodologia descrita no STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (AWWA, 1985).

As análises foram realizadas em réplicas, de modo a minimizar possíveis erros. Os resultados apresentados foram calculados pela média dos valores obtidos nas réplicas.

4.2.3. Sólidos suspensos

As amostras tiveram suas concentrações de sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) determinados de acordo com a metodologia

descrita no STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (AWWA, 1985).

Foram utilizadas as membranas Whatman GFC de 4,7 cm de diâmetro, em réplica, a fim de minimizar erros. Os resultados foram obtidos a partir da média dos valores obtidos nas réplicas.

4.3. Extração de Polímero Extracelular

O método de extração do polímero extracelular utilizado foi o de extração alcalina (NaOH), por ser, segundo JUDICE (1991), o que recupera uma quantidade maior de material extracelular em comparação ao método de aquecimento.

Anteriormente à aplicação do método de extração , foi feita um pré-tratamento da amostra , que resumiu-se na lavagem do gel por centrifugação. Esta fase consistiu em centrifugar 1000 ml da amostra a 4000 rpm por 10 minutos em uma centrífuga MLW modelo K26D (MLW Zentrifugenbau Engel 500RF). Após a centrifugação, descartou-se o sobrenadante e procedeu-se a lavagem do material precipitado com água destilada com a ajuda de uma espátula plástica. Centrifugou-se novamente a amostra sob as mesmas condições e descartou-se o sobrenadante e com o material precipitado, procedeu-se o processo de extração do material extracelular.

4.3.1. Etapa de Extração

O método utilizado foi o de Tezuka (1973) modificado, descrito por JUDICE (1991), consistindo em adicionar ao material precipitado na etapa anterior, aproximadamente dois volumes de NaOH, 2N (Merck). Essa mistura era mantida em agitação lenta, em agitador magnético, à temperatura ambiente por duas horas, sendo em seguida centrifugado a 4000 rpm por 15 minutos, em uma centrífuga Fanem modelo 204 NR. (todas as demais etapas de centrifugação foram realizadas

nesta mesma centrifuga) recolhendo-se o sobrenadante e descartando-se a parte precipitada.

4.3.2. Etapa de Precipitação

Ao sobrenadante recolhido na etapa anterior, adicionavam-se cerca de dois volumes de álcool etílico (etanol, P.A Merck), armazenando-se a mistura sobrenadante mais álcool no refrigerador, a 4 °C, de um dia para o outro. A mistura foi feita em banho de gelo, com agitação lenta, manual, colocando-se o álcool lentamente.

4.3.3. Etapa de Separação e Recuperação do Material Extraído

Após o armazenamento em geladeira por uma noite, ocorria a precipitação de um material cujo aspecto se assemelhava a flocos de algodão, conforme apresentada na Figura 4.1, considerado pelos autores pesquisados como polímero extracelular.

Para separar este material da fase líquida, centrifugava-se novamente a 5000 rpm por 15 minutos, descartando-se o sobrenadante e procedia-se a lavagem do material recolhido na etapa de precipitação. A lavagem foi realizada da seguinte forma: adicionava-se ao material precipitado uma solução alcóolica (álcool etílico Merck P.A.) à 75% (volume/volume), até atingir um volume de 50 ml de mistura. Em seguida, procedia-se a mistura do precipitado e a solução alcóolica com a ajuda de um pistilo, e centrifugava-se novamente à 4000 rpm por 10 minutos. Este processo foi repetido no mínimo 4 vezes, até se obter um sobrenadante visualmente limpo, com o objetivo de eliminar ao máximo algum resíduo remanescente de NaOH no material extraído.

A recuperação do material precipitado foi feita através do auxílio de jato de uma pisseta com solução alcóolica, colocando-se este material em cápsula de porcelana e depois levada à estufa à

37°C, de um dia para o outro, para que se efetuasse a completa separação da fração líquida (álcool + água). A temperatura de 37 °C foi escolhida por permitir a evaporação da fração líquida e resguardar a matéria orgânica presente no material extraído.

O material seco foi macerado, em almofariz de porcelana com ajuda de um pistilo com ponta em porcelana até formar um pó finíssimo, de fácil pulverização. Este pó foi armazenado em recipiente plástico, vedado, para não absorver a umidade do ar.

Para a caracterização do polímero extracelular, foi realizado um procedimento de recuperação, que consistia em adicionar um volume de água destilada, equivalente a metade do volume da amostra inicial do lodo de origem, no material seco e macerado. Obtendo-se desta forma, um material concentrado duas vezes em relação à amostra original. Este procedimento foi adotado para que as análises realizadas no material mais concentrado fossem mais precisas.

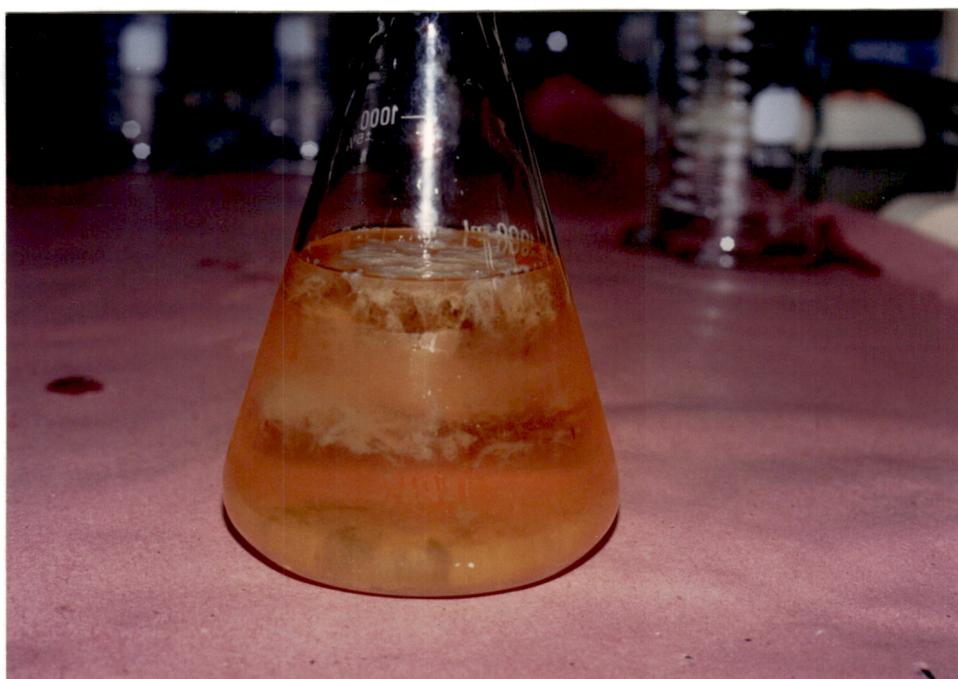


Figura 4.1. Precipitação do material extracelular, cujo aspecto se assemelha a flocos de algodão

4.4. Análises Realizadas no Material Extraído

As análises realizadas no material extraído foram de carboidratos, proteínas, demanda química de oxigênio (DQO) e teor de sólidos totais. Estas análises foram realizadas de modo a caracterizar este material, de forma a se conhecer a participação quantitativa deste material presente no lodo e conhecer a composição do material extraído, através da determinação de carboidratos e proteínas, uma vez que esses componentes, segundo bibliografia consultada, são constituintes do material extraído. As análises de DQO e de sólidos totais seguiram os mesmos procedimentos tomados na caracterização do lodo.

4.4.1. Carboidratos

O teor de carboidratos do material extraído foi medido através de um método colorimétrico desenvolvido por Dubois et. al., em 1956, descrito por JUDICE (1991), que consiste na adição de fenol e ácido sulfúrico concentrado, os quais em presença de carboidratos, resultam em uma cor laranja. A absorbância foi lida a 488 nm, num espectrofotômetro Baush Lomb, modelo 601.

A concentração de carboidratos foi determinada através de uma curva padrão previamente construída para a glicose. A glicose foi escolhida pelo fato de Brown e Lester (1980) a terem indicado para a construção de curvas de calibração, dando uma estimativa da concentração de hexoses, uma vez que os polímeros contêm diferentes hexoses em proporções variáveis. Assim o equivalente em glicose permite a comparação direta entre as amostras da mesma origem e é um índice valioso da concentração de polímeros extracelulares. A curva padrão traçada se encontra no Anexo A.

Este método é rápido e simples, com resultado bastante reprodutíveis, sendo a cor produzida estável por várias horas.

A determinação dos carboidratos foi realizada em tréplica, sendo considerada para o cálculo da concentração de carboidratos a absorvância média.

4.4.2. Proteínas

A concentração de proteínas presentes no material extracelular foi determinada através do método do micro-biureto, baseado na metodologia descrita por Itzhaki e Gill em 1964. O método do micro-biureto, conforme descrito por JUDICE (1991), consiste na reação de uma proteína com uma solução alcalina de sulfato de cobre, originando um complexo, de cor violeta característica, cuja absorvância foi medida a 310 nm num espectrofotômetro Baush Lomb, modelo 601.

A concentração de proteínas presentes nas amostras foi determinada através de uma curva padrão previamente construída para a caseína (Merck, P.A.). Esta curva padrão é apresentada no Anexo A.

A determinação de proteína das amostras foi realizada em tréplica, sendo considerada para o cálculo da concentração de proteínas, a absorvância média.

4.5. Determinação dos valores de pH de Trabalho

4.5.1. Precipitação de Hidróxidos Metálicos

O princípio do produto de solubilidade pode ser aplicado à formação de hidróxidos metálicos. Segundo VOGEL (1981), os precipitados só se formarão se as concentrações de íons metálicos e hidroxilas forem momentaneamente superiores àquelas permitidas pelo produto de solubilidade. Como a concentração de íons metálicos, nas amostras reais, não apresenta grande variação, recai sobre a

concentração dos ions hidroxila o papel decisivo na formação de tais precipitados. Visto que, em soluções aquosas, o produto das concentrações de ions de hidrogênio e ions hidroxila é rigorosamente constante ($K_w = 10^{-14}$ a temperatura de $25^{\circ}C$), a formação de um precipitado de hidróxido metálico depende principalmente do pH da solução. Desta forma, empregando-se o produto de solubilidade é possível calcular o pH (mínimo) necessário à precipitação de um hidróxido metálico.

4.5.1.1. Cálculo do pH de Início de Precipitação

Para os metais estudados: níquel, cobalto, cobre e manganês nas concentrações de 0,5 ; 1,0 e 5,0 mg/l, foram determinados os valores de pH no qual se inicia a sua precipitação como hidróxido metálico. De posse deste dado, foi definida a faixa de valores de pH (4 valores), nos quais seriam realizados os ensaios, com o intuito de não só estudar o efeito do pH na adsorção de metais, mas também de tentar avaliar separadamente os efeitos de precipitação e adsorção na remoção de metais das soluções metálicas.

De posse das concentrações molares das soluções metálicas e dos produtos de solubilidade dados por LINUS PAULING (1966), transcritos na Tabela 4.1, pode-se calcular os valores de pH, conforme descrito:

a) Cálculo da concentração de íons hidroxila

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[M]}} \quad \text{onde}$$

$[OH^-]$ = concentração do íon hidroxila

K_s = produto de solubilidade

$[M]$ = concentração molar da solução metálica

y = valência do íon hidroxila do precipitado

b) Cálculo da concentração hidrogeniônica

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad \text{onde}$$

$[H^+]$ = concentração hidrogeniônica

K_w = produto das concentrações dos íons hidrogênio e hidroxila

c) Cálculo do pH

$$pH = -\log [H^+]$$

Os valores dos pH de início de precipitação dos hidróxidos metálicos, bem como seus produtos de solubilidade são dados na Tabela 4.1.

A faixa de pH adotada foi baseada no seguinte critério: um valor próximo ao valor do pH de início de precipitação, um valor de pH fortemente ácido (pH=3), um valor de pH fortemente básico (pH=12), além do pH neutro, ficando, desta forma definido os valores de pH nos quais os ensaios de jar-test seriam realizados.

Devido ter sido verificada a presença de ferro no polímero extracelular e sua desorção, o teste para este metal ficou limitado ao valor de pH= 2, que é um valor menor que o pH teórico no qual se dá o início de precipitação, este valor foi escolhido a fim de que não se verificasse a solubilização do íon ferro presente no polímero.

Tabela 4.1. Valores de pH mínimo de precipitação dos hidróxidos metálicos

Hidróxido Metálico	Produto de Solubilidade	Conc. Molar (mol/l)	pH Mínimo de Precipitação
Co(OH) ₂	2x10 ⁻¹⁶	1. 8,48x10 ⁻⁶	1. 8,69
		2. 1,70x10 ⁻⁵	2. 8,54
		3. 8,48x10 ⁻⁵	3. 8,19
Cu(OH) ₂	6x10 ⁻²⁰	1. 7,87x10 ⁻⁶	1. 6,94
		2. 1,57x10 ⁻⁵	2. 6,79
		3. 7,87x10 ⁻⁵	3. 6,44
Ni(OH) ₂	1x10 ⁻¹⁴	1. 8,52x10 ⁻⁶	1. 9,53
		2. 1,70x10 ⁻⁵	2. 9,38
		3. 5,16x10 ⁻⁵	3. 9,00
Mn(OH) ₂	1x10 ⁻¹⁴	1. 9,10x10 ⁻⁶	1. 9,52
		2. 1,82x10 ⁻⁵	2. 9,37
		3. 9,10x10 ⁻⁵	3. 9,02
Fe(OH) ₃	1x10 ⁻³⁸	1. 8,95x10 ⁻⁶	1. 3,02
		2. 1,76x10 ⁻⁵	2. 2,92
		3. 8,95x10 ⁻⁵	3. 2,68

Tabela 4.2. Valores de pH de realização dos ensaios

Solução Metálica	Faixa	de (pH)	Trabalho	
Ni	3	7	9	12
Co	3	7	8	12
Cu	3	6	7	12
Mn	3	7	9	12
Fe	2	-	-	-
Efluente *	3	7	9	12

*Efluente secundário da Curtidora Monterrosa

4.6. Ensaio de Remoção de Metais

4.6.1. Preparação das Amostras

Soluções estoques de Ni(NiSO₄.6H₂O-Mallinckrodt), Cu(CuSO₄.5H₂O - Synth), Mn(MnSO₄.H₂O - Merck), Fe(Fe₂(SO₄)₃.H₂O - Vetec), Co(CoCl₂.6H₂O - RP-ACS), foram preparadas na concentração de 1g/l e armazenadas para posterior utilização.

mostrou-se bastante higroscópico, absorvendo água instantaneamente, produzindo pequenos flocos amorfos, facilmente sedimentáveis. Posteriormente, foi feito o ajuste de pH, adicionando-se ácido nítrico-0,5 N ou NaOH-0,45 N, conforme requerido, de acordo com Tabela 4.2.

Foi também utilizado o efluente da Curtidora Monterrosa proveniente da saída do tratamento secundário que consiste de um sistema LAB (Lodos ativados por batelada), cuja preparação da amostra consistiu em adicionar 100 mg de amostra de polímero extracelular à 100 ml do efluente citado, em erlermayer de capacidade de 250 ml. Posteriormente, foi feito o ajuste de pH usando o mesmo procedimento descrito anteriormente.

4.6.2. Execução dos Ensaios

Foram adicionadas, separadamente, alíquotas da solução estoque de metal nas pré-amostras preparadas previamente, durante agitação contínua, de forma a se obter com concentração final os valores de 0,5, 1,0 ou 5,0 mg/l para cada série de ensaio. Foram preparados os brancos, adicionando-se as mesmas alíquotas da solução estoque de metal em 100 ml de água destilada em pH= 5.

Para os testes realizados com o efluente proveniente da Curtidora Monterrosa, foi necessária a determinação prévia dos metais presentes (determinados por espectrofotômetro de absorção atômica).

Os testes foram realizados na temperatura ambiente, e com agitação controlada no aparelho de jar-test (Jar Test Machine, Modelo 73.01, Coffman) a 65 rotações por minuto, por 1 1/2 hora.

A velocidade de agitação adotada foi a que garantiu uma melhor homogeneização da amostra, não permitindo a sedimentação dos flocos.

Durante a agitação foram coletadas amostras com o intuito de determinar o efeito do tempo de contato na remoção dos metais. Nos primeiros 10 minutos as amostras foram coletadas de 3 em 3 minutos. Foi coletada uma amostra aos 15 minutos de contato, sendo continuada a retirada das amostras a cada 15 minutos até atingir 1 hora de contato. Foi feita uma última coleta no final do período de agitação. Cada amostra coletada era de 5 ml de volume, tomadas da suspensão, de forma a não descaracterizar o "sistema de remoção". O menor intervalo de coleta de amostra nos primeiros 10 minutos foi baseado nas afirmações de LESTER (1987), acerca das investigações sobre o curso do tempo na remoção de metais em lodos ativados, revelando ser um processo que ocorre em dois estágios: o primeiro é uma fase de remoção rápida, que ocorre entre 3 a 10 minutos, em que uma grande quantidade de íons metálicos são adsorvidos pelos flocos. Desta forma o mesmo comportamento é esperado nos ensaios realizados.

As amostras coletadas foram centrifugadas a 3500 rpm por 10 minutos (centrífuga Fanem, modelo 206-R) de forma a se promover uma

completa separação do complexo polímero-metal e a solução metálica remanescente. Foi coletado o sobrenadante e descartado o precipitado.

A quantidade de metal adsorvido pelos polímeros extracelulares foi determinada pela concentração residual no sobrenadante. As amostras foram acidificadas com ácido nítrico (1:1, V:V) e vedadas para posteriormente serem analisadas.

A concentração remanescente da solução metálica foi determinada por espectrofotômetro de absorção atômica, Varian, Modelo AA-1275.

5. Apresentação dos Resultados

A apresentação dos resultados obtidos em laboratório se dá em duas etapas: a) resultados obtidos na caracterização do lodo e dos polímeros extracelulares extraídos deste; b) resultados dos Ensaio de Remoção realizados em função do tempo, pH e concentração de íons metálicos.

As tabelas do Anexo B apresentam os dados utilizados para a elaboração de todos os gráficos das figuras apresentadas neste capítulo.

5.1. Apresentação dos Resultados obtidos

5.1.1. Resultados de Caracterização do Lodo e do Polímero Extracelular.

Os resultados de demanda química de oxigênio (DQO) e as concentrações de sólidos totais e sólidos suspensos são apresentados no Quadro 5.1.

Quadro 5.1. Concentrações de sólidos totais , sólidos suspensos e demanda química de oxigênio (DQO) do lodo e das amostras de polimeros.

DETERMINAÇÕES	LODO (mg/l)	POLÍMERO (mg/l)
Demanda Química de Oxigênio	7990	638
Sólidos Totais	8085	721
Sólidos Totais Voláteis	5673	558
Sólidos Totais Fixos	2412	163
Sólidos Totais Suspensos	7915	n.d.
Sólidos Suspensos Voláteis	5599	n.d.
Sólidos Suspensos Fixos	2316	n.d.

n.d. , não determinado

Os componentes constituintes do polímero extraído, carboidratos e proteínas, determinados para o material de duas extrações diferentes, são apresentados no Quadro 5.2.

Quadro 5.2. Constituintes do polímero extraído

	Proteínas	Carboidratos
Extração I	125 mg/l	159 mg/l
Extração II	120 mg/l	179 mg/l

5.1.2. Resultados Referentes aos Jar-Test Realizados

Neste item são apresentados graficamente os resultados das concentrações remanescentes dos íons metálicos na solução em função do tempo de agitação e as equações que apresentaram um maior coeficiente de correlação para cada ensaio, isto é, a equação que melhor se ajustou para cada série de dados. Serão apresentados ainda gráficos mostrando a influência dos parâmetros pH e concentração de íons metálicos na porcentagem de remoção.

As Figuras 5.1 a 5.3 apresentam a variação da concentração remanescente do íon cobre na solução em função do tempo de agitação, para 3 diferentes concentrações (0,64 ; 1,10; 5,59 mgCu/l) nos pH de 3, 6, 7 e 12.

As Figuras 5.4 a 5.6 apresentam a variação da concentração remanescente do íon níquel na solução em função do tempo de agitação, para 3 diferentes concentrações (0,53 ; 0,99; 5,50 mgNi/l) nos pH de 3, 7, 9 e 12.

As Figuras 5.7 a 5.9 apresentam a variação da concentração remanescente do íon cobalto na solução em função do tempo de agitação, para 3 diferentes concentrações (0,47 ; 1,03; 4,83 mgCo/l) nos pH de 3, 7, 8 e 12.

As Figuras 5.10 a 5.12 apresentam a variação da concentração remanescente do íon manganês na solução em função do tempo de agitação, para 3 diferentes concentrações (0,52 ; 0,90; 4,70 mgMn/l) nos pH de 3, 7, 9 e 12.

A Figura 5.13 apresenta a variação da concentração remanescente do íon ferro na solução em função do tempo de agitação, para a concentrações de 7,00 mgFe/l no pH de 2.

As Figuras 5.14 e 5.15 apresentam a variação da concentração remanescente dos íons cromo e manganês respectivamente no efluente da Curtidora Monterrosa, em função do tempo de agitação, para as concentrações de origem na amostra nos pH de 3, 7, 9 e 12.

