

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM  
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL MESTRADO

**Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn  
(II) pela Macrófita *Eichhornia crassipes***

**Autor:** Fábio Luciano Lavarda

Toledo – PR

Fevereiro – 2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ**  
**CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM**  
**ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL MESTRADO**

**Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn  
(II) pela Macrófita *Eichhornia crassipes***

**Autor:** Fábio Luciano Lavarda

**Orientador:** Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

**Co-orientador:** Prof. Dr. Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones

**Co-orientadora:** Prof. Dra. Nora Díaz Mora

Dissertação de Mestrado submetida à Universidade Estadual do Oeste do Paraná como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de desenvolvimento de processos.

Toledo – PR

Fevereiro – 2010

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária  
UNIOESTE/Campus de Toledo.

Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

L396e Lavarda, Fábio Luciano  
Estudo do potencial de bioissorção dos íons Cd (II), Cu (II)  
e Zn (II) pela macrófita Eichhornia crassipes / Fábio Luciano  
Lavarda. -- Toledo, PR : [s. n.], 2010.  
Xvi ; 114 f.

Orientador: Dr. Aparecido Nivaldo Módenes  
Co-orientador: Dr. Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones  
Co-orientadora: Dr<sup>a</sup> Nora Díaz Mora  
Dissertação (Mestre em Engenharia Química) -  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo.  
Centro de Engenharias e Ciências Exatas.

1. Bioissorção 2. Íons metálicos 3. Macrófitas aquáticas  
flutuantes (Eichhornia crassipes) – Tratamento de efluentes 4.  
Tratamento de efluentes industriais 5. Plantas aquáticas –  
Agente despoluidor I.Módenes, Aparecido Nivaldo, Or. II.  
Espinoza-Quiñones, Fernando Rodolfo, Or. III. Mora, Nora  
Díaz, Or. IV. T

CDD 20. ed. 660.28423

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Fábio Luciano Lavarda a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 19 de fevereiro de 2010.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

Orientador



Prof. Dr. Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones

Co-orientador



Profª. Drª. Nora Díaz Mora

Co-orientadora



Profª. Drª. Angélica Marquetotti Salcedo Vieira

Membro



Prof. Dr. Élvio Antonio de Campos

Membro

*Dedico, aos meus pais e irmãos por tudo o que fizeram e fazem por mim e, também, por sempre acreditarem e me incentivarem nas minhas realizações.*

*À minha namorada, por estar comigo nessa etapa me apoiando e incentivando.*

*Também dedico à todos os meus amigos que de uma forma ou outra contribuíram na realização deste estudo.*

## **Agradecimentos**

À Deus pelo Dom da Vida.

À minha família, namorada e amigos que me apoiaram em mais uma etapa da minha vida, batalhando junto comigo com suas orações, força e convivência.

Ao Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes pela orientação, dedicação, conselhos e pela grande amizade que se firmou ao longo desses anos de graduação e mestrado.

Ao Prof. Dr. Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones e a Prof<sup>a</sup>. Dra. Nora Díaz Mora pela co-orientação e apoio nessa importante etapa.

À acadêmica Andréia, a qual me ajudou incansavelmente nos experimentos para que tudo pudesse ser realizado e pela amizade conquistada ao longo desse período.

À todos os técnicos do laboratório pela atenção e auxílio e, principalmente, à Juliana, que sempre esteve disposta a me ensinar e ajudar no decorrer desse sonho, além da amizade que perdurará após o término deste período.

Aos colegas de mestrado pelas risadas, coleguismo, estudos, dificuldades e lutas em busca do mesmo ideal. Aos professores e funcionários do mestrado de Engenharia Química, pela paciência, ensino e apoio.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná, pela oportunidade.

À Fundação Parque Tecnológico Itaipu – FPTI / PDTA pela concessão da bolsa de estudo e à Fundação Araucária pelo financiamento desse estudo.

À Fundação de Desenvolvimento Científico e Tecnológico de Toledo – Funtec e à Fundação para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Fundetec, pelas parcerias na realização das leituras em espectrofotômetro de absorção atômica.

Ao Zoológico Municipal de Cascavel pela disponibilização da coleta da macrófita *Eichhornia crassipes*

Enfim, à todos que, de uma forma ou outra, ajudaram na realização desse sonho e etapa concluída da minha vida, o meu sincero obrigado.