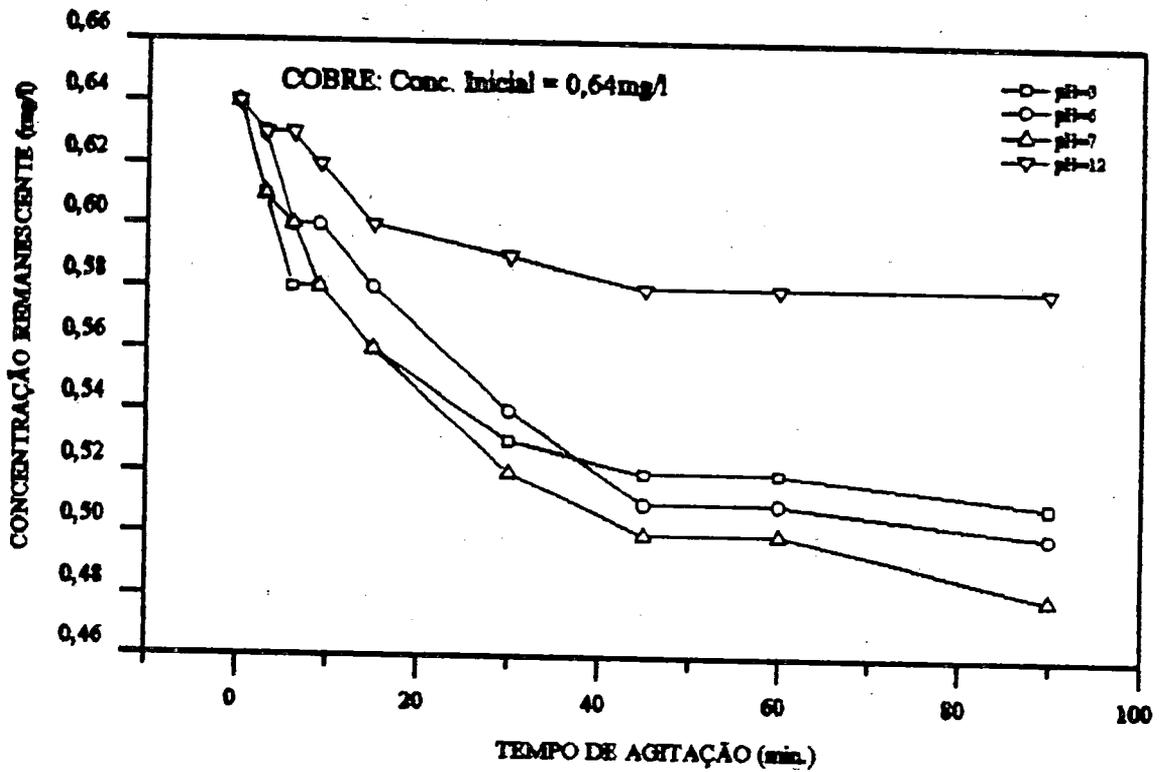


Figura 5.1. Variação da concentração remanescente do ion cobre na solução em função do tempo de agitação, para uma concentração inicial de 0,64 mgCu/l.

Os modelos que melhor se ajustaram as séries de dados obtidos para a concentração inicial de 0,64 mgCu/l são apresentados no Quadro 5.3.

Quadro 5.3. Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal cobre na concentração inicial de 0,64 mgCu/l.

pH	Modelo	Equação	Coef. Correl.
3	Exponencial	$y = 0,63 \text{EXP}(-0,11(X) + (2,01\text{E-}04)(X^2) + (-1,17\text{E-}06)(X^3))$	0,99
	Cúbica		
6	Exponencial	$y = 0,64 \text{EXP}(-8,45\text{E-}03(X) + (1,00\text{E-}04)(X^2) + (-4,06\text{E-}07)(X^3))$	0,99
	Cúbica		
7	Exponencial	$y = 0,64 \text{EXP}(-1,133\text{E-}02(X) + (1,81\text{E-}04)(X^2) + (-9,96\text{E-}07)(X^3))$	0,99
	Cúbica		
12	Exponencial	$y = 0,64 \text{EXP}(-4,79\text{E-}03(X) + (7,44\text{E-}05)(X^2) + (-3,72\text{E-}07)(X^3))$	0,99
	Cúbica		

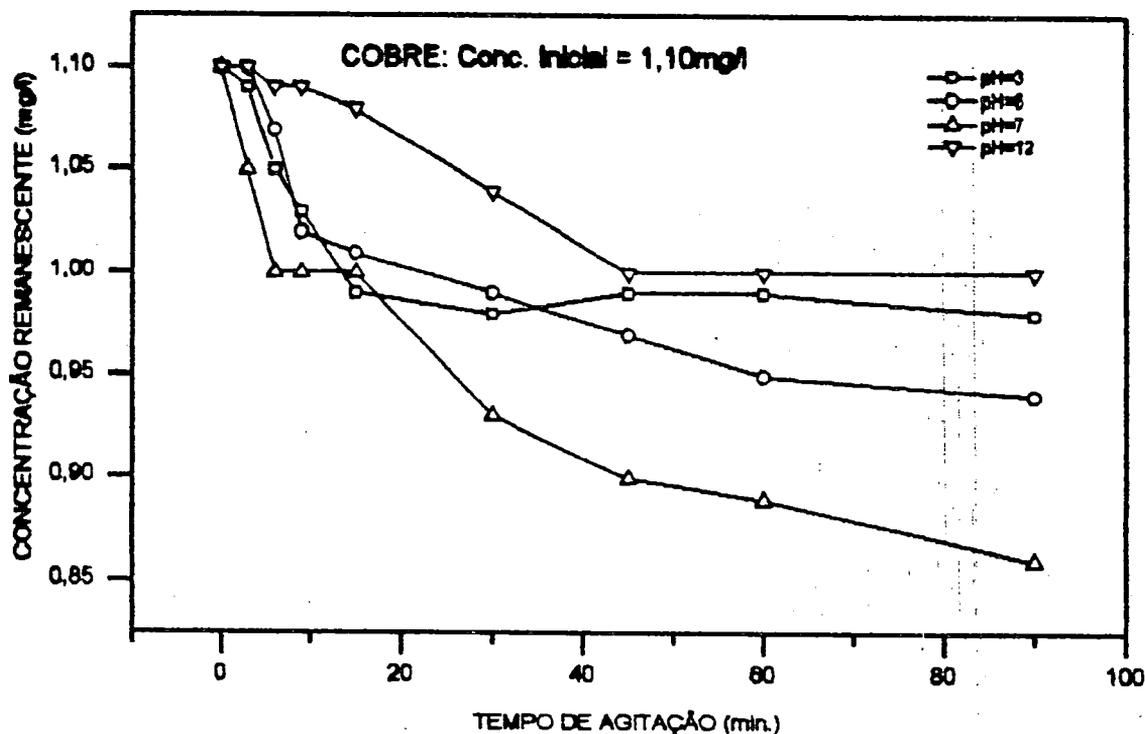


Figura 5.2. Variação da concentração remanescente do íon cobre na solução em função do tempo de agitação, para uma concentração inicial de 1,10 mgCu/l.

Os modelos que melhor se ajustaram as séries de dados obtidos para a concentração inicial de 1,10 mgCu/l são apresentados no Quadro 5.4.

Quadro 5.4. Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal cobre na concentração inicial de 1,10 mgCu/l.

pH	Modelo	Equação	Coef. Correl.
3	Exponencial	$y = 1,10 \text{EXP}(-9,93\text{E-}03(X) + (1,96\text{E-}04)(X^2) + (-1,24\text{E-}06)(X^3))$	0,98
	Cúbica		
6	Alométrica	$y = 1,18(X^{(-6,56\text{E-}02 + (8,14\text{E-}03)\text{LOG}(X))})$	0,99
	Curvilinear		
7	Alométrica	$y = 1,06(X^{(-5,79\text{E-}03 + (-2,12\text{E-}02)\text{LOG}(X))})$	+0,98
	Curvilinear		
12	Exponencial	$y = 1,10 \text{EXP}(-1,62\text{E-}03(X) + (-2,05\text{E-}05)(X^2) + (2,94\text{E-}07)(X^3))$	+0,99
	Cúbica		

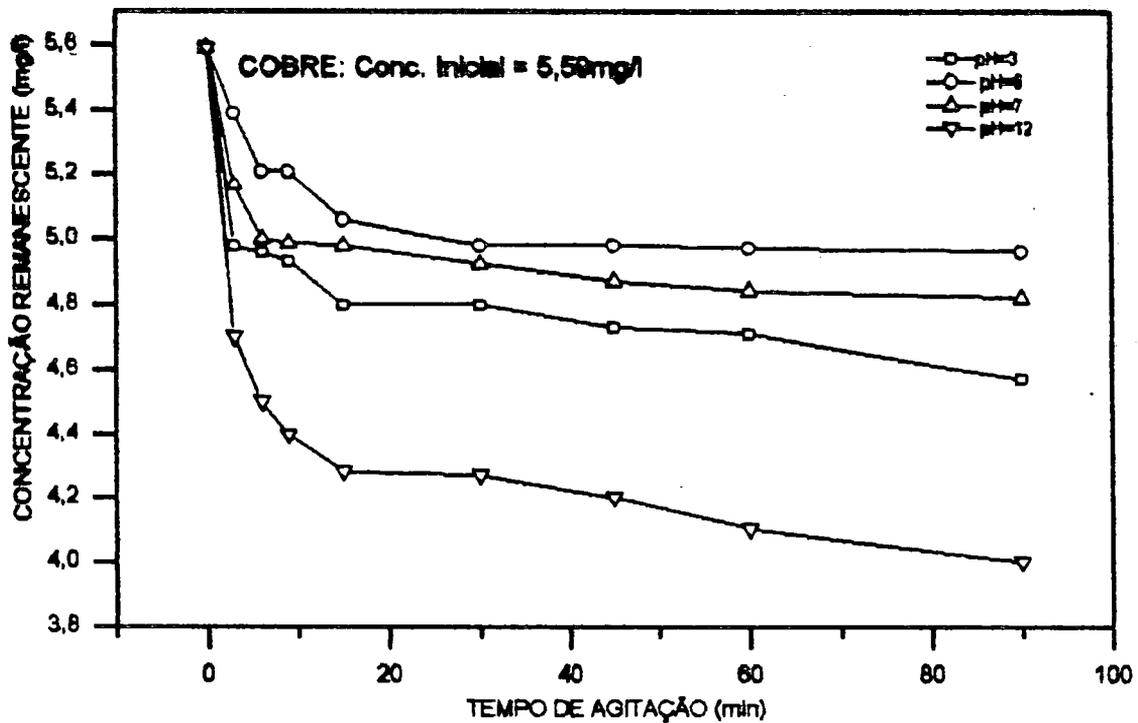


Figura 5.3. Variação da concentração remanescente do íon cobre na solução em função do tempo de agitação, para uma concentração inicial de 5,59 mgCu/l.

Os modelos que melhor se ajustaram as séries de dados obtidos para a concentração inicial de 5,59 mgCu/l são apresentados no Quadro 5.5.

Quadro 5.5. Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal cobre na concentração inicial de 5,59 mgCu/l.

pH	Modelo	Equação	Coef. Correl.
3	Alométrica	$y = 4,99(X^{(3,41E-03 + (-0,01) \text{LOG}(X))})$	0,97
	Curvilinear		
6	Alométrica	$y = 5,74(X^{(-6,47E-02 + (1,64E-02) \text{LOG}(X))})$	0,99
	Curvilinear		
7	Alométrica	$y = 5,31(X^{(-3,25E-02 + (5,78E-03) \text{LOG}(X))})$	0,97
	Curvilinear		
12	Alométrica	$y = 4,95(X^{(-5,51E-02 + (5,27E-03) \text{LOG}(X))})$	0,98
	Curvilinear		

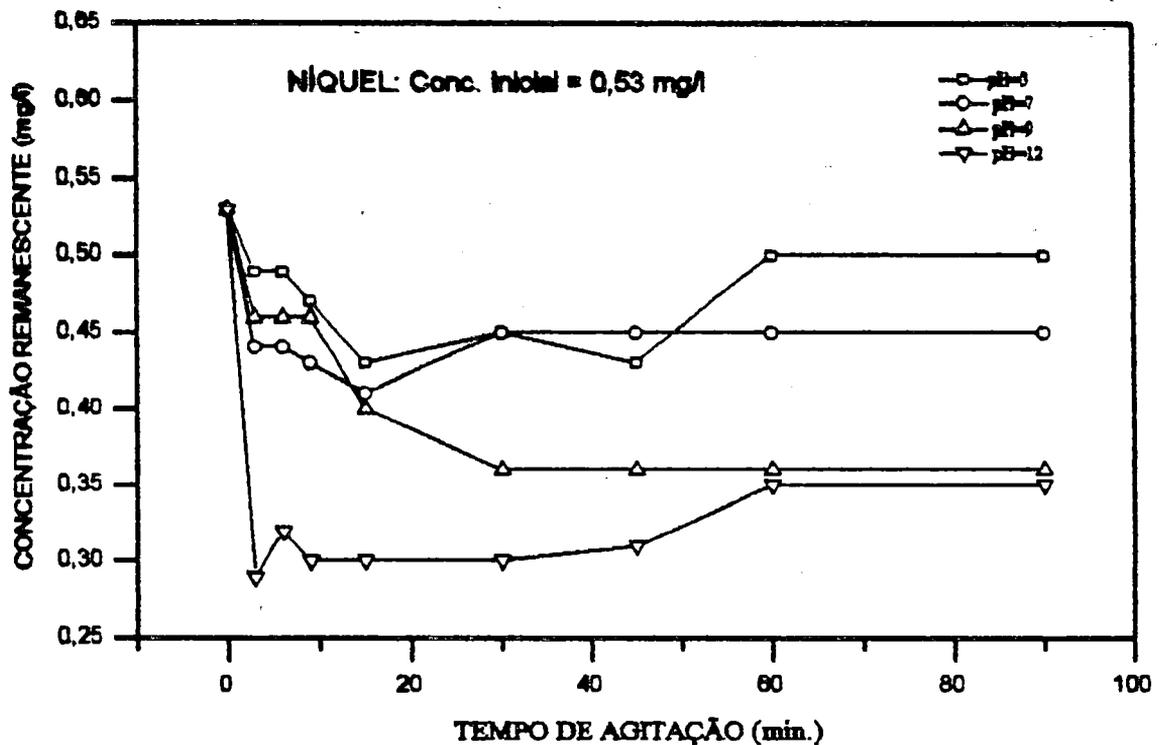


Figura 5.4. Variação da concentração remanescente do íon níquel na solução em função do tempo de agitação, para uma concentração inicial de 0,53 mgNi/l.

Os modelos que melhor se ajustaram as séries de dados obtidos para a concentração inicial de 0,53 mgNi/l são apresentados no Quadro 5.6.

Quadro 5.6. Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal níquel na concentração inicial de 0,53 mgNi/l.

pH	Modelo	Equação	Coef. Correl.
3	Cúbica	$y = 0,52 + (-8,21 \times 10^{-3})X + (2,05 \times 10^{-4})X^2 + (-1,30 \times 10^{-6})X^3$	0,92
7	Exponencial	$y = 0,48 \exp(-1,36 \times 10^{-2}X) + (3,73 \times 10^{-4})X^2 + (-2,57 \times 10^{-6})X^3$	0,67
	Cúbica		
9	Exponencial	$y = 0,50 \exp(-9,76 \times 10^{-3}X) + (6,50 \times 10^{-5})X^2 + (2,94 \times 10^{-8})X^3$	0,97
	Cúbica		
12	Exponencial	$y = 0,41 \exp(-3,58 \times 10^{-2}X) + (9,33 \times 10^{-4})X^2 + (-6,19 \times 10^{-6})X^3$	0,69
	Cúbica		

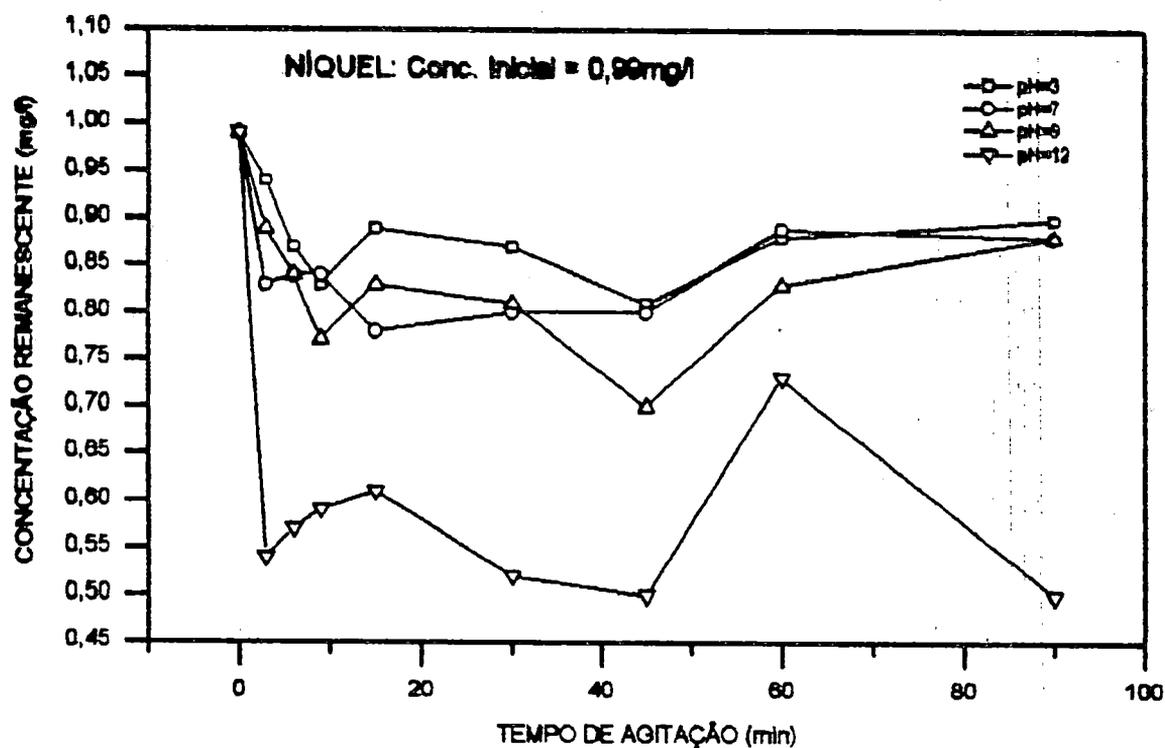


Figura 5.5. Variação da concentração remanescente do íon níquel na solução em função do tempo de agitação, para uma concentração inicial de 0,99 mgNi/l.

Os modelos que melhor se ajustaram as séries de dados obtidos para a concentração inicial de 0,99 mgNi/l são apresentados no Quadro 5.7.

Quadro 5.7. Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal níquel na concentração inicial de 0,99 mgNi/l.

pH	Modelo	Equação	Coef. Correl.
3	Cúbica	$y = 0,96 + (-9,391E-03)(X) + (-2,07E-04)(X^2) + (-1,22E-06)(X^3)$	0,76
7	Exponencial	$y = 0,93 \text{EXP}(-1,73E-02(X) + (4,56E-04)(X^2) + (-3,008694E-06)(X^3))$	0,86
9	Cúbica	$y = 0,94 + (-0,14)(X) + (2,89E-04)(X^2) + (-1,60E-06)(X^3)$	0,81
12	Cúbica	$y = 0,81 + (-3,18E-02)(X) + (8,65E-04)(X^2) + (-6,11E-06)(X^3)$	0,73

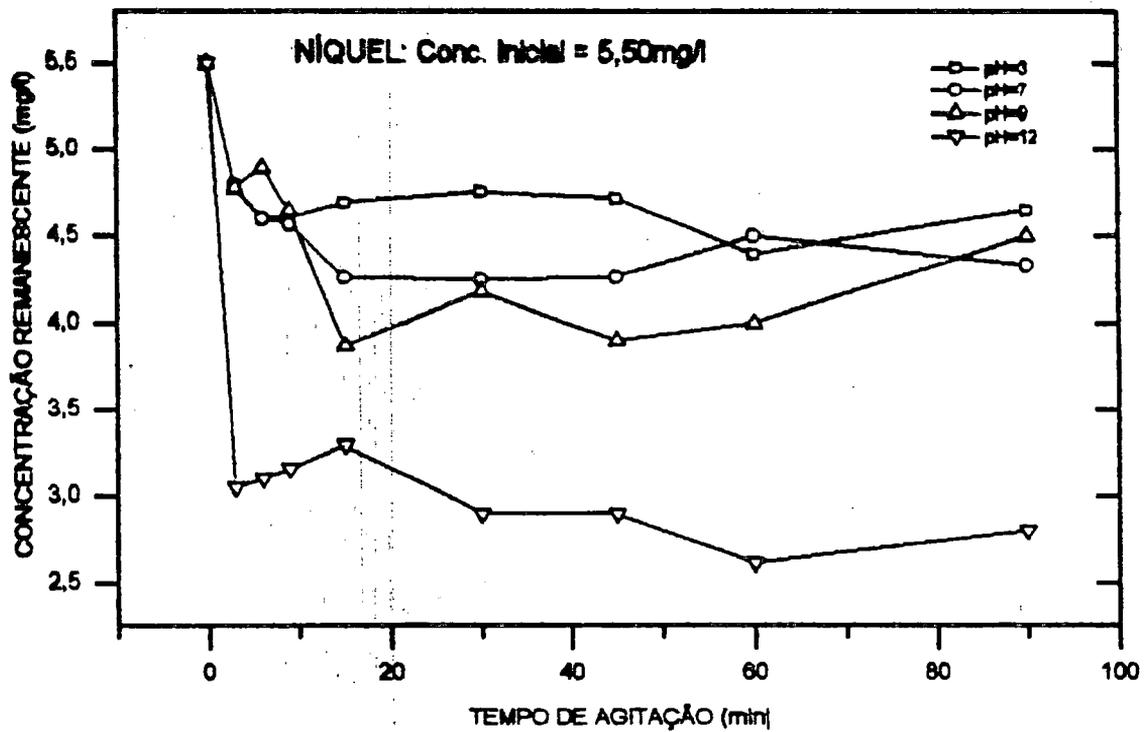


Figura 5.6. Variação da concentração remanescente do íon níquel na solução em função do tempo de agitação, para uma concentração inicial de 5,50 mgNi/l.

Os modelos que melhor se ajustaram as séries de dados obtidos para a concentração inicial de 5,50 mgNi/l são apresentados no Quadro 5.8.