LAVARDA, Fábio Luciano. **Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela Macrófita *Eichhornia crassipes***. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2010. 114 p.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção da macrófita *Eichhornia crassipes*, bem como investigar o equilíbrio e a cinética de adsorção dos íons divalentes cobre, cádmio e zinco, em sistemas monocomponentes, binários e ternários de sorção. A fim de melhorar a cinética de biossorção e as condições experimentais de equilíbrio, foi testado o efeito da temperatura de secagem da planta utilizando as temperaturas de 30 e 50°C, enquanto que o efeito da temperatura de sorção foi avaliada em quatro diferentes temperaturas, variando de 25 a 45°C. O efeito do tamanho dos grânulos do biossorvente também foi estudado utilizando-se três granulometrias, as quais estavam na faixa entre 0,147 e 0,589 mm e também foi testada a mistura dos grânulos sem ser peneirada. Para todos os testes, um volume de 50 mL de solução contendo os íons metálicos ( $4 \text{ mEq.L}^{-1}$ ) foi colocada em contato com 250 mg de biomassa em erlenmeyers de 125 mL. As misturas foram agitadas por 12 h para cada ajuste de temperatura e, em seguida, as amostras foram filtradas e as quantidades de íons metálicos presentes na fase líquida foram medidas por espectrofotometria de absorção atômica. A fim de obter os tempos de equilíbrio foram realizados experimentos de adsorção em uma faixa de tempo variando de 5 min a 48 h. Também foram realizados testes batelada dos dados de equilíbrio utilizando a biomassa da *E. crassipes* como biossorvente em um volume constante de 50 mL de solução de metal ( $4,0 \text{ mEq.L}^{-1}$ ) em contato com a biomassa seca, variando de 20 a 550 mg. Da mesma forma foram realizadas as bateladas experimentais de adsorção multicomponente, em pH 5, durante 4 horas de agitação. A temperatura de secagem da macrófita que obteve um desempenho maior na remoção dos íons metálicos foi a de 30°C. Para as temperaturas de sorção testadas no intervalo de 25 a 45°C, a percentagem mais elevada de remoção dos metais foi observada em 30°C. Por outro lado, os experimentos de sorção em várias granulometrias (0,147 a 0,589 mm) não mostraram diferenças significativas na remoção dos íons metálicos em relação à mistura delas ou entre as diferentes granulometrias testadas. Os resultados dos testes cinéticos monocomponentes mostraram que o tempo de equilíbrio foi alcançado em torno de 2 h, 1 h e 45 min para Zn (II), Cu (II) e Cd (II), respectivamente. No entanto, no sistema binário Zn(II)-Cd(II), os tempos de equilíbrio foram 1 e 2 h para o Zn(II) e para o Cd(II), respectivamente. De maneira similar, tempos de equilíbrio de 1 e 2 h também foram alcançados para o Cu(II) e para o Cd(II), respectivamente, no sistema binário Cu(II)-Cd(II) e de 45 min para ambos os íons Zn(II) e Cu(II) no sistema binário Zn(II)-Cu(II). A partir do teste cinético ternário foi possível observar que o tempo de equilíbrio para os íons Zn(II) e Cd(II) foram de 45 min, enquanto que para o Cu(II) o tempo de equilíbrio foi de 1h. Os dados experimentais da cinética em 30°C e em pH 5 foram melhor ajustados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem de acordo com o valor do coeficiente de correlação obtido. Os dados de equilíbrio foram melhor descritos pela isoterma de Langmuir em pH 5 para todos os íons metálicos, obtendo



os valores das capacidades máximas de sorção ( $q_{\max}$ ) em torno de  $0,6 \text{ mEq.g}^{-1}$  para todos os metais. Os dados de sorção para os sistemas binários foram avaliados através das isotermas de superfície de resposta pelo modelo de Langmuir e os parâmetros ajustáveis foram determinados pelo método PSO (*Particle Swarm Optimization*). A partir dos resultados obtidos na modelagem dos dados binários as capacidades máximas de sorção dos íons metálicos foram:  $0,49$  e  $0,21 \text{ mEq.g}^{-1}$  para o Zn(II) e o Cu(II), respectivamente, no sistema binário Zn(II)-Cu(II);  $0,42$  e  $0,17 \text{ mEq.g}^{-1}$  para o Cu(II) e o Cd(II), respectivamente, no sistema Cu(II)-Cd(II) e  $0,46$  e  $0,17 \text{ mEq.g}^{-1}$  para o Zn(II) e o Cd(II), respectivamente, no sistema Zn(II)-Cd(II). Enquanto que, para os sistema ternário, as capacidades máximas de sorção foram de  $0,27$ ;  $0,65$  e  $0,30 \text{ mEq.g}^{-1}$  para o Zn(II), o Cu(II) e o Cd(II), respectivamente. Os resultados obtidos na cinética de adsorção e de equilíbrio sugerem que a biomassa da *E. crassipes* pode ser utilizada com um baixo custo e é um bioissorvente alternativo para o uso em sistemas de tratamento de efluentes industriais.

**PALAVRAS-CHAVE:** Bioissorção; *Eichhornia crassipes*; Zinco; Cobre; Cádmio.

LAVARDA, Fábio Luciano. **Biosorption Potential Study of Cd (II), Cu (II) and Zn (II) by the macrophyte *Eichhornia crassipes***. Master Dissertation in Chemical Engineering West Paraná State University. 2010. 114 p.

## ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the adsorption capacity of *Eichhornia crassipes* as well as to investigate on the adsorption equilibrium and kinetic of copper, cadmium and zinc divalent ions in single, binary and ternary sorption systems. In order to improve the biosorption kinetic and experimental equilibrium conditions, the temperature effect on the plant drying was tested in 30 and 50°C temperatures, while the solution temperature effect was evaluated at four controlled temperatures, ranging from 25 to 45°C. The biosorbent grain size effect was also studied, using three fractional grain sizes between 0.147 to 0.589 mm and their mixture as well. For all tests, a volume of 50 mL for metal solution (4 mEq.L<sup>-1</sup>) was added to 250 mg dry plant in 125-mL Erlenmeyer flask. The mixtures were shaken for 12 h for each temperature setting, and then, the quantity of metal in each filtrated liquid phase sample was measured by AAS. In order to obtain the equilibrium time, the adsorption experimental times were set up at several short contact times, ranging from 5 min to 48 h. On the other hand, several batch single metal sorption experiments using the *E. crassipes* biomass as biosorbent were also carried out using a constant volume of 50 mL metal-supplied solution (4.0 mEq.L<sup>-1</sup>) in contact with dry biomass, ranging from 20 to 550 mg. Similarly, batch multicomponent sorption experiments, with equals and different amounts of metals spiked in biosorption medium, were performed in pH 5, during a 4 h shaking time. Within the dry temperature range tested, a higher metal removal performance was achieved for a temperature of 30°C. In the interval from 25 to 45°C controlled temperatures, the highest metal removal percent was observed to occur at 30°C solution temperature. On the other hand, the metal-sorption experiments based on fractional biomass grain sizes (0.147-0.589 mm) have not shown significant differences on the metal ion removal as compared among a mixture of them and different grain sizes tested. The results of monocomponent kinetic tests have showed that the equilibrium time was achieved around 2 h, 1 h and 45 min for Zn(II), Cu(II) and Cd(II), respectively. However, 1 and 2 h equilibrium time was achieved for Zn(II) and Cd(II), respectively, in a Zn(II)-Cd(II) binary system. In similar way, 1 and 2 h equilibrium time was achieved for Cu(II) and Cd(II), respectively, in a Cu(II)-Cd(II) binary system, while it was 45 min for both Zn(II) and Cu(II) in a Zn(II)-Cu(II) binary system. From the ternary kinetic test, equilibrium time of 45 min was observed for both Zn(II) and Cd(II), while a 1h equilibrium time was observed for Cu(II). The kinetic experimental data, at 30°C and pH 5, were found to best follow the pseudo-second order kinetic model, according to the good correlation coefficient value. The single equilibrium data for each metal at pH 5 were described according to the Langmuir isotherm model, with the same maximum metal content ( $q_{max}$ ) values around 0.6 mEq.g<sup>-1</sup> for all metals. While, the binary sorption data were evaluated through the Langmuir-type isotherms surface and their adjustable parameters were determined by the PSO (*Particle Swarm Optimization*) method. From the modeling results of the binary sorption data, the maximum metal contents were: 0.49 and 0.21 mEq.g<sup>-1</sup> for Zn(II) and Cu(II),