Quadro 5.8. Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal níquel na concentração inicial de 5,50 mgNi/l.

pH	Modelo	Equação	Coef. Correl.
3	Cúbica	$y = 5,06 + (-3,50 \text{EXP} - 02)(X) + (7,24 \text{E} - 04)(X^2) + (-4,34 \text{E} - 06)(X^3)$	0,61
7	Exponencial	$y = 5,24 \text{EXP}(-0,02(X)) + (4,67 \text{E} - 04)(X^2) + (-3,07 \text{E} - 06)(X^3)$	0,95
9	Cúbica	$y = 5,28 + (-9,35 \text{EXP} - 02)(X) + (1,83 \text{E} - 03)(X^2) + (-9,89 \text{E} - 06)(X^3)$	0,91
12	Alométrica Curvilínea	$y = 2,79(X^{(0,12 + (-6,57 \text{E} - 02) \text{LOG}(X))})$	0,83

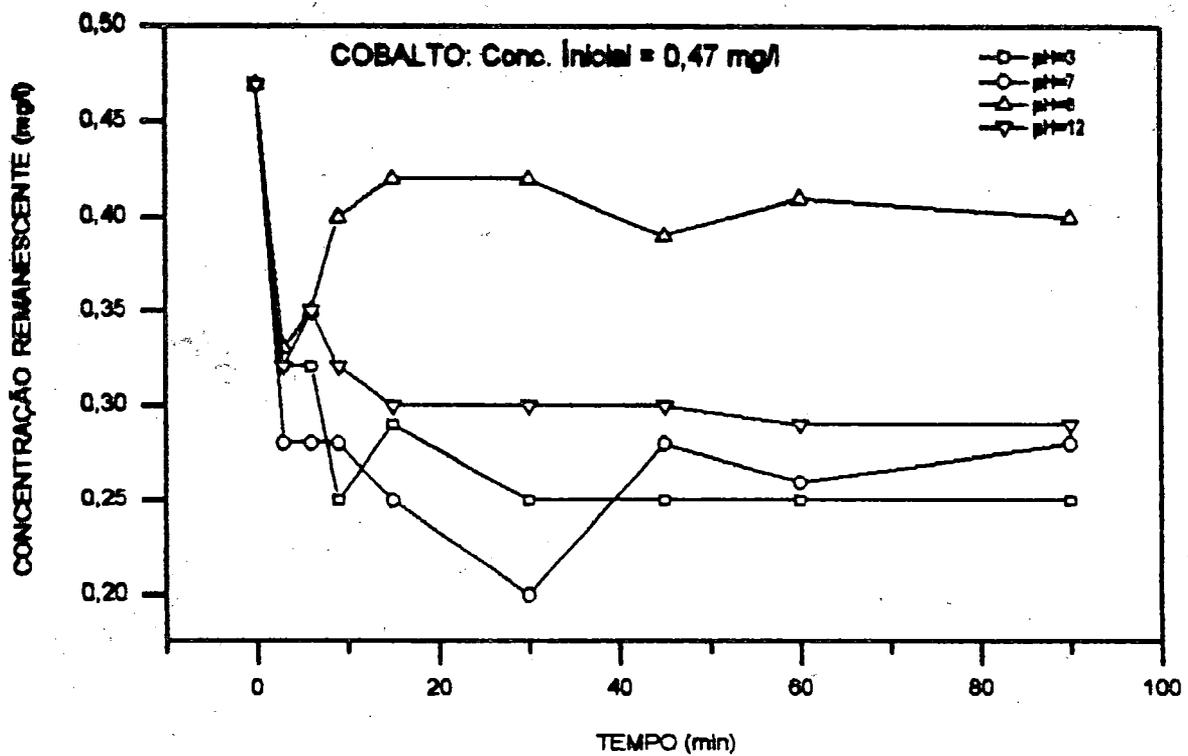


Figura 5.7. Variação da concentração remanescente do íon cobalto na solução em função do tempo de agitação, para uma concentração inicial de 0,47 mgCo/l.

Os modelos que melhor se ajustaram as séries de dados obtidos para a concentração inicial de 0,47 mgCo/l são apresentados no Quadro 5.9.

Quadro 5.9. Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal cobalto na concentração inicial de 0,47 mgCo/l.

pH	Modelo	Equação	Coef. Correl.
3	Exponencial	$y = 0,40 \text{EXP}(-3,78 \text{E}-02(X) + (8,32 \text{E}-04)X^2 + (-5,23 \text{E}-06)X^3)$	0,87
	Cúbica		
7	Exponencial	$y = 0,39 \text{EXP}(-4,93 \text{E}-02(X) + (1,21 \text{E}-03)X^2 + (-7,796381 \text{E}-06)X^3)$	0,84
	Cúbica		
8	Alométrica	$y = 0,24(X^{(0,31 + (-0,10)\text{LOG}(X)})$	0,92
	Curvilínea		
12	Exponencial	$y = 0,40 \text{EXP}(-2,61 \text{E}-02(X) + (5,86 \text{E}-04)X^2 + (-3,75 \text{E}-06)X^3)$	0,83
	Cúbica		

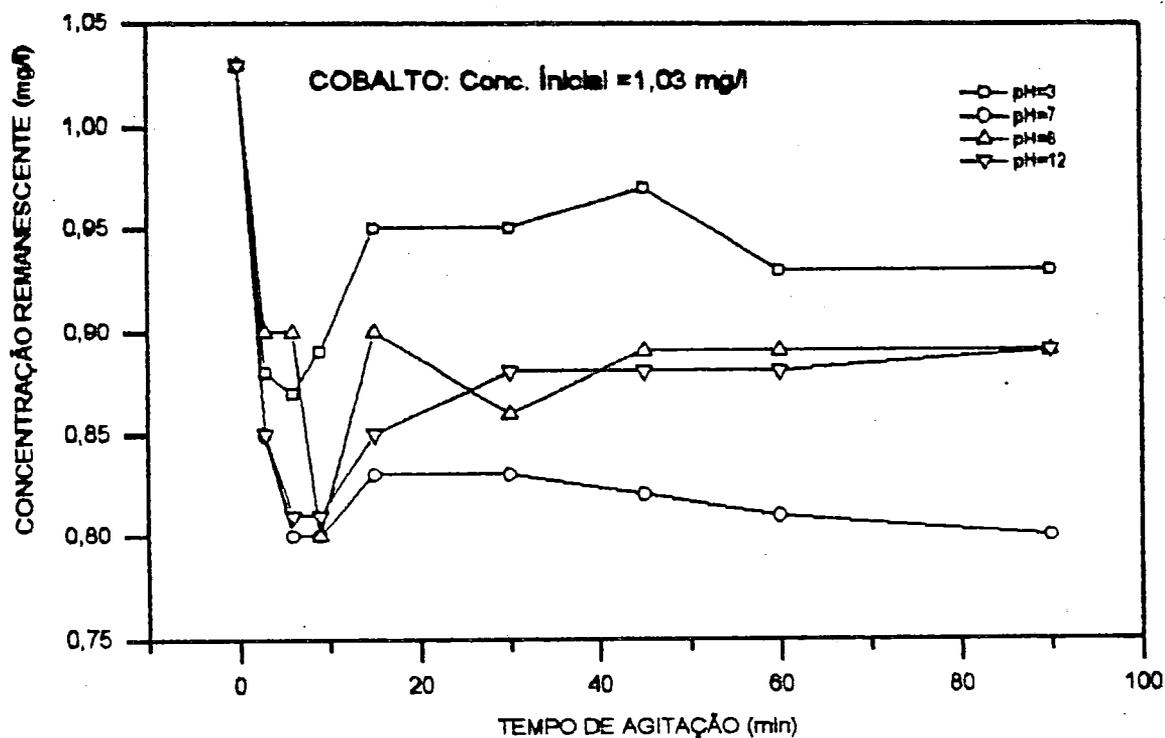


Figura 5.8. Variação da concentração remanescente do íon cobalto na solução em função do tempo de agitação, para uma concentração inicial de 1,03 mgCo/l.

Os modelos que melhor se ajustaram as séries de dados obtidos para a concentração inicial de 1,03 mgCo/l são apresentados no Quadro 5.10.

Quadro 5.10. Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal cobalto na concentração inicial de 1,03 mgCo/l.

pH	Modelo	Equação	Coef. Correl.
3	Alométrica Curvilinear	$y = 0,79(X^{(9,30E-02 + (-2,76E-2) \text{LOG}(X))})$	0,82
7	Cúbica	$y = 93 + (-1,21E-02)(X) + (2,99E-04)(X^2) + (-2,01E-06)(X^3)$	0,68
8	Cúbica	$y = 0,96 + (-1,10E-02)(X) + (2,87E-04)(X^2) + (-1,93E-06)(X^3)$	0,65
12	Alométrica Curvilinear	$y = 0,85(X^{(-3,24E-02 + (2,32E-02) \text{LOG}(X))})$	0,84

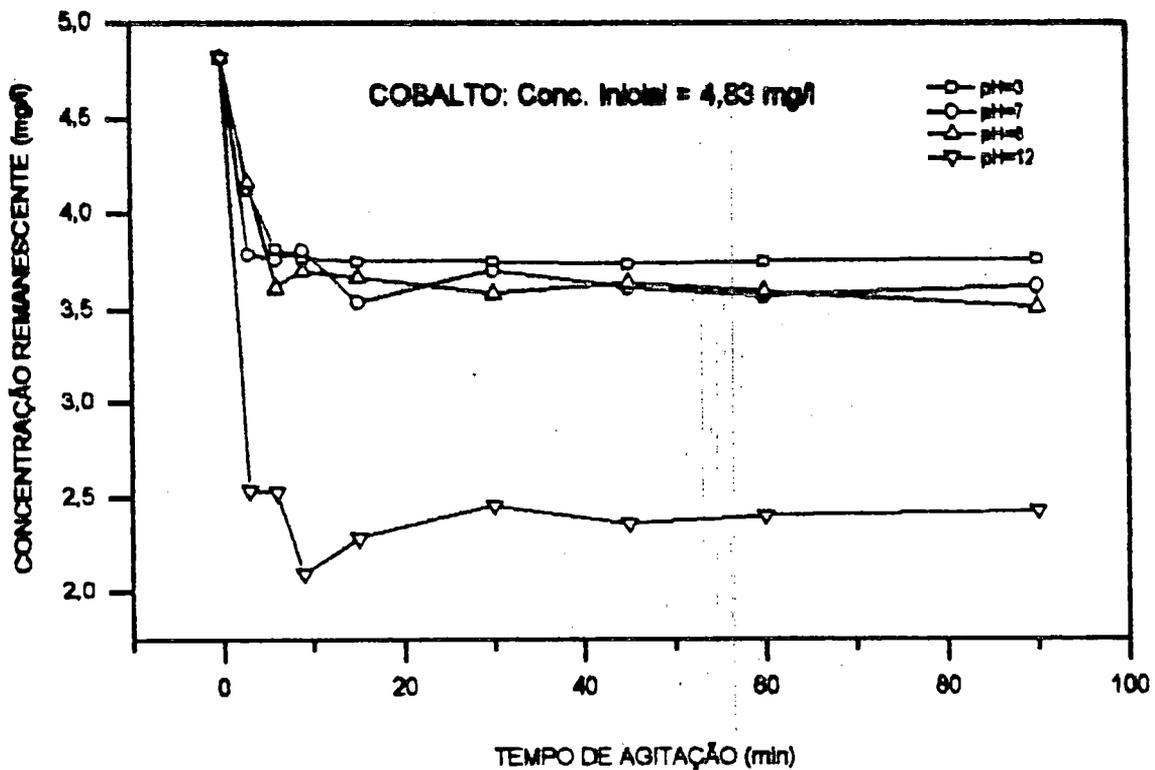


Figura 5.9. Variação da concentração remanescente do íon cobalto na solução em função do tempo de agitação, para uma concentração inicial de 4,83 mgCo/l.

Os modelos que melhor se ajustaram as séries de dados obtidos para a concentração inicial de 4,83 mgCo/l são apresentados no Quadro 5.11.

Quadro 5.11. Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal cobalto na concentração inicial de 4,83 mgCo/l.

pH	Modelo	Equação	Coef. Correl.
3	Alométrica Curvilinear	$y = 4,59(X^{-0,13 + (4,33E-02)\text{LOG}(X)})$	0,95
7	Exponencial Cúbica	$y = 4,31\text{EXP}(-1,655E-02(X) + (3,82E-04)(X^2) + (-2,449503E-06)(X^3))$	0,77
8	Recíproca	$y = 3,53\text{EXP}(-0,44)(X)$	0,91
12	Exponencial Cúbica	$y = 3,51\text{EXP}(-4,55E-02(X) + (1,14E-03)(X^2) + (-7,57E-06)(X^3))$	0,70

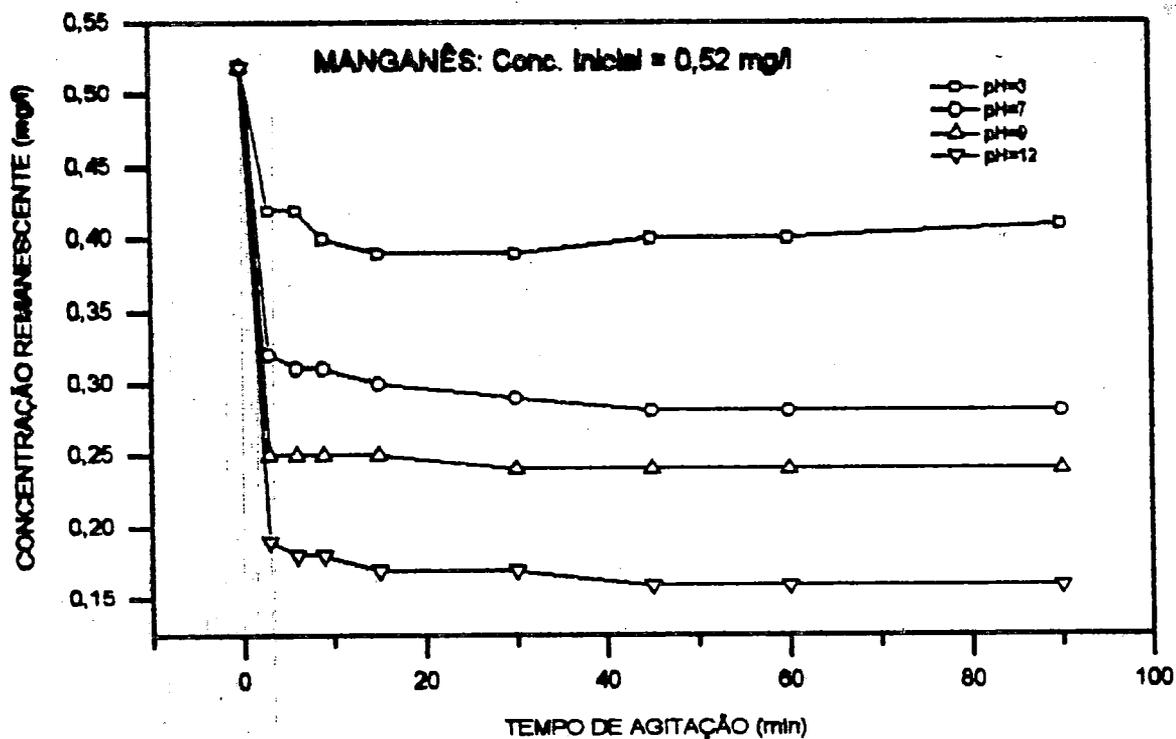


Figura 5.10 Variação da concentração remanescente do íon manganês na solução em função do tempo de agitação, para uma concentração inicial de 0,52 mgMn/l.

Os modelos que melhor se ajustaram as séries de dados obtidos para a concentração inicial de 0,52 mgMn/l são apresentados no Quadro 5.12.

Quadro 5.12. Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal manganês na concentração inicial de 0,52 mgMn/l.

pH	Modelo	Equação	Coef. Correl.
3	Alométrica	$y = 0,48(x)^{-0,12 + (4,42E-02)\text{LOG}(x)}$	0,87
	Curvilíneo		
7	Alométrica	$y = 0,34(x)^{-4,64E-02 + (9,64E-04)\text{LOG}(x)}$	0,98
	Curvilíneo		
9	Alométrica	$y = 0,25(x)^{-8,96E-04 + (-6,25E-03)\text{LOG}(x)}$	0,90
	Curvilíneo		
12	Alométrica	$y = 0,21(x)^{-7,83E-02 + (1,04E-02)\text{LOG}(x)}$	0,97
	Curvilíneo		

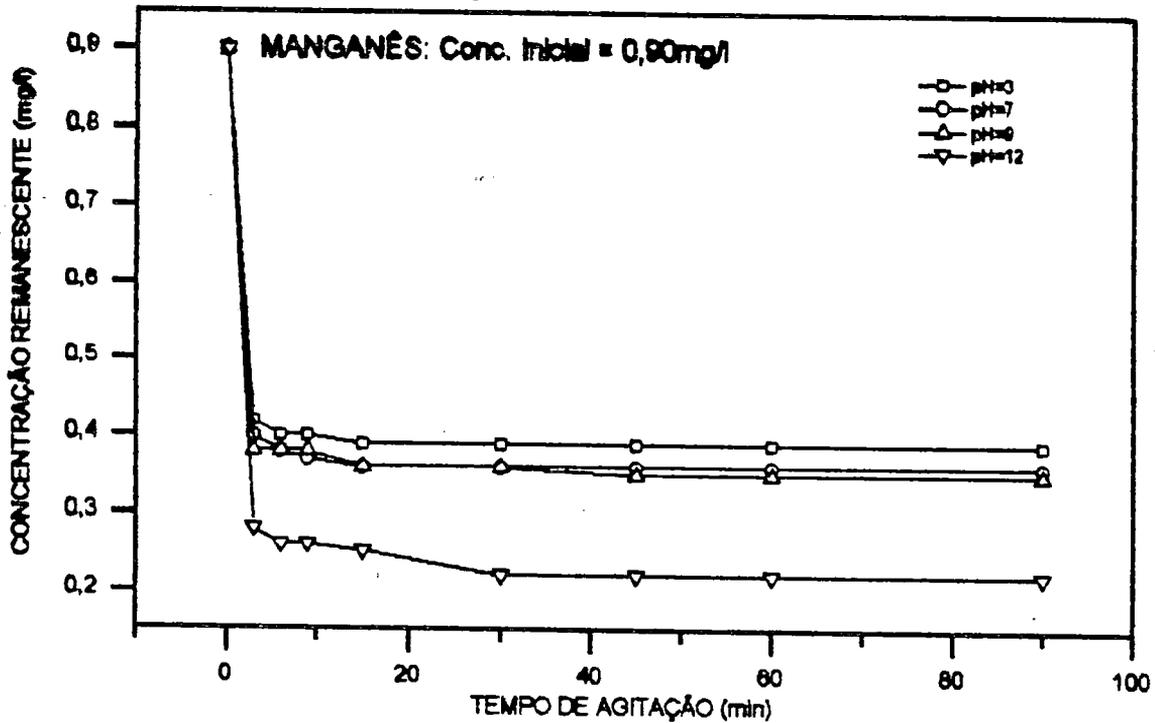


Figura 5.11. Variação da concentração remanescente do íon Manganês na solução em função do tempo de agitação, para uma concentração inicial de 0,90 mgMn/l.

Os modelos que melhor se ajustaram as séries de dados obtidos para a concentração inicial de 0,90 mgMn/l são apresentados no Quadro 5.13.

Quadro 5.13. Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal manganês na concentração inicial de 0,90 mgMn/l.

pH	Modelo	Equação	Coef.	Correl.
3	Alométrica	$y = 0,45(X)^{-0,08} + (0,03)\text{LOG}(X)$		0,98
	Curvilinear			
7	Alométrica	$y = 0,45(X)^{-0,12} + (3,90\text{E-}02)\text{LOG}(X)$		0,99
	Curvilinear			
9	Alométrica	$y = 0,39(X)^{-0,03} + (-1,755\text{E-}03)\text{LOG}(X)$		0,94
	Curvilinear			
12	Alométrica	$y = 0,32(X)^{-0,13} + (2,11\text{E-}02)\text{LOG}(X)$		0,97
	Curvilinear			

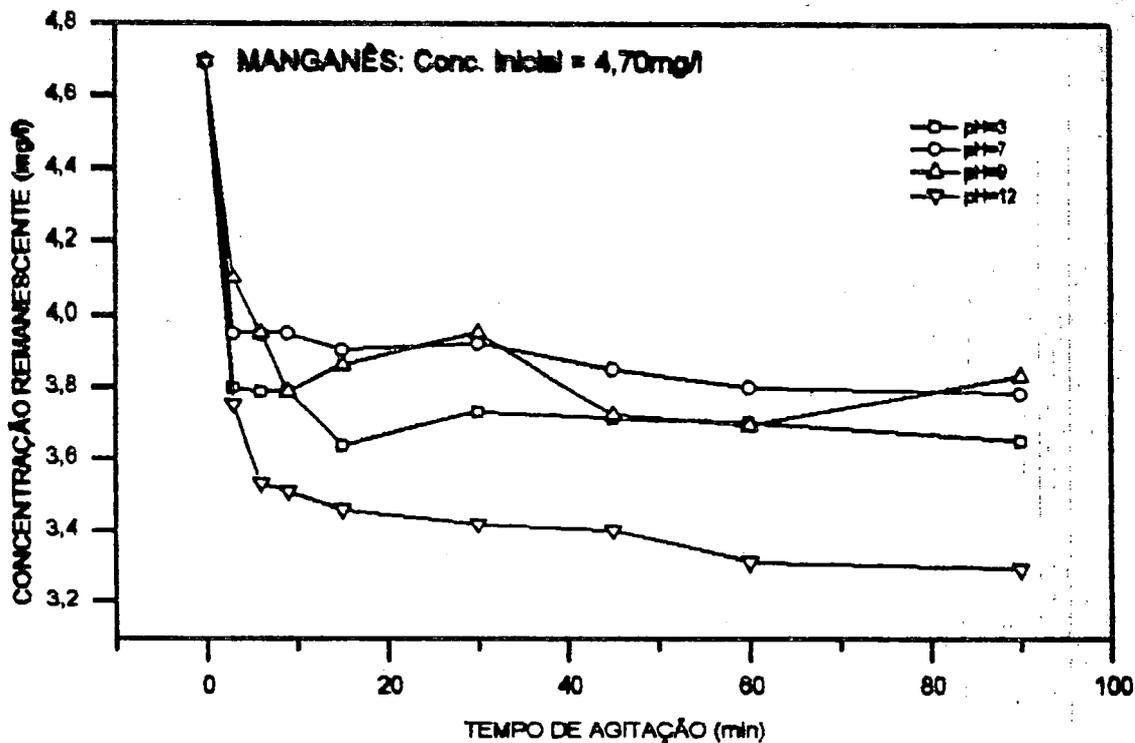


Figura 5.12. Variação da concentração remanescente do íon manganês em função do tempo de agitação, para uma concentração inicial de 4,70 mgMn/l.

Os modelos que melhor se ajustaram as séries de dados obtidos para a concentração inicial de 4,70 mgMn/l são apresentados no Quadro 5.14.

Quadro 5.14. Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal manganês na concentração inicial de 4,70 mgMn/l.

pH	Modelo	Equação	Coef. Correl.
3	Exponencial	$y = 4,26\text{EXP}(-1,47\text{E}-02(X) + (3,58\text{E}-04)(X^2) + (-2,38\text{E}-06)(X^3))$	0,76
	Cúbica		
7	Alométrica	$y = 3,90(X)(1,76\text{E}-02 + (-1,26\text{E}-02)\text{LOG}(X))$	0,96
	Curvilinear		
9	Exponencial	$y = 4,34\text{EXP}(-1,08\text{E}-02(X) + (2,22\text{E}-04)(X^2) + (-1,311\text{E}-06)(X^3))$	0,78
	Cúbica		
12	Alométrica	$y = 3,96(X)(-6,42\text{E}-02 + (0,01)\text{LOG}(X))$	0,97
	Curvilinear		

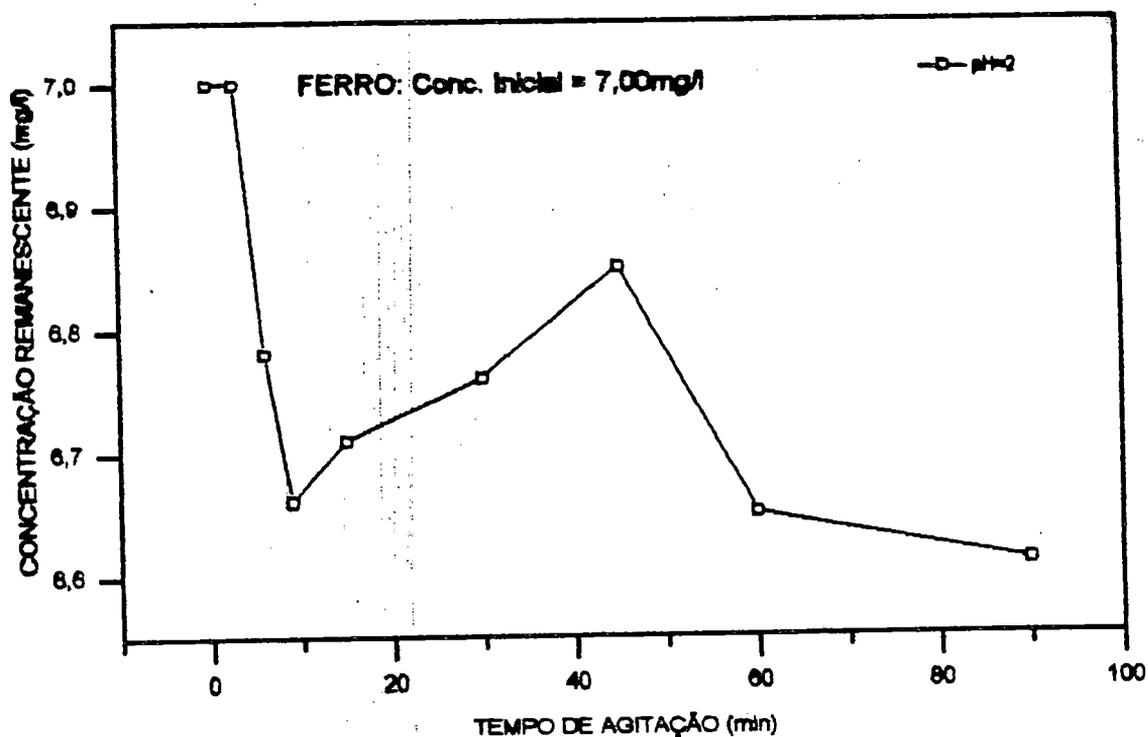


Figura 5.13. Variação da concentração remanescente do íon ferro na solução em função do tempo de agitação, para uma concentração inicial de 7,00 mgCu/l.

O modelo que melhor se ajustou a série de dados obtidos para a concentração inicial de 7,00 mgCu/l é apresentado no Quadro 5.15.

Quadro 5.15. Modelo de ajuste obtido para os dados de Jar-Test do metal ferro na concentração inicial de 7,00 mgCu/l.

pH	Modelo	Equação	Coef. Correl.
2	Cúbica	$y = 6,95 + (-2,05E-02)(X) + (5,10E-04)(X^2) + (-3,618422E-06)(X^3)$	0.75

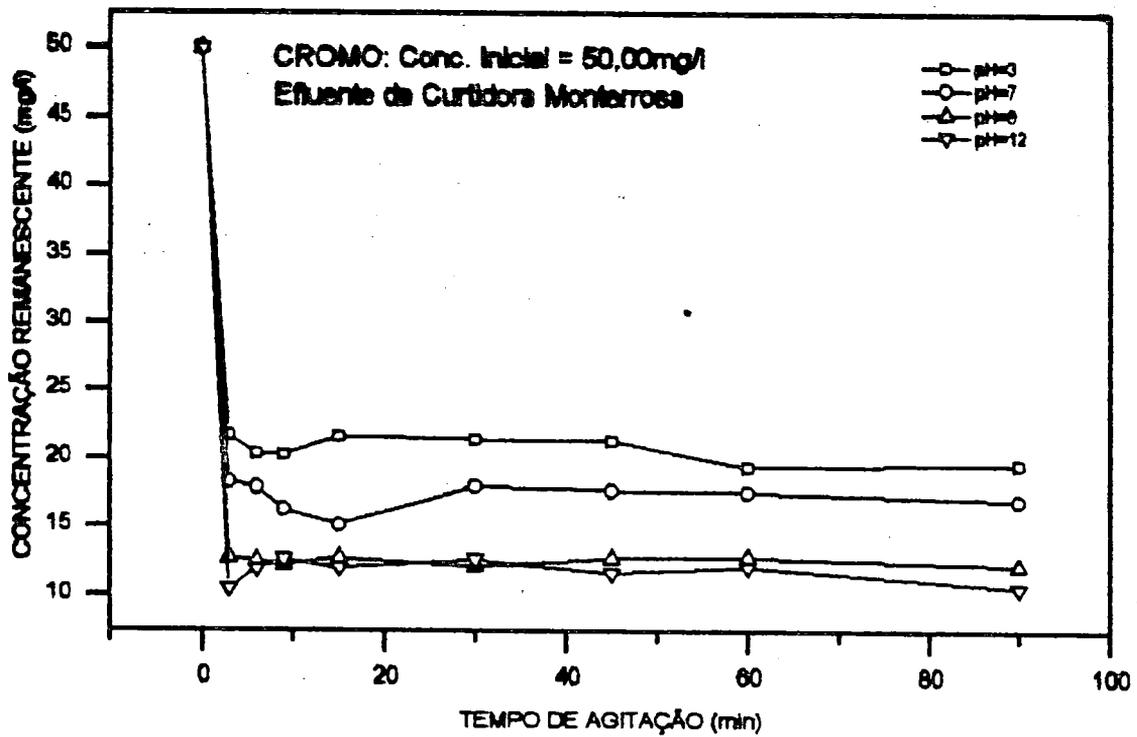


Figura 5.14. Variação da concentração remanescente do íon cromo em função do tempo de agitação, no efluente da Curtidora Monterrosa para uma concentração inicial de 50,00 mgCr/l.

Os modelos que melhor se ajustaram as séries de dados obtidos para a concentração inicial de 50,00 mgCr/l são apresentados no Quadro 5.16.

Quadro 5.16. Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal cromo presente no efluente da Curtidora Monterrosa na concentração inicial de 50,00 mgCr/l.

pH	Modelo	Equação	Coef. Correl.
3	Cúbica	$y = 35,74 + (-1,60)(X) + (3,88E-02)(X^2) + (-2,58E-04)(X^3)$	0,67
7	Exponencial	$y = 30,67EXP(-6,87E-02(X) + (1,75E-03)(X^2) + (-1,18E-05)(X^3))$	0,71
	Cúbica		
9	Exponencial	$y = 26,00EXP(-8,27E-02(X) + (2,06E-03)(X^2) + (-1,38E-05)(X^3))$	0,69
	Cúbica		
12	Alométrica	$y = 7,83(X)^{-0,34 + (0,141)LOG(X)}$	0,90
	Curvilínear		

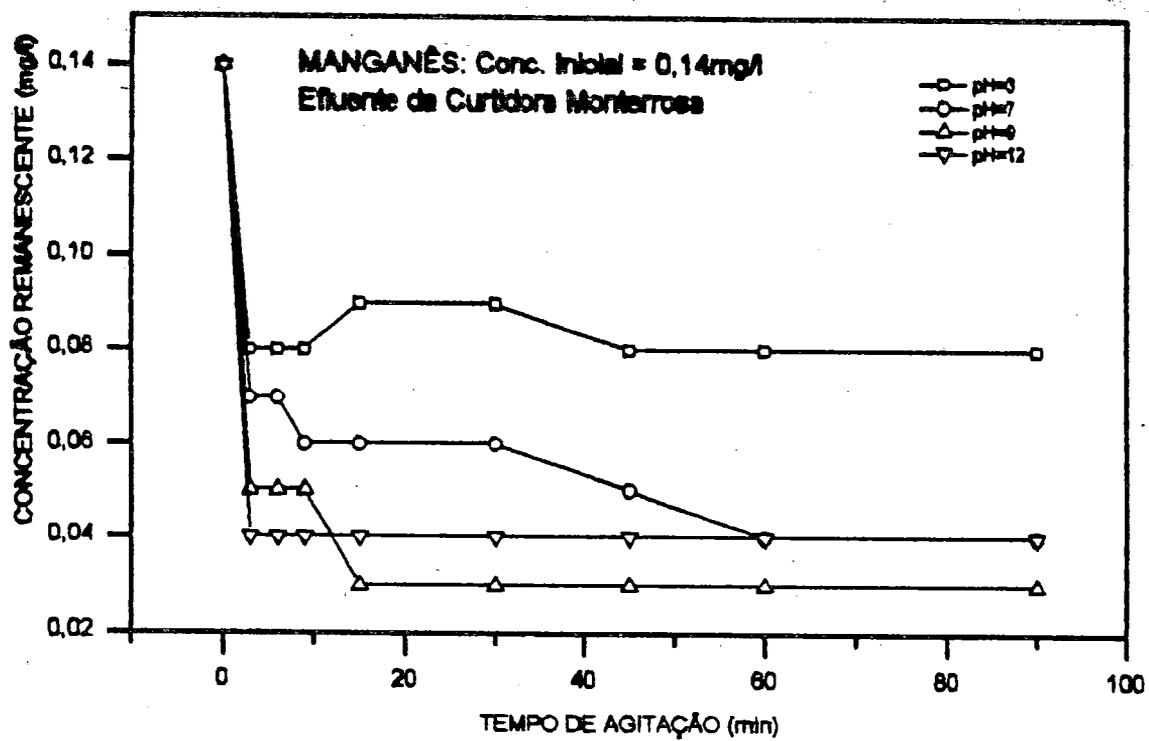


Figura 5.15. Variação da concentração remanescente do íon manganês em função do tempo de agitação, no efluente da Curtidora Monterrosa, para uma concentração inicial de 0,14 mgMn/l.

Os modelos que melhor se ajustaram as séries de dados obtidos para a concentração inicial de 0,14 mgMn/l são apresentados no Quadro 5.17.

Quadro 5.17. Modelos de ajuste obtidos para os dados de Jar-Test do metal manganês presente no efluente da Curtidora Monterrosa na concentração inicial de 0,14 mgMn/l.

pH	Modelo	Equação	Coef. Correl.
3	Alométrica Curvilínea	$y = 6,70E-02(X)^{0,17 + (-6,81E-02)\text{LOG}(X)}$	0,61
7	Alométrica Curvilínea	$y = 0,64(X)^{0,12 + (-1,12)\text{LOG}(X)}$	0,95
9	Alométrica Curvilínea	$y = 8,32E-02(X)^{-0,41 + (9,03E-02)\text{LOG}(X)}$	0,88
12	Exponencial Cúbica	$y = 7,65\text{EXP}(-7,25E-02(X) + (1,79E-03)(X^2) + (-1,19E-05)(X^3))$	0,68

Os melhores resultados de remoção, obtidos para cada ensaio realizado são dados no Quadro 5.18.

Quadro 5.18. Resumo dos dados de remoção máxima.

METAL	Conc. Inicial (mg/l)	pH	Tempo de Agitação (min)	Remoção Máxima (%)
COBRE	0,64	3	90	20
		6	90	21
		7	90	25
		12	45	9
	1,10	3	90	11
		6	90	15
		7	90	22
		12	45	9
	5,59	3	90	18
		6	90	11
		7	90	14
		12	90	28
NÍQUEL	0,53	3	15*	19
		7	12*	23
		9	45	32
		12	3*	45
	0,99	3	45*	18
		7	45*	21
		9	45*	29
		12	45*	49
	5,50	3	60*	20
		7	30*	23
		9	15*	30
		12	60*	53
MANGANÊS	0,52	3	15*	25
		7	45	46
		9	30	54
		12	45	69
	0,90	3	15	57
		7	15	60
		9	45	61
		12	30	76
	4,70	3	15*	23
		7	90	20
		9	60*	21
		12	90	30

Continua..

Quadro 5.18. Resumo dos dados de remoção máxima (Continuação)				
METAL	Conc. Inicial (mg/l)	pH	Tempo de Agitação (min)	Remoção Máxima (%)
COBALTO	0,47	3	9*	47
		7	30*	57
		8	3*	30
		12	60	38
	1,03	3	6*	16
		7	6*	22
		8	9*	22
		12	6*	21
	4,83	3	45*	23
		7	15*	27
		8	90*	27
		12	9*	57
FERRO	7,00	2	90	6
CROMO (Monterrosa)	50,00	3	60*	61
		7	15*	70
		9	30*	76
		12	3*	79
MANGANÊS (Monterrosa)	0,14	3	3*	43
		7	60	71
		9	15	79
		12	3	71

* Valores de tempo após os quais houve desorção

As Figuras apresentadas a seguir mostram a influência dos parâmetros pH e concentração de íons metálicos na porcentagem de remoção dos metais, onde são considerados os valores mais altos de remoção obtidos em cada teste.

As Figuras 5.16 a 5.19 apresentam a porcentagem de remoção dos íons cobre, níquel, cobalto e manganês em função dos valores de pH utilizados.

As Figuras 5.20 e 5.21 apresentam a porcentagem de remoção dos íons cromo e manganês do efluente da Curtidora Monterrosa em função dos valores de pH utilizados nos Jar-Test.

As Figuras 5.22 a 5.25 apresentam a porcentagem de remoção dos íons cobre, níquel, cobalto e manganês em função da concentração de íons metálicos adicionados.

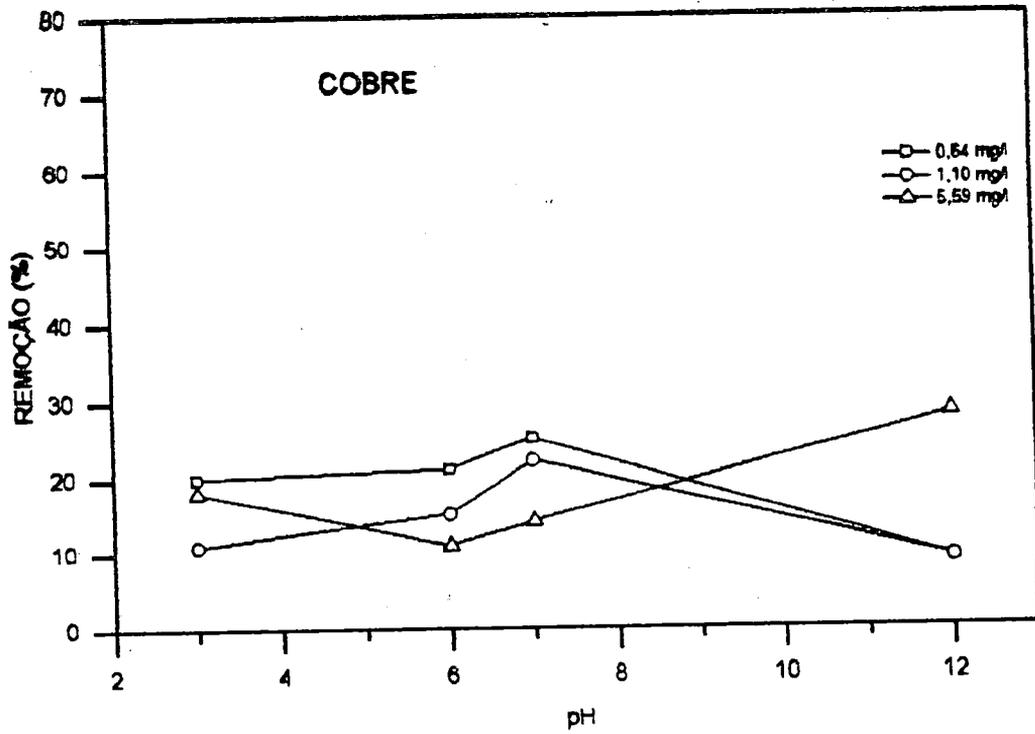


Figura 5.16. Porcentagem de remoção do ion cobre da solução metálica em função do pH.

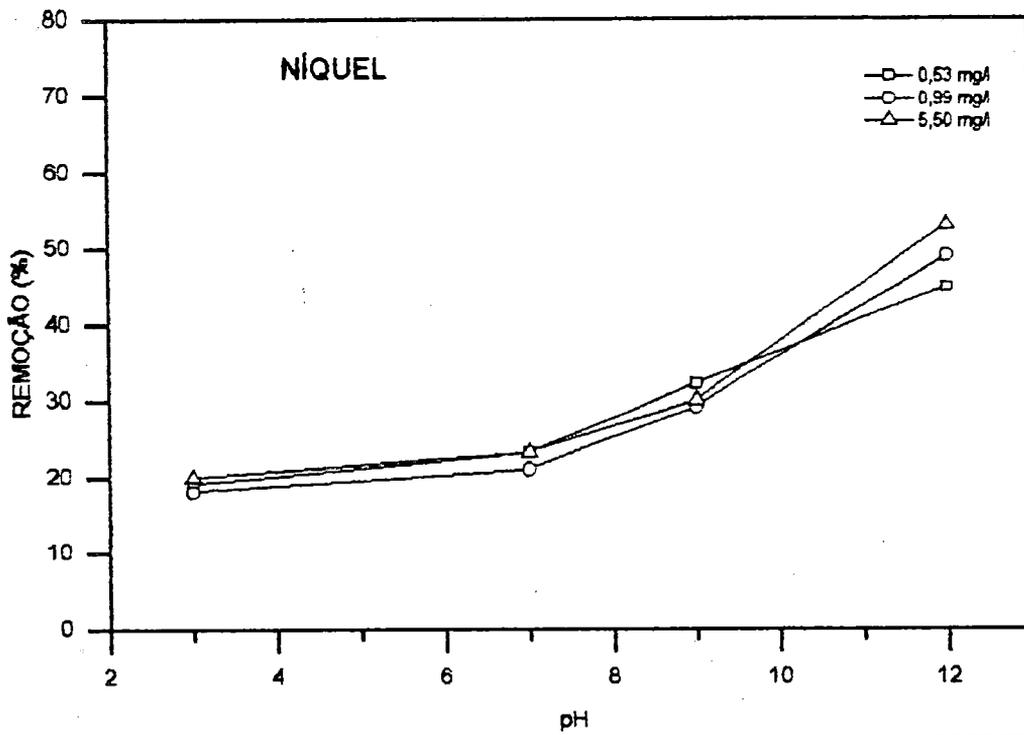


Figura 5.17. Porcentagem de remoção do ion níquel da solução metálica em função do pH.

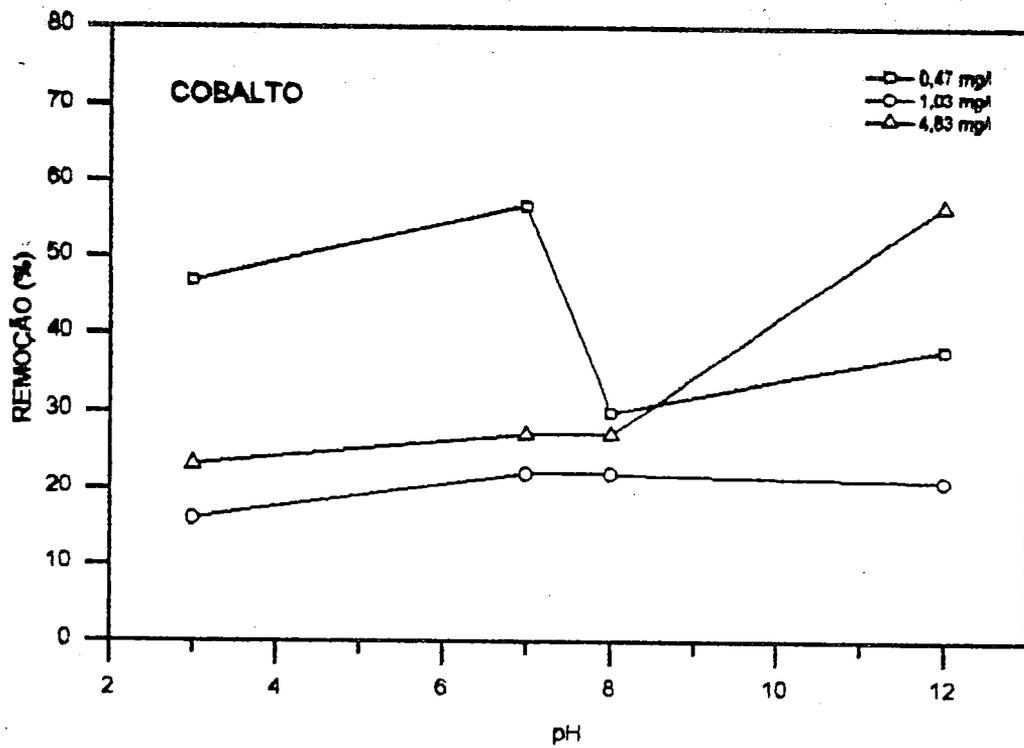


Figura 5.18. Porcentagem de remoção do ion cobalto da solução metálica em função do pH.