respectively, in Zn(II)-Cu(II) system; 0.42 and 0.17 mEq.g<sup>-1</sup> for Cu(II) and Cd(II), respectively, in Cu(II)-Cd(II) system; 0.46 and 0.17 mEq.g<sup>-1</sup> for Zn(II) and Cd(II), respectively, in Zn(II)-Cd(II) system. While, the maximum metal content values of 0.27, 0.65 and 0.30 mEq.g<sup>-1</sup> were obtained for Zn(II), Cu(II) and Cd(II) ions, respectively, for a ternary sorption system. The kinetic and equilibrium adsorption results suggest that the *E. crassipes* biomass can be used as a low-cost, alternative biosorbent in metal treatment systems of industrial effluents.

**KEY-WORDS:** Biosorption; *Eichhornia crassipes*; Zinc; Copper; Cadmium.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – <i>Eichhornia crassipes</i> .....	5
Figura 2.2 – Diferentes tipos de poros segundo a IUPAC .....	21
Figura 2.3 – Isotermas de adsorção.....	35
Figura 4.1 – Cinética de bioadsorção do íon Zn(II) (a) sem ajuste de pH e (b) em pH 5 .....	56
Figura 4.2 – Cinética de bioadsorção do íon Cu(II) (a) sem ajuste de pH e (b) em pH 5 .....	57
Figura 4.3 – Cinética de bioadsorção do íon Cd(II) (a) sem ajuste de pH e (b) em pH 5 .....	58
Figura 4.4 – Cinética de bioadsorção bicomponente dos íons (a) Zn(II) e (b) Cd(II) em pH 5, T=30°C .....	60
Figura 4.5 – Cinética de bioadsorção bicomponente dos íons (a) Cu(II) e (b) Cd(II) em pH 5, T=30°C .....	62
Figura 4.6 – Cinética de bioadsorção bicomponente dos íons (a) Zn(II) e (b) Cu(II), T=30°C.....	63
Figura 4.7 – Cinética de bioadsorção tricomponente dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) em pH 5, T=30°C .....	65
Figura 4.8 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem das bioadsorções monocomponente dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II), pH=5 e T=30°C .....	66
Figura 4.9 – Modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem das bioadsorções monocomponente dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II).....	67
Figura 4.10 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da bioadsorção dos íons Zn(II) e Cd(II) em solução binária, pH 5, T=30°C .....	69
Figura 4.11 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da bioadsorção dos íons Cu(II) e Cd(II) em solução binária, pH 5, T=30°C .....	70
Figura 4.12 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da bioadsorção dos íons Zn(II) e Cu(II) em solução binária, pH 5, T=30°C .....	71

Figura 4.13 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da bioissorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) em solução ternária, pH 5, T=30°C .....	73
Figura 4.14 – Isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin na bioissorção monocomponente do íon Zn(II), sem ajuste de pH, em pH 5, 4 e 3 .....	76
Figura 4.15 – Isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin na bioissorção monocomponente do íon Cu(II), sem ajuste de pH, em pH 5, 4 e 3 .....	78
Figura 4.16 – Isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin na bioissorção monocomponente do íon Cd(II), sem ajuste de pH, em pH 5, 4 e 3 .....	80
Figura 4.17 – Isoterma de Langmuir para os íons Zn(II) e Cu(II) em sua mistura binária .....	84
Figura 4.18 – Superfície de resposta da isoterma de Langmuir do sistema binário Zn(II)–Cu(II), função das concentrações dos íons Zn(II) e Cu(II) pela capacidade de bioissorção de Zn(II) .....	84
Figura 4.19 – Superfície de resposta da isoterma de Langmuir do sistema binário Zn(II)–Cu(II), função das concentrações dos íons Zn(II) e Cu(II) pela capacidade de bioissorção de Cu(II) .....	85
Figura 4.20 – Relação de equilíbrio entre as capacidades de bioissorção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o íon Zn(II) no sistema binário Zn(II)–Cu(II) .....	85
Figura 4.21 – Relação de equilíbrio entre as capacidades de bioissorção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o íon Cu(II) no sistema binário Zn(II)–Cu(II) .....	86
Figura 4.22 – Isoterma de Langmuir para os íons Cu(II) e Cd(II) em sua mistura binária .....	88
Figura 4.23 – Superfície de resposta da isoterma de Langmuir do sistema binário Cu(II)–Cd(II), função das concentrações dos íons Cu(II) e Cd(II) pela capacidade de bioissorção de Cu(II) .....	88
Figura 4.24 – Superfície de resposta da isoterma de Langmuir do sistema binário Cu(II)–Cd(II), função das concentrações dos íons Cu(II) e Cd(II) pela capacidade de bioissorção de Cd(II) .....	89