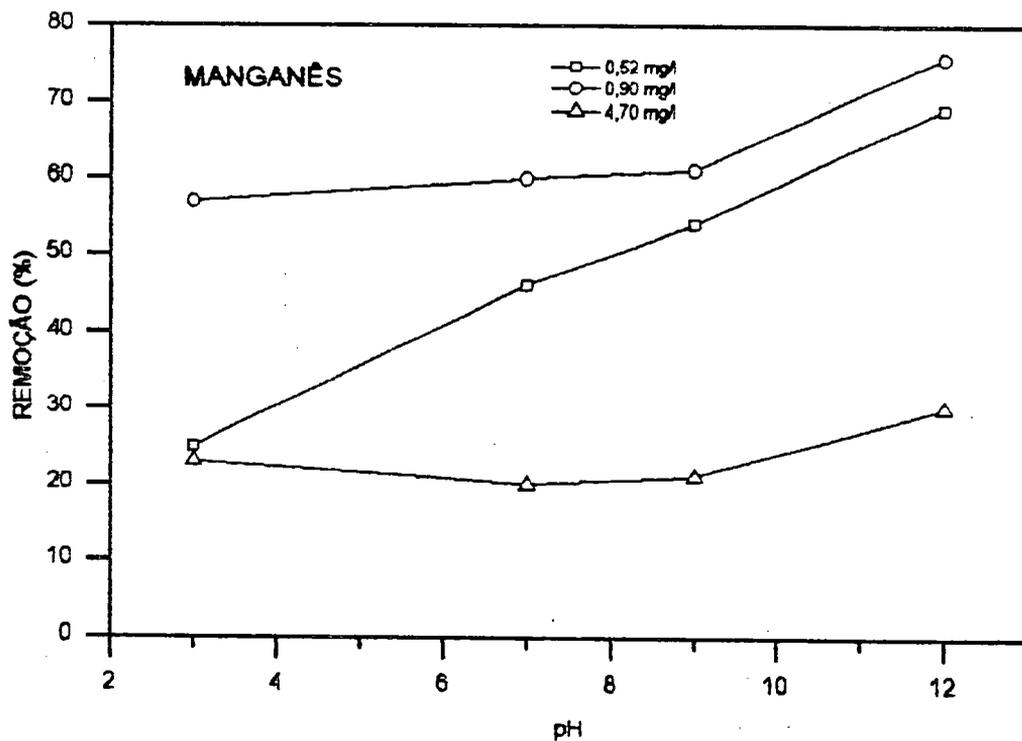


Figura 5.19. Porcentagem de remoção do ion manganês da solução metálica em função do pH.

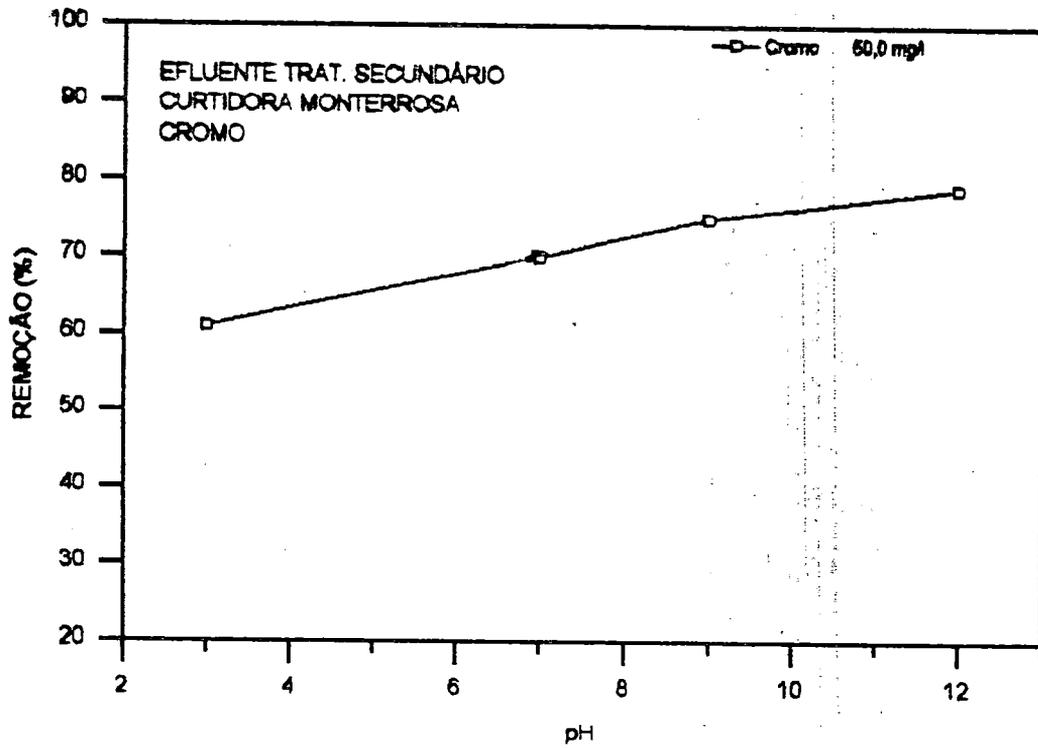


Figura 5.20. Porcentagem de remoção do íon cromo do efluente da Curtidora Monterrosa em função do pH.

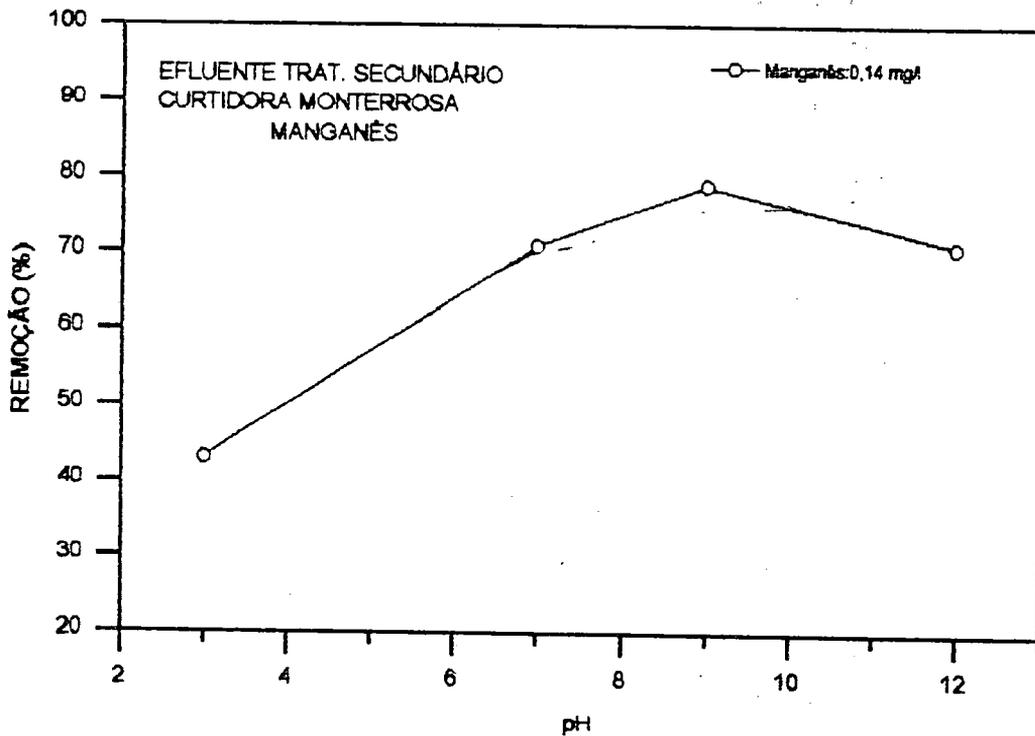


Figura 5.21. Porcentagem de remoção do íon manganês do efluente da Curtidora Monterrosa em função do pH.

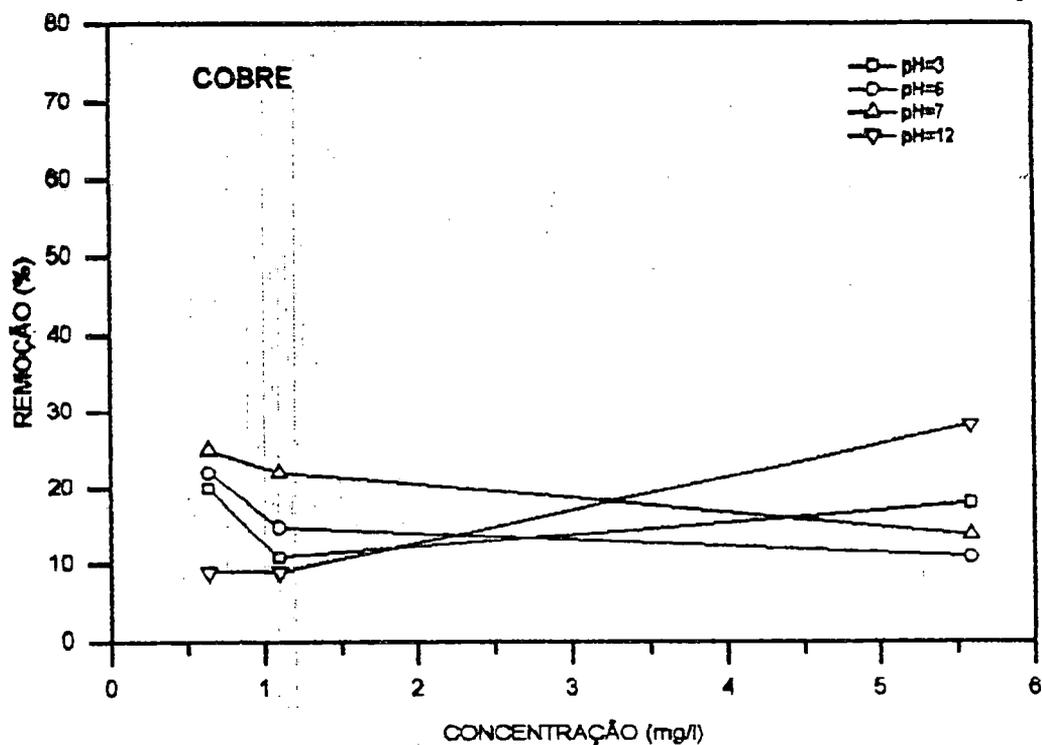


Figura 5.22. Porcentagem de remoção do íon cobre da solução metálica em função da concentração de íons adicionada.

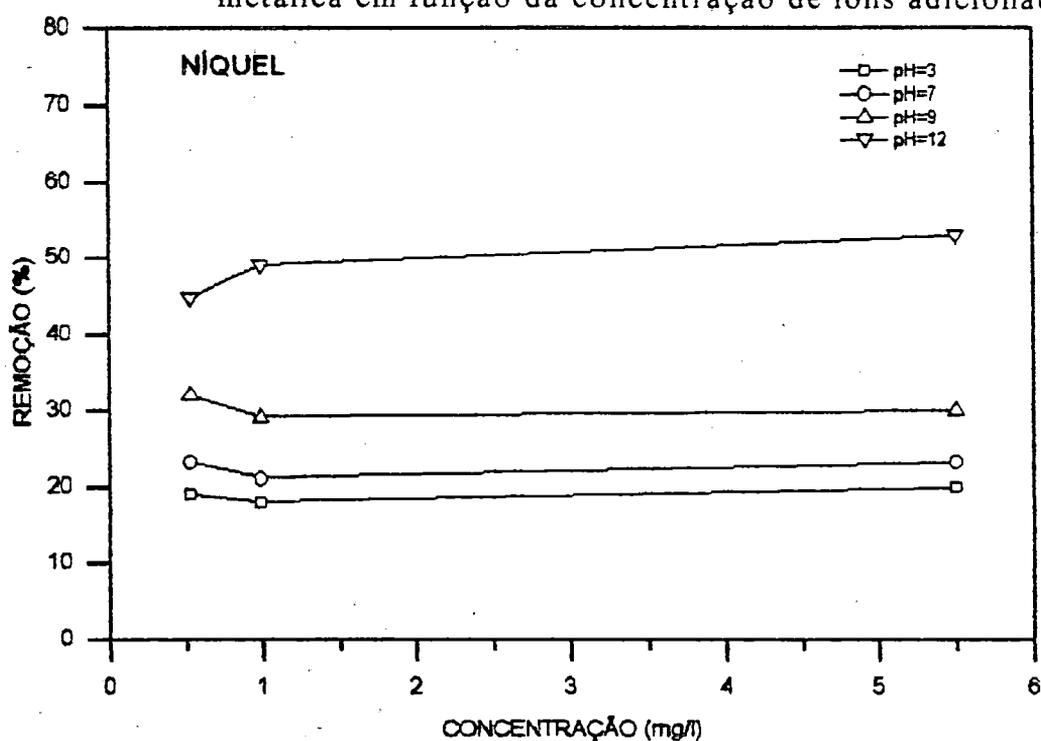


Figura 5.23. Porcentagem de remoção do íon níquel da solução metálica em função da concentração de íons adicionada.

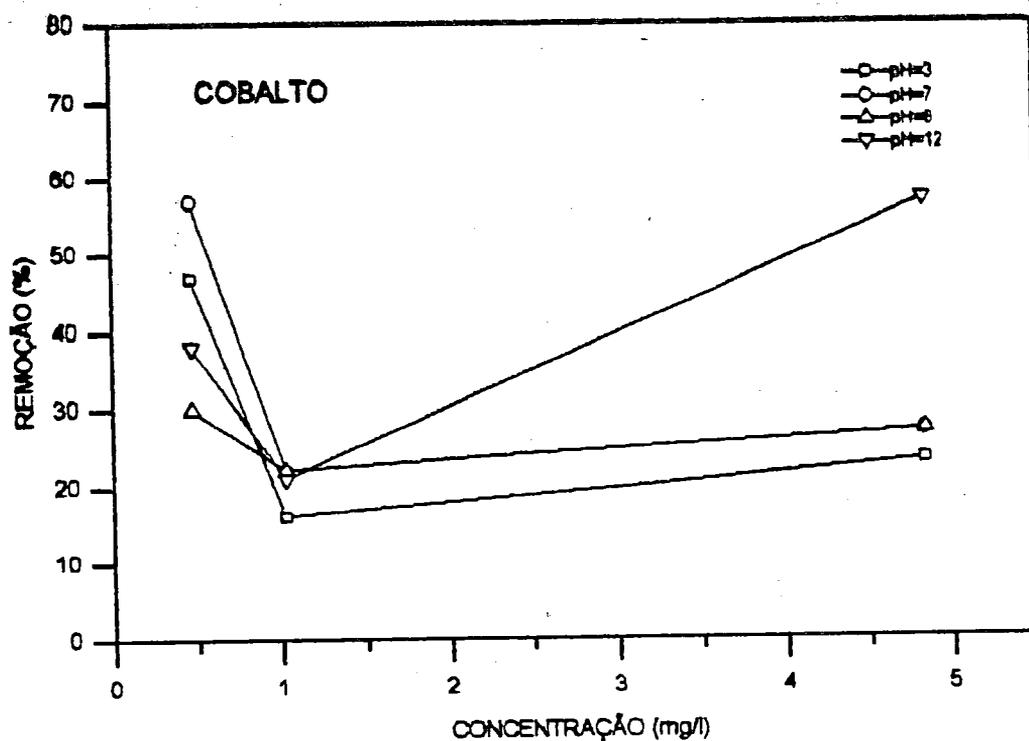


Figura 5.24. Porcentagem de remoção do íon cobalto da solução metálica em função da concentração de íons adicionada.

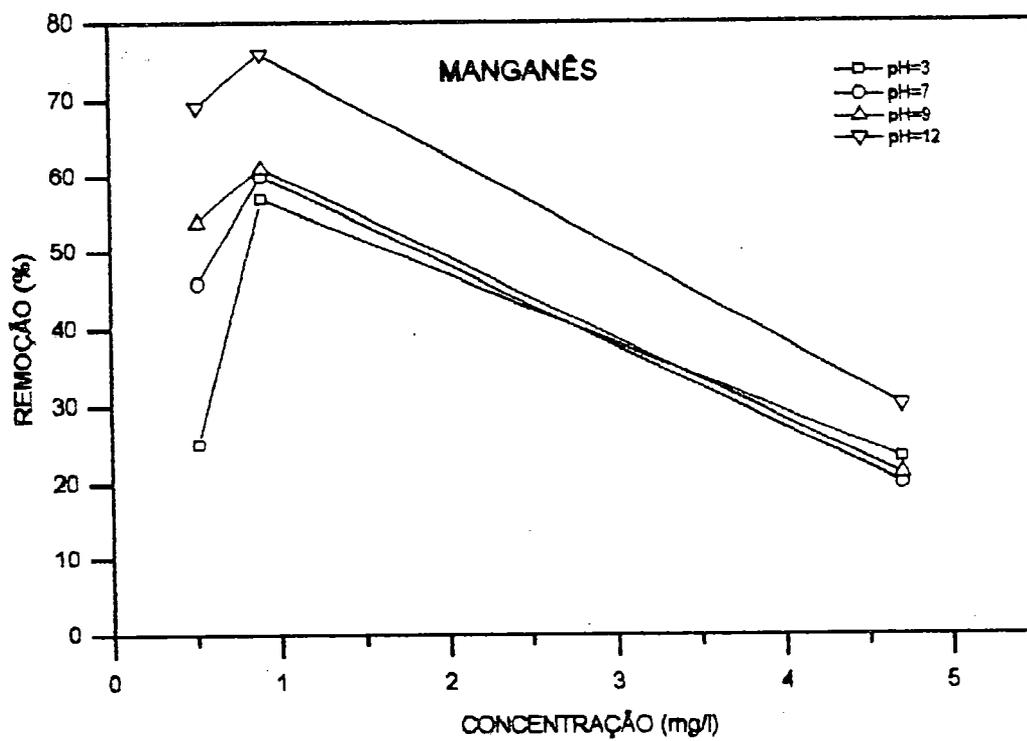


Figura 5.25. Porcentagem de remoção do íon manganês da solução metálica em função da concentração de íons adicionada.

Os gráficos apresentados a seguir mostram a comparação da porcentagem de remoção obtida para cada metal em função do pH do ensaio.

As Figuras 5.26 a 5.28 apresentam as comparações das porcentagens de remoção obtidas para cada metal no pH de 3, 7 e 12 nos três valores de concentração estudadas.

A Figura 5.29 apresenta a comparação da porcentagem de remoção obtida para cada metal no pH teórico de início de precipitação para cada metal, nos três valores de concentração estudadas.

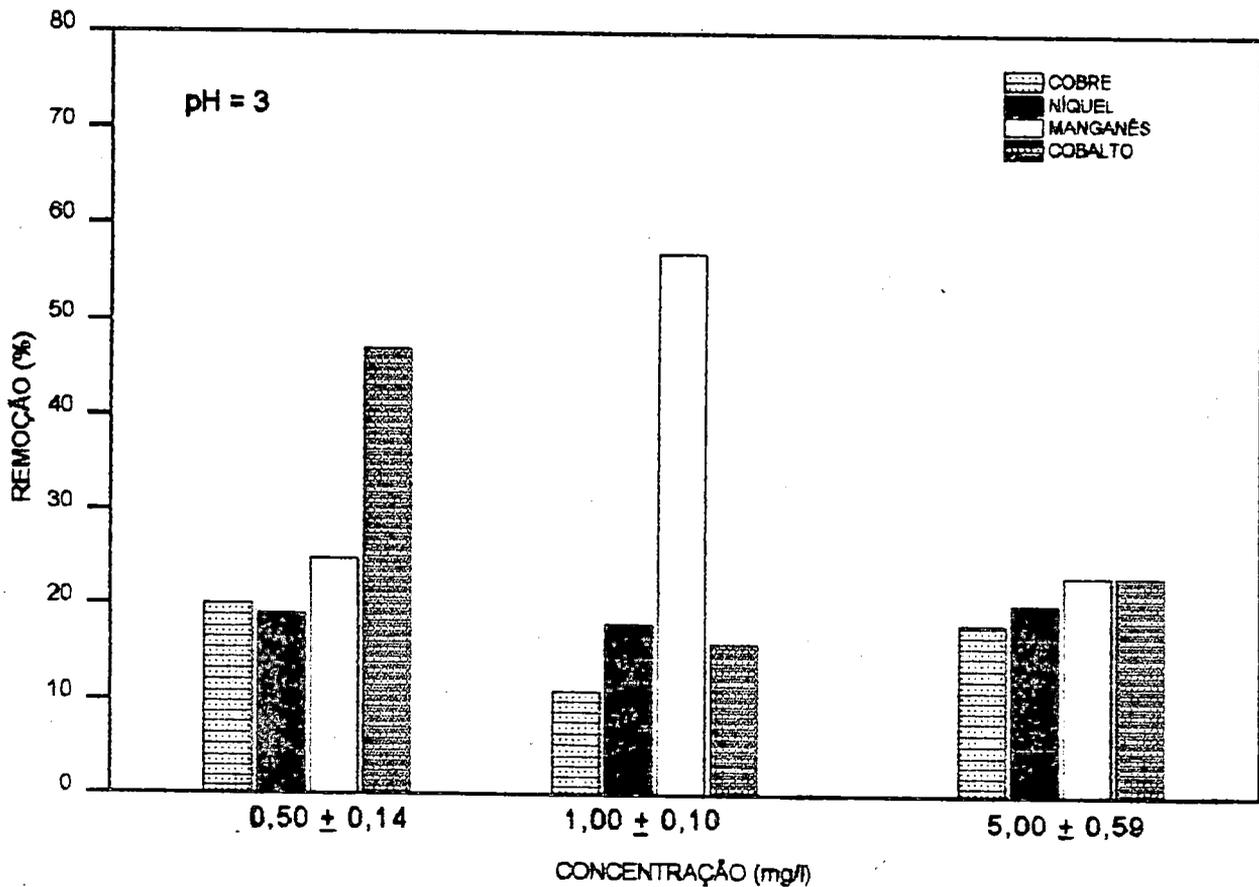


Figura 5.26. Comparação entre as porcentagens de remoção dos íons cobre, níquel, manganês e cobalto no pH de 3 em função da concentração de íons adicionada.