Figura 4.25 – Relação de equilíbrio entre as capacidades de bioissorção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o íon Cu(II) no sistema binário Cu(II)–Cd(II) .....	89
Figura 4.26 – Relação de equilíbrio entre as capacidades de bioissorção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o íon Cd(II) no sistema binário Cu(II)–Cd(II) .....	90
Figura 4.27 – Isoterma de Langmuir para os íons Zn(II) e Cd(II) em sua mistura binária .....	92
Figura 4.28 – Superfície de resposta da isoterma de Langmuir do sistema binário Zn(II)–Cd(II), função das concentrações dos íons Zn(II) e Cd(II) pela capacidade de bioissorção de Zn(II) .....	92
Figura 4.29 – Superfície de resposta da isoterma de Langmuir do sistema binário Zn(II)–Cd(II), função das concentrações dos íons Zn(II) e Cd(II) pela capacidade de bioissorção de Cd(II) .....	93
Figura 4.30 – Relação de equilíbrio entre as capacidades de bioissorção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o íon Zn(II) no sistema binário Zn(II)–Cd(II).....	93
Figura 4.31 – Relação de equilíbrio entre as capacidades de bioissorção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o íon Cd(II) no sistema binário Zn(II)–Cd(II).....	94
Figura 4.32 – Isoterma de Langmuir para os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) em sua mistura ternária .....	96
Figura 4.33 – Relação de equilíbrio entre as capacidades de bioissorção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o íon Zn(II) no sistema ternário .....	97
Figura 4.34 – Relação de equilíbrio entre as capacidades de bioissorção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o íon Cu(II) no sistema ternário.....	98
Figura 4.35 – Relação de equilíbrio entre as capacidades de bioissorção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o íon Cd(II) no sistema ternário.....	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Correlação de propriedades físico-químicas referentes aos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) .....	10
Tabela 2.2 – Principais diferenças entre a adsorção física e a adsorção química ....	24
Tabela 2.3 – Características dos tipos de isotermas de adsorção .....	35
Tabela 4.1 – Efeito da temperatura de secagem na bioadsorção dos íons metálicos.	51
Tabela 4.2 – Remoção do íon Zn(II) obtida em diferentes granulometrias de Eichhornia crassipes .....	52
Tabela 4.3 – Remoção do íon Cu(II) obtida em diferentes granulometrias de Eichhornia crassipes .....	52
Tabela 4.4 – Remoção do íon Cd(II) obtida em diferentes granulometrias de Eichhornia crassipes .....	52
Tabela 4.5 – Avaliação do percentual de remoção do Zn(II) sob diferentes temperaturas de bioadsorção.....	53
Tabela 4.6 – Avaliação do percentual de remoção do Cu(II) sob diferentes temperaturas de bioadsorção.....	53
Tabela 4.7 – Avaliação do percentual de remoção do Cd(II) sob diferentes temperaturas de bioadsorção.....	54
Tabela 4.8 – Concentrações iniciais e finais de Cálcio, Sódio e Potássio na bioadsorção dos íons metálicos Zinco, Cobre e Cádmio para observar a verificação do mecanismo de troca iônica.....	54
Tabela 4.9 – Dados cinéticos de bioadsorção do íon Zn(II) .....	55
Tabela 4.10 – Dados cinéticos de bioadsorção do íon Cu(II) .....	56
Tabela 4.11 – Dados cinéticos de bioadsorção do íon Cd(II) .....	57
Tabela 4.12 – Dados cinéticos de bioadsorção bicomponente dos íons Zn(II) e Cd(II) em pH 5.....	59
Tabela 4.13 – Dados cinéticos de bioadsorção bicomponente dos íons Cu(II) e Cd(II) em pH 5.....	61
Tabela 4.14 – Dados cinéticos de bioadsorção bicomponente dos íons Zn(II) e Cu(II), T=30°C .....	63
Tabela 4.15 – Dados cinéticos de bioadsorção tricomponente dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) em pH 5.....	64