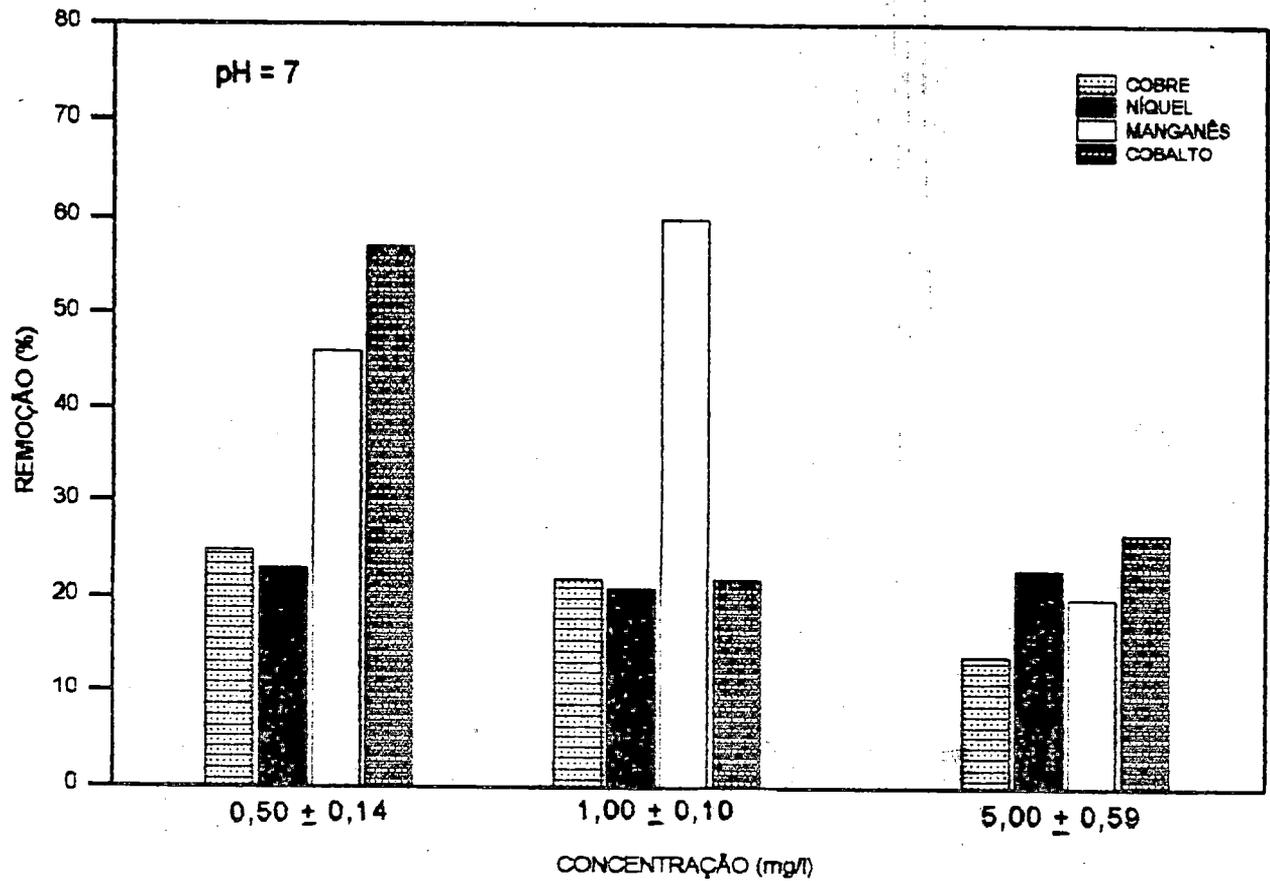


Figura 5.27. Comparação entre as porcentagens de remoção dos íons cobre, níquel, manganês e cobalto no pH de 7 em função da concentração de íons adicionada.

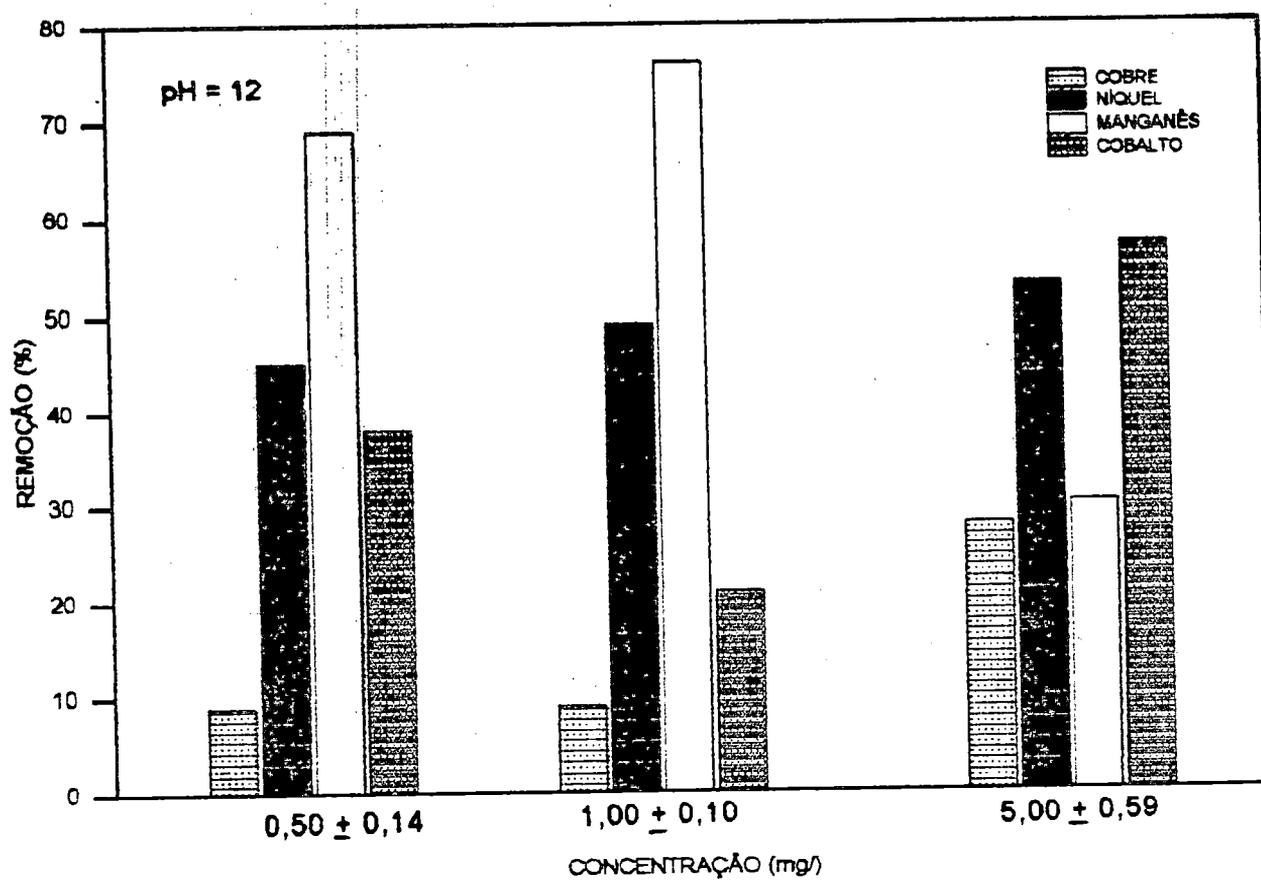


Figura 5.28. Comparação entre as porcentagens de remoção dos íons cobre, níquel, manganês e cobalto no pH de 12 em função da concentração de íons adicionada.

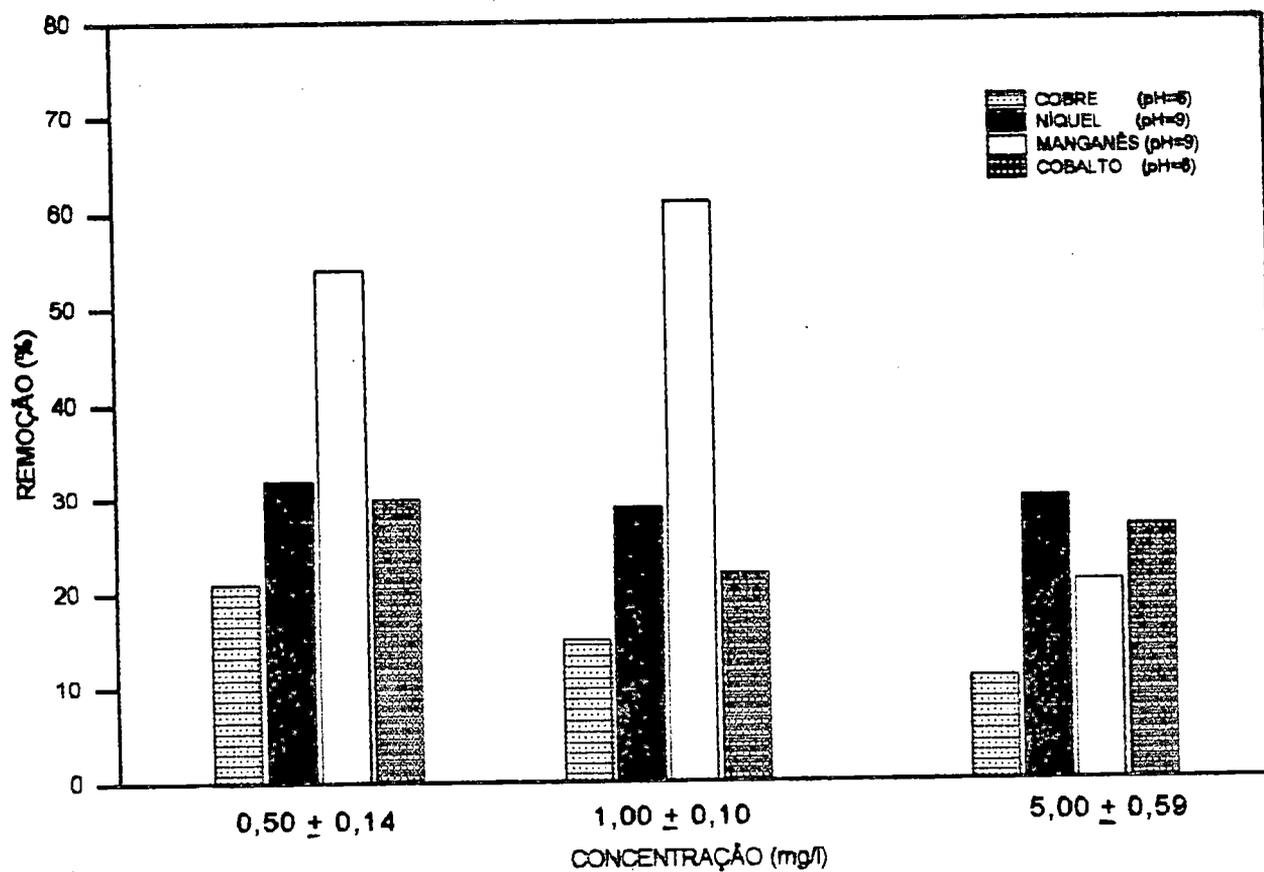


Figura 5.29. Comparação entre as porcentagens de remoção dos íons cobre, níquel, manganês e cobalto no pH teórico de início de precipitação em função da concentração de íons adicionada.

6. Discussão dos Resultados

Este capítulo é dividido em três partes: a primeira trata da justificativa de alguns itens da metodologia, a segunda consiste em analisar a técnica de extração do material extracelular utilizada, verificando a sua reprodutibilidade e a terceira discute os resultados obtidos nos ensaios de Remoção de Metais realizados.

6.1. Da Metodologia Empregada

6.1.1. Extração e Recuperação dos Polímeros Extracelulares

A lavagem do polímero extracelular obtido na etapa de precipitação foi modificada em relação ao método descrito por JUDICE (1991), por ter sido verificada a presença de resíduos de NaOH no polímero extracelular obtido. Assim, passaram a ser feitas no mínimo quatro lavagens com

solução alcoólica a 75% no material extraído, de forma que o sobrenadante se apresentasse visualmente limpo.

6.1.2. Ensaio de Remoção de Metais com equipamento de Jar-Test

A velocidade de agitação adotada (65 rotações por minuto) no aparelho de Jar-Test foi a que garantiu uma mistura homogênea do sistema, de forma que os flocos formados não precipitassem.

O tempo de agitação de 1h e 30 min. foi adotado por ter sido verificada, nos testes preliminares, uma alta taxa de desorção após este período. Os menores intervalos de coleta adotados nos primeiros 10 minutos de agitação, se devem ao fato de ter sido verificado em testes preliminares que a adsorção era mais significativa neste intervalo de tempo, sendo portanto necessário um maior número de informações neste período para uma melhor compreensão do comportamento do ensaio.

6.2. Da Técnica de Extração

O material extraído apresentou em sua constituição, polissacarídeos e proteínas, de acordo com os trabalhos de vários autores.

Tomando-se os valores encontrados para carboidratos, proteínas, DQO e sólidos totais dos materiais extraídos e utilizando-se a DQO como parâmetro de controle, encontram-se as relações que podem ser comparadas com os valores obtidos nas duas diferentes caracterizações realizadas e ainda com os valores obtidos em pesquisa anterior realizada por JUDICE (1991), valores esses apresentados no Quadro 6.1.

Outras duas relações interessantes que podem ser estabelecidas são as relações entre os valores médios da DQO do material extraído e os sólidos totais das amostras brutas de lodo e ainda entre a DQO do material extraído e os sólidos suspensos voláteis das amostras brutas de lodo, cujos valores são dados no Quadro 6.2.

Quadro 6.1. Relações entre carboidratos, proteínas, sólidos totais e demanda química de oxigênio do material extraído.

MÉTODO DE EXTRAÇÃO ALCALINA			
	Extração I	Extração II	Judice(1991)
Carboidratos/DQO	32%	23%	42%
Proteínas/DQO	25%	16%	42%
Sólidos Totais/DQO	139%	103%	135%

Quadro 6.2. Relações entre a DQO do material extraído e os sólidos totais das amostras brutas de lodo e entre a DQO do material extraído e os sólidos suspensos voláteis das amostras brutas de lodo.

MÉTODO DE EXTRAÇÃO ALCALINA		
	Média(2 extrações)	Judice(1991)
DQO/Sólidos Totais	8%	9%
DQO/Sólidos Suspensos Voláteis	11%	12,4%

Pode-se perceber que embora as relações de carboidratos/DQO e proteínas/DQO dados no Quadro 6.1 não apresentam evidências de boa reprodutibilidade de resultados e os obtidos das relações entre a DQO do material extraído e sólidos totais das amostras brutas e entre a DQO do material extraído e os sólidos suspensos voláteis das amostras brutas, dados no Quadro 6.2, apresentaram valores bem próximos.

Observou-se diferenças entre os valores das relações de carboidratos/DQO e proteínas/DQO obtidos por JUDICE(1991) e os obtidos neste trabalho. Isto pode ter ocorrido devido ao lodo utilizado. Apesar de terem a mesma origem, o lodo foi usado na pesquisa anterior como inóculo em reatores tipo "batch", recebendo portanto diferentes substratos e tendo um processo com condições de operação e controle, obtendo-se talvez desta forma polímeros com constituições diferentes do polímero do lodo que o originou ; já que pesquisa foi utilizado lodo "in natura".

Outro aspecto que deve ser considerado, é que não há, segundo JUDICE (1991), um método de extração de material extracelular que seja preciso, e por se desconhecer o grau de ruptura celular que os métodos existentes causam, estes não podem ser considerados como quantitativos e exatos.

Outro dado importante obtido, considerando que todo material extraído seja polímero extracelular, é que em média cerca de 9,1% dos sólidos suspensos e 8,9% dos sólidos totais do lodo de origem são constituídos de polímeros extracelulares. Resultado muito próximo a este foi obtido por JUDICE (1991) que afirmou que cerca de 10% da concentração de sólidos suspensos voláteis do lodo estudado era constituído de polímero extracelular. CLARKE e FORSTER (1982) obtiveram através da técnica de extração por aquecimento um material que atingiu a média de 4,6% de sólidos totais do lodo ativado e BROWN e LESTER (1982b) observaram que a concentração de polímeros extracelulares extraídos de lodos ativados por aquecimento representava 4,7% dos sólidos suspensos. Percebe-se , desta forma que a quantidade de polímero extraído depende do método de extração empregado e das características do lodo utilizado.

6.3. Discussão dos Resultados Obtidos de Remoção de Metais

Os resultados obtidos nos ensaios de remoção de metais são discutidos separadamente para cada metal analisado, sendo em seguida comparados entre si, os resultados encontrados para cada metal.

Um aspecto a ser considerado é uma pequena variação apresentada nas concentrações iniciais dos metais, embora tenham-se obtidos valores de concentração próximos a 0,5 ; 1,0 e 5,0 mg/l. Tais concentrações foram preparadas gravimetricamente e seus valores verificados através de medidas do espectrofotômetro de absorção atômica. Essas medidas assim obtidas apresentaram as seguintes variações: $0,50 \pm 0,14$ mg(metal)/l, $1,00 \pm 0,10$ mg(metal)/l e $5,00 \pm 0,59$ mg(metal)/l.

O material extraído , de maneira geral, mostrou ter afinidade de ligação com os íons metálicos adicionados nas soluções preparadas e ainda com os íons presentes em misturas "brutas" do efluente industrial proveniente da Curtidora Monterrosa, removendo-os, embora em proporções diferentes para cada metal.

Foi verificada nos ensaios de Jar-Test, uma remoção mais significativa nos dez minutos iniciais de realização do ensaio. Este resultado já era esperado com base nas afirmações de LESTER (1987) que descreveu a remoção de metais em lodos ativados como um processo que ocorre em dois estágios , sendo que o primeiro é uma fase de remoção rápida , que ocorre entre 3 a 10 minutos em que uma grande quantidade de íons metálicos são adsorvidos pelos flocos. Acabou se confirmando o mesmo comportamento nos ensaios realizados utilizando-se de polímeros extracelulares extraídos de culturas mistas de bactérias de lodos ativados, já que esta capacidade de remoção de íons metálicos verificada em processos de lodos ativados , segundo os autores pesquisados, tem sido atribuída aos polímeros extracelulares.

Durante a realização dos ensaios de Jar-Test foi verificado o fenômeno de desorção de íons metálicos. Este fenômeno foi também verificado por PRADHAN e LEVINE (1992a) que afirmam que os biopolímeros mostram tendências específicas em suas taxas de adsorção e

desorção e a manutenção destes em contato com a solução metálica além do tempo ótimo pode colocar em risco o processo. Portanto, pode-se concluir que a determinação do tempo ótimo de contato dos polímeros extracelulares com a solução metálica é essencial para a garantia da manutenção da eficiência de remoção.

De maneira geral, percebe-se que a eficiência de remoção foi maior nos valores de pH elevados. Talvez isto possa ser explicado pelas características dos polissacarídeos encontrados nos lodos ativados que conforme McCKINNEY(1952) são anfóteros. Segundo MILAS (1991), poli-anfóteros correspondem a macromoléculas que possuem grupos ácidos e básicos, sendo carregados positivamente à pH baixos e negativamente carregados à pH elevados. Desta forma, acredita-se que esta maior capacidade de remoção em valores de pH elevados, possa ser devido a estas macromoléculas estarem carregadas negativamente, tendo portanto maior afinidade de ligação com os cátions presentes. Os metais podem ainda ter sido precipitado quando elevou-se o pH e terem sido posteriormente incorporados com a matriz polimérica, ocorrendo possivelmente um efeito conjugado de precipitação e adsorção.

6.3.1. Remoção de Cobre

Observando-se as Figuras 5.1 e 5.2, verifica-se que a remoção do íon cobre da solução nas concentrações iniciais de respectivamente 0,64 e 1,10 mgCu/l respectivamente, apresentou no final do período de agitação o mesmo tipo de comportamento em relação aos valores de pH estudados, isto é, o menor valor de remoção foi observado para pH 12 e o maior para pH 7, em ambos os casos. Para a maior concentração estudada (5,59 mgCu/l), encontrou-se uma ordem de seqüência de remoção diferente no final do período de agitação em relação aos valores de pH estudados, sendo que o maior valor de remoção encontrado foi para o teste realizado a pH 12, seguido dos testes realizados nos valores de pH de 3; 7 e 6, como pode ser visto na Figura 5.3. O comportamento da remoção em função do pH pode ser melhor visualizado no gráfico da Figura 5.16, que mostram os maiores valores de

remoção obtidos em cada teste em função do pH, nas três concentrações estudadas.

A Figura 5.22 permite a visualização do comportamento da remoção do íon cobre em função da concentração. Foi verificada que a remoção diminuía com o acréscimo da concentração do íon metálico na solução nos ensaios realizados no pH de 7 e 9. Resultado inverso a este ocorreu para o pH de 12.

Os melhores resultados de remoção encontrados para cada concentração analisada foram de 25% para a concentração de 0,64 mgCu/l (pH=7), 22% para a concentração de 1,10 mgCu/l (pH=7) e de 28% para a concentração de 5,59 mgCu/l no pH de 12, conforme Quadro 5.18.

Um resultado interessante encontrado nos 12 ensaios realizados para este íon foi que apenas um ensaio (na concentração inicial de 1,10 mgCu/l no pH de 3) foi verificada tendência de desorção, embora em valor muito baixo, de 0,01 mgCu/l.

Os resultados obtidos nos ensaios realizados se ajustaram bem aos modelos exponencial cúbica e alométrica curvilínea, apresentando coeficientes de correlação superiores a 0,97 em todos os ensaios.

6.3.2. Remoção de Níquel

O íon níquel apesar de apresentar altos valores de desorção no decorrer do ensaio (chegando a um valor extremo de 0,63 mgNi/l), mostrou um comportamento similar de remoção para todas as concentrações estudadas em função do pH, como pode ser visto nas Figuras 5.4 a 5.6. Observando-se a Figura 5.5 pode-se verificar a mesma tendência de desorção apresentada aos 60 minutos de agitação para todos os valores de pH estudados, para concentração inicial de 0,99 mgNi/l.