Tabela 4.16 – Valores dos parâmetros obtidos no modelo de pseudo-segunda ordem para os íons metálicos dos sistemas monocomponentes .....	68
Tabela 4.17 – Valores dos parâmetros obtidos no modelo de pseudo-segunda ordem para os íons metálicos dos sistemas bicomponentes .....	72
Tabela 4.18 – Valores dos parâmetros obtidos no modelo de pseudo-segunda ordem para os íons metálicos dos sistemas tricomponentes .....	74
Tabela 4.19 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Toth, Sips, Temkin e Redlich-Peterson com variação de pH na bioissorção monocomponente do íon Zn(II) .....	75
Tabela 4.20 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Toth, Sips, Temkin e Redlich-Peterson com variação de pH na bioissorção monocomponente do íon Cu(II).....	77
Tabela 4.21 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Toth, Sips, Temkin e Redlich-Peterson com variação de pH na bioissorção monocomponente do íon Cd(II).....	79
Tabela 4.22 – Comparativo dos parâmetros da Isoterma de Langmuir descrita por outros autores com a utilização de bioissorventes, pHs e temperaturas diferentes. ....	83
Tabela 4.23 – Parâmetros da isoterma de Langmuir na bioissorção bicomponente dos íons Zn(II) e Cu(II) .....	86
Tabela 4.24 – Parâmetros da isoterma de Langmuir na bioissorção bicomponente dos íons Cu(II) e Cd(II).....	90
Tabela 4.25 – Parâmetros da isoterma de Langmuir na bioissorção bicomponente dos íons Zn(II) e Cd(II) .....	94
Tabela 4.26 – Parâmetros da isoterma de Langmuir na bioissorção tricomponente dos íons Zn(II) Cu(II) e Cd(II) .....	97



# SUMÁRIO

<b>1 – Introdução</b> .....	1
<b>2 – Revisão Bibliográfica</b> .....	4
2.1 – <i>Eichhornia crassipes</i> .....	4
2.2 – Metais pesados .....	8
2.2.1 – Zinco.....	10
2.2.2 – Cobre.....	12
2.2.3 – Cádmio .....	13
2.3 – Alguns métodos convencionais de remoção de metais pesados .....	15
2.3.1 – Precipitação química .....	16
2.3.2 – Oxidação ou redução .....	17
2.3.3 – Filtração.....	17
2.3.4 – Troca iônica .....	18
2.3.5 – Coagulação .....	18
2.3.6 – Tratamento eletroquímico.....	18
2.3.7 – Processos de separação com membranas.....	18
2.4 – Adsorção.....	19
2.4.1 – Adsorção física.....	22
2.4.2 – Adsorção química.....	23
2.4.3 – Diferenças entre adsorção física e adsorção química .....	23
2.5 – Biossorção .....	24
2.6 – Mecanismo de biossorção .....	30
2.7 – Cinética do processo de adsorção .....	32
2.7.1 – Modelos da cinética de adsorção .....	32
2.8 – Isotermas de adsorção.....	34
2.8.1 – Isoterma de Langmuir.....	36
2.8.2 – Isoterma de Freundlich.....	37
2.8.3 – Isoterma de Temkin.....	38
2.8.4 – Isoterma de Toth .....	38
2.8.5 – Isoterma de Sips.....	39
2.8.6 – Isoterma de Redlich-Peterson .....	39
2.9 – Método de Otimização por Enxame de Partículas - PSO .....	40