Como pode ser visto na Figura 5.17 a eficiência de remoção do íon níquel aumentou com o aumento do pH nas 3 concentrações estudadas.

A influência da concentração do íon níquel na sua eficiência de remoção não mostrou ser muito importante, principalmente nos testes realizados nos valores de pH de 3, 7 e 9, que apresentaram uma

pequena variação da porcentagem de remoção com o aumento da concentração (cerca de 2 a 3%), como pode ser visto na Figura 5.3. No teste realizado a pH 12, a influência da variação da concentração mostrou ser um pouco mais significativa, tendo um aumento de 4% de remoção quando a concentração aumentou para 0,99 mgNi/l, e de 7% para a concentração de 5,50 mgNi/l.

Os melhores resultados de remoção encontrados para cada concentração estudada foram de 45%; 49% e 53% para as respectivas concentrações de metal na solução: 0,53 ; 0,99 e 5,50 mgNi/l. Todos estes valores de remoção foram obtidos a pH 12.

Os modelos que melhor se ajustaram as séries de dados obtidas para cada ensaio foram cúbica e exponencial cúbica e apenas uma série se ajustou ao modelo alométrica curvilínea.

6.3.3. Remoção de Cobalto

O íon cobalto mostrou um comportamento bastante heterogêneo nas séries de ensaios realizadas e também apresentou altos valores de desorção principalmente nas duas menores concentrações estudadas.

Na concentração de 0,47 mgCo/l, o maior valor de remoção obtido foi de 57% no pH de 7. Nos ensaios realizados com concentração inicial de 1,03 mgCo/l foi verificado que a partir do tempo de contato de 10 minutos todos os ensaios tiveram o mesmo comportamento, apresentando alta desorção, como pode ser visto na Figura 5.8. O melhor resultado de remoção obtido nesta concentração foi o de 22%, nos valores de pH de 7 e 8. Na concentração de 4,83 mgCo/l a remoção mais eficiente do metal se deu no valor de pH de 12 e foi de 57%.

O íon cobalto teve na sua remoção em função da concentração um comportamento similar em todos os valores de pH estudados, como pode ser visto na Figura 5.24, apresentando altos valores de remoção na menor concentração estudada (0,47 mgCo/l) e tendo sua remoção diminuída na concentração de 1,03 mgCo/l. A porcentagem de remoção sofreu um pequeno acréscimo na concentração de 4,83 mgCo/l para os

valores de pH de 3, 7 e 8, sendo que no pH de 12 este acréscimo foi mais significativo, chegando ao valor máximo de remoção obtido para esta série de ensaios.

O íon cobalto teve um comportamento bastante heterogêneo de remoção quando analisados esses valores em função do pH estudado, como pode ser visto na Figura 5.18. Para a concentração de 4,83 mgCo/l a porcentagem de remoção aumentou com o aumento do pH. Nas concentrações de 0,47 e 1,03 mgCo/l a eficiência de remoção aumentou com o aumento do pH de 3 para o pH de 7, sendo que a partir daí teve um comportamento diferenciado: para a concentração de 0,47 mgCo/l a eficiência de remoção caiu bruscamente no pH de 8 e aumentou a pH 12 e para a concentração de 1,03 mgCo/l manteve-se constante até o pH 8 e teve uma pequena queda a pH 12.

6.3.4. Remoção de Manganês

O íon manganês manteve o mesmo comportamento para as concentrações iniciais de 0,52 e 0,90 mgMn/l seguindo a mesma ordem de eficiência em função do pH, obtendo-se os melhores resultados de remoção no pH de 12 seguido dos valores de pH de 9, 7 e 3, como pode ser visto nas Figuras 5.10 e 5.11. Nas concentrações citadas houve poucos e baixos valores de desorção.

Em todas as concentrações estudadas os melhores resultados de remoção obtidos no pH de 12, sendo encontrados os valores de 69%; 76% e 30% para as concentrações iniciais de 0,52; 0,90 e 4,70 mgMn/l respectivamente.

Como pode ser visto na Figura 5.19, a eficiência de remoção aumentou com o aumento do pH, salvo a série de testes realizados para concentração de 4,70 mgMn/l, que apresentou uma queda de remoção nos valores de pH de 7 e 9 (3% e 2% respectivamente), em relação ao pH de 3. Já para o pH de 12 houve novamente um aumento da eficiência de remoção.

A influência da concentração na eficiência de remoção mostrou a mesma tendência nos 4 valores de pH estudados, isto é, mostrou

um acréscimo da eficiência de remoção quando se elevou a concentração de 0,52 para 0,90 mgMn/l e teve um brusco decaimento de remoção na concentração de 4,7 mgMn/l, como pode ser visto na Figura 5.25.

6.3.5. Remoção de Ferro

Por ter sido verificado, na realização dos testes preliminares, que a taxa de desorção de ferro era superior à taxa de adsorção, partiu-se da hipótese que o material extracelular poderia ter ferro em sua estrutura, o que foi confirmado com a análise do polímero extracelular recuperado sem adição de metal, passando pelo processo de agitação à que foram submetidas as demais amostras de polímeros, sendo determinada uma concentração de 1,30 mgFe/l nesta amostra testada.

A realização do ensaio no pH de 2, que é um valor de pH menor que o valor no qual se dá o início de precipitação, foi escolhida para que não se verificasse a solubilização do íon ferro presente no polímero.

Como pode ser visto na Figura 5.13, no decorrer do ensaio houve adsorção do íon metálico pelo material extracelular até os 9 minutos iniciais, havendo após este período a desorção deste íon até os 45 minutos de agitação, e após este período o íon continuou sendo adsorvido até o final da realização do teste, onde se deu o valor máximo de remoção que foi de 6%.

A liberação do íon ferro no decorrer dos ensaios preliminares de Jar-Test serviu para se alertar da necessidade de verificação da possibilidade da presença de metais nas amostras de polímeros extracelulares antes de seu uso, afim de não se adicionar metais em concentrações indesejadas às soluções (efluentes) a serem tratados.

6.3.6. Remoção de Cromo e Manganês Presentes em Conjunto no Efluente Industrial

O ensaio de Jar-Test realizado para o efluente secundário da Curtidora Monterrosa mostrou que os polímeros extracelulares removidos de culturas mistas de bactérias de lodos ativados, podem adsorver misturas "brutas" de íons metálicos presentes em efluentes industriais.

Os íons metálicos presentes no efluente secundário da Curtidora Monterrosa foram: zinco (0,04 mg/l) , ferro (0,60 mg/l), Manganês (0,14 mg/l) cobre (0,04 mg/l) e cromo (50,00 mg/l). Foram analisados apenas os dados de remoção do metal cromo e manganês, por serem estes os de maiores concentrações no efluente. Apesar do íon ferro apresentar uma concentração maior que a do íon manganês este não foi analisado pelo que já foi descrito no item 6.3.5.

A remoção do íon cromo se mostrou mais eficiente quando o teste foi realizado no pH de 12, como pode ser visto na Figura 5.14.

Ao analisar a Figura 5.14 pode-se verificar que a remoção do íon manganês se mostrou mais eficiente no pH de 9, embora que nos 9 minutos iniciais a maior eficiência de remoção se deu no pH de 12.

O íon manganês apresentou desorção apenas no ensaio realizado no pH de 3 e o íon cromo apresentou desorção em todos os valores de pH.

O maior valor de remoção do íon cromo foi obtido no ensaio realizado no pH de 12 e foi de 79% e o íon manganês também apresentou 79% como valor máximo de remoção , embora a pH de 9.

6.8.7. Comparação dos Resultados Obtidos para cada Metal nos Ensaios de Remoção.

O comportamento da remoção para cada metal variou em função do pH de realização do ensaio e também da concentração dos íons na solução, como pode ser visto nas Figuras 5.26 a 5.29.

Um resultado que se repetiu em todos os ensaios realizados na concentração de $1,00 + 0,10$ mgMetal/l foi a maior eficiência de remoção do íon manganês para todos os valores de pH estudados. Este íon também apresentou bons resultados (comparativamente) de remoção na concentração de $0,50 + 0,14$ mgMetal/l. Verifica-se desta forma, que para concentrações baixas, o íon manganês foi o que apresentou um comportamento de maior afinidade com o polímero extracelular quando presente na concentração de 1 g/l.

O íon cobre, de forma geral, foi o que apresentou menor afinidade de ligação com o polímero extracelular nas condições pré-estabelecidas.

O íon níquel foi o único que apresentou o mesmo comportamento de remoção para todos os valores de pH estudados independentemente da sua concentração na solução metálica. Este íon teve a sua concentração aumentada significativamente com o aumento do pH da solução.

O Quadro 6.3 apresenta a ordem decrescente do melhor resultado de remoção obtido em cada ensaio realizado. Na análise deste quadro resumo obtido, pode-se verificar que a remoção de íons metálicos via componentes extracelulares extraídos de cultura de lodos ativados de indústria de laticínios não segue um comportamento padronizado. Houve desvios acentuados do comportamento da remoção dos metais em função do tipo de íon adicionado, concentração e valor do pH utilizado.

Quadro 6.3. Ordem Decrescente de Remoção de Metais

Conc.de Metal mg/l)	pH=3	pH=7	pH Teórico de Início de Precipitação pH=6 - Cobre pH=8 - Cobalto pH=9 - Níquel e Manganês	pH=12
0,50 + 0,14	Co(47%)>Mn(2,5%)>Cu(20%)>Ni(19%)	Co(57%)>Mn(46%)>Cu(25%)>Ni(23%)	Mn(54%)>Ni(32%)>Co(30%)>Cu(21%)	Mn(69%)>Ni(45%)>Co(38%)>Cu(9%)
1,00 + 0,10	Mn(57%)>Ni(18%)>Co(16%)>Cu(11%)	Mn(60%)>Co,Cu(22%)>Ni(21%)	Mn(61%)>Ni(29%)>Co(22%)>Cu(15%)	Mn(76%)>Ni(49%)>Co(21%)>Cu(9%)
5,00 + 0,59	Co,Mn(23%)>Ni(20%)>Cu(18%)	Co(27%)>Ni(23%)>Mn(20%)>Cu(14%)	Ni(30%)>Co(27%)>Mn(21%)>Cu(11%)	Co(57%)>Ni(53%)>Mn(30%)>Cu(28%)

7. Conclusões

Com base no trabalho experimental realizado, pode-se concluir que:

- O material extraído pelo método de extração alcalina, apresentou em sua constituição, polissacarídeos e proteínas, de acordo com os trabalhos de vários autores pesquisados.

- Para o lodo testado, cerca de 9% da concentração de sólidos suspensos voláteis é constituída pelo material extraído, considerado aqui como polímero extracelular.

- O polímero extracelular, de maneira geral, mostrou ter afinidades de ligação com os íons metálicos adicionados nas soluções preparadas em laboratório, removendo-os, embora que em proporções diferentes para cada metal, variando a eficiência de remoção em função do pH e da concentração utilizada.

•Foi verificada a capacidade de ligação dos polímeros extracelulares com íons presentes em amostras "brutas" (proveniente do efluente da Curtidora Monterrosa), sendo obtido altos valores de remoção de 79% e 76% respectivamente para os íons cromo e manganês para pH 12 e de 76% e 79% respectivamente para os íons cromo e manganês para pH 9.

•A remoção, de forma geral, foi mais significativa no início do Jar-Test, dentro de 15 minutos de contato ou menos.

•Observou-se fenômeno de desorção dos íons metálicos, portanto recomenda-se cuidado na determinação do tempo ótimo de contato dos polímeros com a solução metálica, pois um período além deste tempo ótimo pode colocar em risco a manutenção da eficiência de remoção.

•O polímero extracelular apresentou em sua composição o íon ferro que foi liberado na solução. Portanto, deve-se alertar para a necessidade de verificação da presença de metais nas amostras de polímeros extracelulares antes de seu uso, afim de não se adicionar metais em concentrações indesejadas na solução (ou efluentes) a serem tratados.

•A remoção de metais via componentes extracelulares se mostrou mais eficiente em valores de pH elevados para os íons manganês e níquel e para os íons cobre e cobalto nos testes realizados na concentração de $5,00 + 0,59$ mgmetal/l.

•O íon cobre, de forma geral, foi o que apresentou menor afinidade de ligação com o polímero extracelular nas condições pré-estabelecidas apresentando valores de remoção na faixa de 9% a 28%.

•O íon níquel teve a sua remoção aumentada significativamente com o aumento do pH, apresentando como valor máximo de remoção 53% na concentração de 5,50 mg/l no pH 12.

•O íon cobalto apresentou comportamento bastante heterogêneo de remoção em função da concentração e pH utilizados, obtendo-se resultados de remoção na faixa de 16% a 57%.



•Para as duas menores concentrações estudadas, o íon manganês apresentou um comportamento de maior afinidade com o polímero extracelular (de 25% a 76% de remoção) quando comparados com os resultados obtidos na concentração inicial de 4,70 mg/l (23% a 30% de remoção)

•A remoção de íons metálicos via componentes extracelulares extraídos de cultura de lodos ativados de indústria de laticínios não seguiu um comportamento padronizado. Houve desvios acentuados do comportamento de remoção dos metais em função do tipo do íon adicionado, concentração e valor de pH utilizados. Portanto uma análise criteriosa deve ser feita quando se desejar realizar um processo de remoção através de biopolímeros, pois são muitos os mecanismos envolvidos neste processo, que devem ser melhor compreendidos e estudados, tais como: as propriedades relacionadas com a natureza macromolecular e eletrolítica do polímero, os efeitos da densidade de carga da solução e da massa molecular dos contra-íons presentes, os efeitos de conformação da cadeia polimérica e ainda da sua concentração que definirá as interações entre as cadeias macromoleculares, dentre outros. O estudo aprofundado destes mecanismos constitui um desafio por se tratar de estudos de fronteira envolvendo o comportamento físico-químico, orgânico e polimérico e a partir daí poderão surgir soluções mais efetivas para o uso de biopolímeros na recuperação/remoção de íons metálicos de soluções (ou efluentes).

8. Recomendações

Como recomendações para futuros trabalhos de pesquisa, sugere-se:

- Desenvolvimento de metodologia de purificação de material extracelular, que pode estar contaminado por componentes presentes no meio de cultura ou ainda por material intracelular proveniente da ruptura celular.

- Cultivo em laboratório de organismos formadores de polímeros em simulação de lodos ativados, cujos polímeros podem trazer vantagens na remoção de metais uma vez que pode-se ter um elevado controle na operação, fornecendo polímeros livres de contaminantes indesejáveis.

- Desenvolvimento de outras técnicas de extração de material extracelular que cause um mínimo de ruptura celular e forneça um máximo de material recuperado.

- Pesquisar a influência da concentração de polímeros na remoção de metais, traçando-se o diagrama de coagulação.

- Melhorar a eficiência de remoção através de floculações sucessivas.

- Investigar polimeros obtidos de outros lodos.

- Estudar o emprego de biopolimeros como auxiliar de floculação de águas de abastecimento.

- Prosseguimento desta importante linha de pesquisa , a fim de se obter um processo de remoção de metais via componentes extracelulares cuja remoção seja eficiente e rápida e os polimeros sejam produzidos a baixo custo e onde o complexo polímero-metal possa ser separado da solução por um processo fácil, eficiente e rápido.

ANEXO A

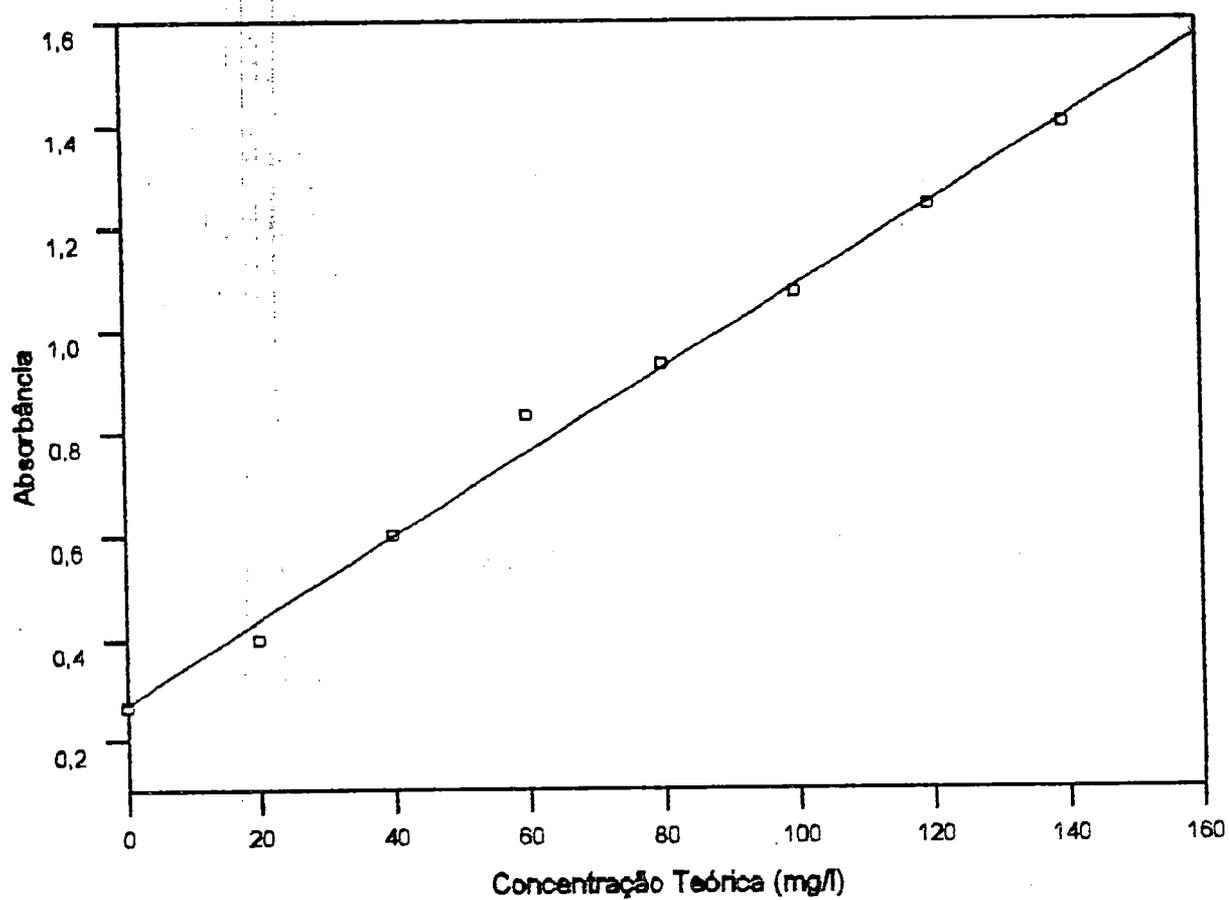


Figura A.1. Curva padrão para carboidratos. Padrão: Glicose

$$\text{Equação da reta: Carboidratos (mg/l)} = \frac{\text{Absorbância}}{0,008126}$$

Coefficiente de correlação: 0,99

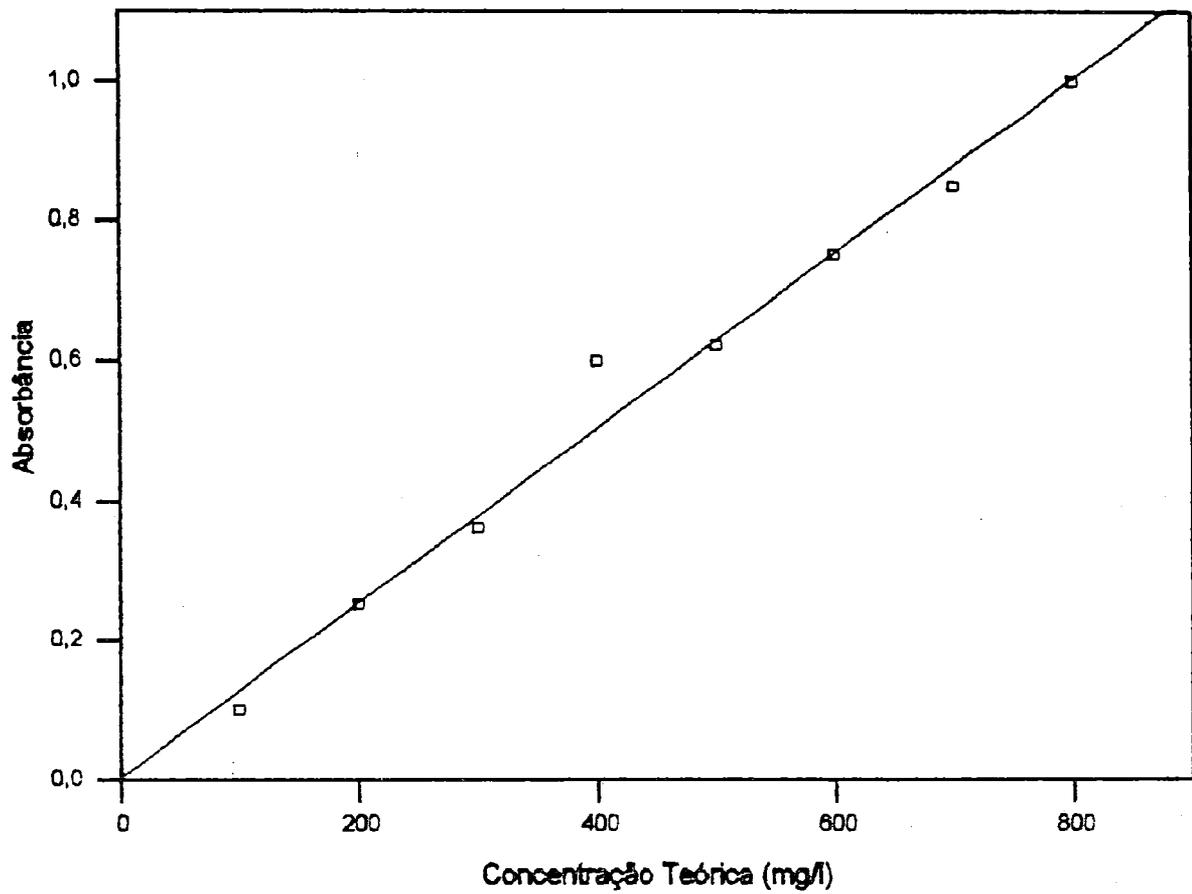


Figura A.2. Curva padrão para proteínas. Padrão: Caseína

$$\text{Equação da reta: Proteínas (mg/l)} = \frac{\text{Absorbância}}{0,001259}$$

Coefficiente de correlação : 0,99

ANEXO B

TABELA A.1. Concentrações remanescentes (mg/l) de cobre presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 0,64 mg/l.

Metal Adicionado: Cobre		Concentração Inicial: 0,64 mg/l			
Tempo de Agitação (min.)	pH				
	3	6	7	12	
	Concentração		Remanescente (mg/l)		
3	0,61	0,63	0,61	0,63	
6	0,58	0,60	0,60	0,63	
9	0,58	0,60	0,58	0,62	
15	0,56	0,58	0,56	0,60	
30	0,53	0,54	0,52	0,59	
45	0,52	0,51	0,50	0,58	
60	0,52	0,51	0,50	0,58	
90	0,51	0,50	0,48	0,58	

TABELA A.2. Concentrações remanescentes (mg/l) de cobre presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 1,10 mg/l.

Metal Adicionado: Cobre		Concentração Inicial: 1,10 mg/l			
Tempo de Agitação (min.)	pH				
	3	6	7	12	
	Concentração		Remanescente (mg/l)		
3	1,09	1,10	1,05	1,10	
6	1,05	1,07	1,00	1,09	
9	1,03	1,02	1,00	1,09	
15	0,99	1,01	1,00	1,08	
30	0,98	0,99	0,93	1,04	
45	0,99	0,97	0,90	1,00	
60	0,99	0,95	0,89	1,00	
90	0,98	0,94	0,86	1,00	

TABELA A.3. Concentrações remanescentes (mg/l) de cobre presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 5,59 mg/l.

Metal Adicionado: Cobre		Concentração Inicial: 5,59 mg/l			
Tempo de Agitação (min.)	pH				
	3	6	7	12	
	Concentração		Remanescente (mg/l)		
3	4,98	5,39	5,17	4,70	
6	4,96	5,21	5,00	4,50	
9	4,93	5,21	4,99	4,40	
15	4,80	5,06	4,98	4,28	
30	4,80	4,98	4,92	4,27	
45	4,73	4,98	4,87	4,20	
60	4,71	4,97	4,84	4,10	
90	4,57	4,96	4,82	4,00	

TABELA A.4. Concentrações remanescentes (mg/l) de níquel presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 0,53 mg/l.

Metal Adicionado: Níquel		Concentração Inicial: 0,53 mg/l			
Tempo de Agitação (min.)	pH				
	3	7	9	12	
	Concentração		Remanescente (mg/l)		
3	0,49	0,44	0,46	0,29	
6	0,49	0,44	0,46	0,32	
9	0,47	0,43	0,46	0,32	
15	0,43	0,41	0,46	0,30	
30	0,45	0,45	0,40	0,30	
45	0,43	0,45	0,36	0,31	
60	0,50	0,45	0,36	0,35	
90	0,50	0,45	0,36	0,35	

TABELA A.5. Concentrações remanescentes (mg/l) de níquel presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 0,99 mg/l.

Metal Adicionado: Níquel		Concentração Inicial: 0,99 mg/l			
Tempo de Agitação (min.)	pH				
	3	7	9	12	
	Concentração		Remanescente (mg/l)		
3	0,94	0,83	0,89	0,54	
6	0,87	0,84	0,84	0,57	
9	0,83	0,84	0,77	0,59	
15	0,89	0,78	0,83	0,61	
30	0,87	0,80	0,81	0,52	
45	0,81	0,80	0,70	0,50	
60	0,88	0,89	0,83	0,73	
90	0,90	0,88	0,88	0,50	

TABELA A.6. Concentrações remanescentes (mg/l) de níquel presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 5,50 mg/l.

Metal Adicionado: Níquel		Concentração Inicial: 5,50 mg/l			
Tempo de Agitação (min.)	pH				
	3	7	9	12	
	Concentração		Remanescente (mg/l)		
3	4,79	4,80	4,78	3,05	
6	4,60	4,60	4,89	3,10	
9	4,60	4,57	4,65	3,16	
15	4,70	4,27	3,87	3,30	
30	4,76	4,25	4,18	2,90	
45	4,72	4,27	3,90	2,90	
60	4,40	4,50	4,00	2,61	
90	4,65	4,34	4,50	2,80	

TABELA A.7. Concentrações remanescentes (mg/l) de manganês presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 0,52 mg/l.

Metal Adicionado: Manganês		Concentração Inicial: 0,52 mg/l			
Tempo de Agitação (min.)	pH				
	3	7	9	12	
	Concentração		Remanescente (mg/l)		
3	0,42	0,32	0,25	0,19	
6	0,42	0,31	0,25	0,18	
9	0,40	0,31	0,25	0,18	
15	0,39	0,30	0,25	0,17	
30	0,39	0,29	0,24	0,17	
45	0,40	0,28	0,24	0,16	
60	0,40	0,28	0,24	0,16	
90	0,41	0,28	0,24	0,16	

TABELA A.8. Concentrações remanescentes (mg/l) de manganês presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 0,90 mg/l.

Metal Adicionado: Manganês		Concentração Inicial: 0,90 mg/l			
Tempo de Agitação (min.)	pH				
	3	7	9	12	
	Concentração		Remanescente (mg/l)		
3	0,42	0,40	0,38	0,28	
6	0,40	0,38	0,38	0,26	
9	0,40	0,37	0,38	0,26	
15	0,39	0,36	0,36	0,25	
30	0,39	0,36	0,36	0,22	
45	0,39	0,36	0,35	0,22	
60	0,39	0,36	0,35	0,22	
90	0,39	0,36	0,35	0,22	

TABELA A.9. Concentrações remanescentes (mg/l) de manganês presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 4,70 mg/l.

Metal Adicionado: Manganês		Concentração Inicial: 4,70 mg/l			
Tempo de Agitação (min.)	pH				
	3	7	9	12	
	Concentração		Remanescente (mg/l)		
3	3,80	3,95	4,10	3,75	
6	3,79	3,95	3,95	3,53	
9	3,79	3,95	3,79	3,51	
15	3,64	3,90	3,86	3,46	
30	3,73	3,92	3,95	3,42	
45	3,71	3,85	3,72	3,40	
60	3,70	3,80	3,69	3,31	
90	3,65	3,78	3,83	3,29	

TABELA A.10 Concentrações remanescentes (mg/l) de cobalto presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 0,47 mg/l.

Metal Adicionado: Cobalto		Concentração Inicial: 0,47 mg/l			
Tempo de Agitação (min.)	pH				
	3	7	8	12	
	Concentração		Remanescente (mg/l)		
3	0,32	0,28	0,33	0,32	
6	0,32	0,28	0,35	0,35	
9	0,25	0,28	0,40	0,32	
15	0,29	0,25	0,42	0,30	
30	0,25	0,20	0,42	0,30	
45	0,25	0,28	0,39	0,30	
60	0,25	0,26	0,41	0,29	
90	0,25	0,28	0,40	0,29	

TABELA A.11 Concentrações remanescentes (mg/l) de cobalto presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 1,03 mg/l.

Metal Adicionado: Cobalto		Concentração Inicial: 1,03 mg/l			
Tempo de Agitação (min.)	pH				
	3	7	8	12	
	Concentração		Remanescente (mg/l)		
3	0,88	0,85	0,90	0,85	
6	0,87	0,80	0,90	0,81	
9	0,89	0,80	0,80	0,81	
15	0,95	0,83	0,90	0,85	
30	0,95	0,83	0,86	0,88	
45	0,97	0,82	0,89	0,88	
60	0,93	0,81	0,89	0,88	
90	0,93	0,80	0,89	0,89	

TABELA A.12 Concentrações remanescentes (mg/l) de cobalto presente na solução durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 4,83 mg/l.

Metal Adicionado: Cobalto		Concentração Inicial: 4,83 mg/l			
Tempo de Agitação (min.)	pH				
	3	7	8	12	
	Concentração		Remanescente (mg/l)		
3	4,13	3,79	4,17	2,54	
6	3,82	3,76	3,61	2,53	
9	3,77	3,81	3,70	2,10	
15	3,75	3,54	3,66	2,28	
30	3,75	3,70	3,58	2,46	
45	3,73	3,61	3,63	2,36	
60	3,75	3,57	3,59	2,40	
90	3,76	3,62	3,51	2,43	

TABELA A.13 Concentrações remanescentes (mg/l) de ferro presente na solução durante a realização do ensaio de Jar-Test na concentração inicial de 7,00 mg/l.

Metal Adicionado: Ferro		Concentração Inicial: 7,00 mg/l	
Tempo de Agitação (min.)	pH		
	2	Concentração Remanescente (mg/l)	
3	7,00		
6	6,78		
9	6,66		
15	6,71		
30	6,76		
45	6,85		
60	6,65		
90	6,61		

TABELA 14. Concentrações remanescentes (mg/l) de cromo presente no efluente da Curtidora Monterrosa durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 50,00 mg/l.

EFLUENTE DO TRAT. SECUNDÁRIO CURTIDORA MONTERROSA				
Metal: Cromo		Concentração Inicial: 50,00 mg/l		
Tempo de Agitação (min.)	pH			
	3	7	9	12
	Concentração		Remanescente (mg/l)	
3	21,80	18,30	12,80	10,50
6	20,40	17,90	12,60	12,00
9	20,30	16,30	12,30	12,70
15	21,70	15,10	12,80	12,10
30	21,50	18,00	12,20	12,70
45	21,40	17,70	12,80	11,70
60	19,40	17,60	12,90	12,20
90	19,60	17,00	12,30	10,60

TABELA 15. Concentrações remanescentes (mg/l) de manganês presente no efluente da Curtidora Monterrosa durante a realização dos ensaios de Jar-Test na concentração inicial de 0,14 mg/l.

EFLUENTE DO TRAT. SECUNDÁRIO CURTIDORA MONTERROSA				
Metal : Manganês		Concentração Inicial: 0,14 mg/l		
Tempo de Agitação (min.)	pH			
	3	7	9	12
	Concentração		Remanescente (mg/l)	
3	0,08	0,07	0,05	0,04
6	0,08	0,07	0,05	0,04
9	0,08	0,06	0,05	0,04
15	0,09	0,06	0,03	0,04
30	0,09	0,06	0,03	0,04
45	0,08	0,05	0,03	0,04
60	0,08	0,04	0,03	0,04
90	0,08	0,04	0,03	0,04

9. Referências Bibliográficas

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, American Water Works Association. Water Pollution Control Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater, 16th. ed. Publication Office, American Public Association. Washington, 1985.

ASHLEY, N. V., ROACH, D. J. W. Review of biotechnology applications to nuclear waste treatment. J. Chem. Tech. Biotechnol. v. 49, 381-394, 1990.

BECCARI, M., MAPELLI, P., TANDOI, V. Relationship between bulking and physicochemical - biological properties of activated sledges. Biotech. and Bioeng., v. 22, 969-979, 1980.

BITTON, G., FREIHOFER, V. Influence of extracellular polysaccharides on the toxicity of copper and cadmio toward *Klebsiella aerogenes*. Microbial Ecology, v. 4, 119-125, 1978.

- BROWN, M. J., LESTER, J. N. Metal removal in activated sludge: The role of bacterial extracellular polymers. Water Res., v.13, 817-837, 1979.
- BROWN, M. J., LESTER, J. N. Comparison of bacterial extracellular polymer extraction methods. Appl. and Environ. Microbiol., v. 40, n. 2, 179-185, 1980.
- BROWN, M. J., LESTER, J. N. Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and activated sludge - I: effects of metal concentration. Water Res., v. 16, n. 11, 1539-1548, 1982a.
- BROWN, M. J., LESTER, J. N. Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and activated sludge - II: effects of mean cell retention time. Water Res., v. 16, n. 11, 1549-1560, 1982b.
- CLARKE, A. R., FORSTER, C. F. Biopolymer yields from activated sludge and their relation to the operation of treatment plant. Biotech. Lett., v. 4, 655-660, 1982.
- CRABTREE, K., BOYLE, W., McCOY, E., ROHLICH, G. A. A mechanism of floc formation by *Zoogloea ramigera*. Jour. Water Poll. Control Fed., v. 38, n. 12, 1968-1980, 1966.
- DUDMAN, W. F., WILKINSON, J. F. The composition of the extracellular polysaccharides of *Aerobacter - Klebsiella* strains. Biochem. Jour., v.62, 289-295, 1956.
- DUGAN, P. R., PICKRUM, H. M. Removal of mineral ions from water by microbially produced polymers. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 27, Purdue, Lafayette. 2-4 May, 1972. p. 2, p. 1019-1038.

- DUGUID, J. P., WILKINSON, J. F. The influence of cultural conditions on polysaccharide production by *Aerobacter aerogenes*. Jour. Gen. Microbiol. v. 9, 174-189, 1953.
- FORSTER, C. F. Bioflocculation in the activated sludge process. Water SA, v. 2, n. 3, 119-125. Jul, 1976.
- FORSTER, C. F. Heavy metals and activated sludge surfaces. Environmental Technology Letters, v. 4, 417-424, 1983.
- FORSTER, C. F. Factors involved in the settlement of activated sludge - II. The binding of polyvalent metals. Water Res., v 19, n. 10, 1265-1271, 1985.
- FORSTER, C. F., CLARKE, A. R. The production of polymer from activated sludge by ethanolic extraction and its relation to treatment plant operation. Wat. Poll. Control, v. __, 430-433, 1983.
- FRIEDMAN, B. A., DUGAN, P. R. Identification of *Zoogloea* species and the relationship to zoogloea matrix and floc formation. Jour. of Bacteriol., v. 95, n. 5, 1903-1909, 1968.
- FRIEDMAN, B. A., DUGAN, P. R., PFISTER, R. M., REMSEM, C. C. Fine structure and composition of the zoogloea matrix surrounding *Zoogloea ramigera*. Jour. of Bacteriol., v. 96, n. 6, 2144-2153, 1968.
- FRIEDMAN, B. A., DUGAN, P. R., PFISTER, R. M., REMSEM, C. C. Structure of exocellular polymers and their relationship to bacterial flocculation. Jour. of Bacteriol., v. 98, n. 3, 1328-1334, 1969.
- GEHR, R., HENRY, J. G. Removal of extracellular material: Techniques and pitfalls. Water Res., v. 17, n. 12, 1743-1748, 1983.
- GOSH, S., BUPP, S. Stimulation of biological uptake of heavy metals. Wat. Sci. Tech., v. 26, n. 1-2, 227-236, 1992.

- GOODWIN, J. A. F., FORSTER, C. F. A further examination into the composition of activated sludge surfaces in relation to their settlement characteristics. Water Res., v. 19, n. 4, 527-533, 1985.
- GULAS, V., BOND, M., BENEFIELD, L. Use of exocellular polymers for thickening and dewatering activated sludge. Jour. Water Poll. Control Fed., v. 51, n. 4, 798-807, 1979.
- HORAN, N. J., ECCLES, C. R. Purification and characterization of extracellular polysaccharide from activated sledges. Water Res., v. 20, n. 11, 1427-1432, 1986.
- JANG, L. K., LOPEZ, S. L., PRYFOGLE, P. Recovery of copper and cobalt by biopolymer gels. Biotechnology and Bioengineering., v. 37, 266-273, 1991.
- JUDICE, M. A. M. Determinação de componentes extracelulares de lodos ativados. São Carlos: SHS-EESC, 1991. Dissertação (mestrado em hidráulica e saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1991.
- KARAPANAGIOTIS, N. K., RUDD, T., STERRIT, R. M., LESTER, J. N. Extraction and characterization of extracellular polymers in digested sewage sludge. Jour. Chem. Tech. Biotechnol., v. 44, 107-120, 1989.
- KASAN, H. C., BAEKHER, A. A. W. An assessment of toxic metal biosorption by activated sludge from the treatment of coal-gasification effluent of a petrochemical plant. Water Res., v. 23, n. 7, 795-800, 1989.
- KIFF, R. J. A study of the factors affecting bioflocculation in the activated sludge process. Water Poll. Control, v. 77, 464-470, 1978.

- LESTER, J. N., STERRIT, R. M., RUDD, T., BROWN, M. J. Assessment of the role of the bacterial extracellular polymers in controlling metal removal in biological waste water treatment. In: GRAINGER, J. M., LYNCH, J. M. (eds.) Microbial methods in environmental biotechnology. New York : Academic Press, 1984. p. 197-217.
- LESTER, J. N. Biological treatment. In: ____ (eds.) Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes. Florida : CRC Press, 1987. v. 2, cap. 2, p. 16-40.
- LI, D., GANCZARCZYK, J. J. Structure of activated sludge flocs. Biotechnology and Bioengineering, v. 35, 57-65, 1990.
- McKINNEY, R. E. A fundamental approach to the activated sludge process. - II. a proposed theory of floc formation. Sew. and Ind. wastes, v.24, n.3, 280 - 287, 1952.
- MILAS, M. Polieletrólitos. Universidade de São Paulo. Instituto de Física e Química de São Carlos. São Carlos, 1991. 84p.
- MORGAN, J. W., FORSTER, C. F., EVISON, L. A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sledges. Water Res., v. 24, n. 6, 743-750, 1990.
- NORBERG, A. B., PERSSON, H. Accumulation of heavy-metals ions by *Zoogloea ramigera*. Biotechnology and Bioengineering, v. 26, 239-246, 1984.
- NORBERG, A. B., RYDIN, S. Development of a continuous process for metal accumulation by *Zoogloea ramigera*. Biotechnology and Bioengineering, v. 26, 265-268, 1984.
- OBAYASHI, A. W., GAUDY Jr., A. F. Aerobic digestion of extracellular microbial polysaccharides. Jour. Water Poll. Control Fed., v. 45, n. 7, 1584-1594, 1973.

- PARSONS, A. B., DUGAN, P. R. Production of extracellular polysaccharide matrix by *Zoogloea ramigera*. Appl. Microbiol., v. 21, n. 4, 657-661, 1971.
- PAULING, L. Química geral. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico e Ed. da Universidade de São Paulo, 1966. Cap.22, p.505-516: Produto de solubilidade e precipitação.
- PAVONI, J. L., TENNEY, M. W., ECHELBERGER Jr., W. F. Bacterial exocellular polymers and biological flocculation. Jour. Water Poll. Control Fed., v. 44, n. 3., 414-441, 1972.
- PRADHAN, A. A., LEVINE, A. D. Experimental evaluation of microbial metal uptake by individual components of a microbial biosorption system. Water Sci. Tech., v. 26, n. 9-11, 2145-2148, 1992a.
- PRADHAN, A. A., LEVINE, A. D. Role of extracellular components in microbial biosorption of copper and lead. Water Sci. Tech., v. 26, n. 9-11, 2153-2156, 1992b.
- RIES Jr. H. E., MEYERS, B. L. Flocculation mechanism: charge and neutralization and bridging. Science, v.160, 1449-1450, 1968.
- RUDD, T., STERRIT, R. M., LESTER, J. N. Extraction of extracellular polymers from activated sludge. Biotech. Lett., v. 5, n. 5, 327-332, 1983a.
- RUDD, T., STERRIT, R. M., LESTER, J. N. Mass balance of heavy metal uptake by encapsulated cultures of *Klebsiella aerogenes*. Microb. Ecol., v. 9, 261-272, 1983b.
- RUDD, T., STERRIT, R. M., LESTER, J. N. Complexation of heavy metals by extracellular polymers in the activated sludge process. Jour. Water Poll. Control Fed., v. 56, n. 12, 1260-1268, 1984.

- SATO, T., OSE, Y. Floc-forming substances extracted from activated sludge by sodium hydroxide solution. Water Res., v. 14, 333-338, 1980.
- SINGLETON, P., SAINSBURY, D. Introduction to bacteria for students in the biological sciences. Great Britain : John Wiley & Sons ed., Jan, 1987.
- STERRIT, R. M., BROWN, M. J., LESTER, J. N. Metal removal by adsorption and precipitation in activated sludge process. Environmental Pollution, series A, v. 24, 313-323, 1981.
- STOVELAND, S. LESTER, J. N. A study of the factors which influence metal removal in the activated sludge process. The science of the total environment, n. 16, 37-54, 1980.
- SUTHERLAND, I. W. Microbial exopolysaccharides: control of synthesis and acylation. In: BERCKELEY, R. C. W., GOODAY, G. W., ELLOWOOD, D. C. (eds.) Microbial Polysaccharides and polysaccharases. Academic Press, 1979, 1-29.
- TAGO, Y., AIDA, K. Exocellular mucopolysaccharides closely related to bacterial floc formation. Appl. and Environ. Microbiol., v. 34, n. 3, 308-314, 1977.
- TENNEY, M. W., STUMM, W. Chemical flocculation of microorganisms in biological waste treatment. Jour. Water Poll. Control Fed., v.37, n.10, 1370-1388, 1965.
- TENNEY, M. W., VERHOFF, F. H. Chemical and autoflocculation of microorganisms in biological wastewater treatment. Biotech and Bioeng., v. 15, n. 6, 1045-1073, 1973.
- TEZUKA, Y. A *Zoogloea* bacterium with gelatinous mucopolysaccharide matrix. Jour. Water Poll. Control Fed., v. 45, n. 3, 531-536, 1973.

VOGUEL, A. I. Química analítica qualitativa, 5.ª edição, São Paulo, 1981.

WASHINGTON, D. R., SYMONS, J. M. Volatile sludge accumulation in activated sludge systems. Jour. Water Poll. Control Fed., v. 34, n. 8, 767-790, 1962.

WILKINSON, J. F., STARK, G. H. The synthesis of polysaccharide by washed suspensions of *Klebsiella aerogenes*. Proceeding of the Royal Physical Society of Edimburgh, v.25, 35-38, 1956.

WILKINSON, J. F. The extracellular polysaccharides of bacteria. Bacteriol. Rev., v. 22, 46-73, 1958.