2.9.1 – Função Objetivo .....	41
<b>3 – Materiais e Métodos .....</b>	<b>42</b>
3.1 – Biomassa e Reagentes .....	42
3.1.1 – Preparo da biomassa .....	42
3.1.2 – Preparo das soluções .....	42
3.1.3 – Leituras em Espectrofotômetro de Absorção Atômica.....	42
3.2 – Procedimentos Experimentais.....	43
3.2.1 – Testes preliminares .....	43
3.2.1.1 – Teste do efeito da temperatura de secagem da biomassa na biossorção .....	43
3.2.1.2 – Teste da influência da granulometria da biomassa na biossorção .....	44
3.2.1.3 – Avaliação da temperatura ótima na biossorção .....	45
3.2.1.4 – Verificação do mecanismo de troca iônica na biossorção.....	45
3.2.2 – Teste Cinético.....	46
3.2.2.1 – Teste cinético monocomponente .....	46
3.2.2.2 – Teste cinético bicomponente .....	47
3.2.2.3 – Teste cinético tricomponente .....	48
3.2.3 – Dados de equilíbrio.....	48
3.2.3.1 – Estudo de equilíbrio para o sistema monocomponente .....	48
3.2.3.2 – Estudo de equilíbrio para o sistema bicomponente .....	49
3.2.3.3 – Estudo de equilíbrio para o sistema tricomponente .....	50
<b>4 – Resultados e Discussão .....</b>	<b>51</b>
4.1 – Testes preliminares.....	51
4.1.1 – Teste do efeito da temperatura de secagem da Eichhornia crassipes na biossorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II).....	51
4.1.2 – Teste do efeito da granulometria da Eichhornia crassipes na biossorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II).....	51
4.1.3 – Efeito da temperatura de biossorção .....	53
4.1.4 – Verificação do mecanismo de troca iônica na biossorção dos íons metálicos pela Eichhornia crassipes .....	54
4.2 – Teste cinético.....	55

4.2.1 – Teste cinético monocomponente.....	55
4.2.2 – Teste cinético bicomponente.....	59
4.2.3 – Teste cinético tricomponente.....	64
4.3 – Modelos cinéticos.....	66
4.3.1 – Modelos cinéticos monocomponentes.....	66
4.3.2 – Modelos cinéticos bicomponente.....	69
4.3.2.1 – Modelos cinéticos para o sistema Zn(II)-Cd(II) .....	69
4.3.2.2 – Modelos cinéticos para o sistema Cu(II)-Cd(II) .....	70
4.3.2.3 – Modelos cinéticos para o sistema Zn(II)-Cu(II) .....	71
4.3.2.4 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo- segunda ordem para os sistemas bicomponentes .....	71
4.3.3 – Modelos cinéticos tricomponente .....	73
4.4 – Isotermas de sorção.....	74
4.4.1 – Isotermas de sorção dos sistemas monocomponente.....	74
4.4.2 – Isotermas de sorção dos sistemas bicomponente.....	83
4.4.2.1 – Isoterma de sorção da solução binária Zn(II)–Cu(II) .....	83
4.4.2.2 – Isoterma de sorção da solução binária Cu(II)–Cd(II) .....	87
4.4.2.3 – Isoterma de sorção da solução binária Zn(II)–Cd(II) .....	91
4.4.3 – Isotermas de sorção do sistema tricomponente .....	96
<b>5 – Conclusões e Sugestões .....</b>	<b>100</b>
5.1 – Conclusões .....	100
5.2 – Sugestões .....	101
<b>6 – Referências Bibliográficas.....</b>	<b>102</b>

## 1 – INTRODUÇÃO

A industrialização, ao passo que traz o progresso e desenvolvimento, também traz consigo um acentuado dano ambiental. Um exemplo disso é o lançamento de efluentes líquidos contendo metais pesados e tóxicos em ambientes aquáticos, feito por indústrias (VERMA *et al.*, 2008). A eficiência nos processos de redução da concentração de poluentes está sendo largamente cobrada, na atualidade.

Dentre as mais variadas formas de contaminação do meio ambiente, os principais poluentes são os metais pesados e, apesar de serem essenciais para inúmeros processos metabólicos aos organismos, em excesso podem se tornar potencialmente citotóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (DOMINGOS *et al.*, 2005). Entre os vários metais pesados, descartados de processos industriais, estão o zinco, o cobre e o cádmio, que contaminam o ar, as águas superficiais e subterrâneas e os solos, prejudicando a flora e a fauna (CHAVES, 2008). A contaminação com estes metais acontece, desde a sua extração até o seu uso, após a industrialização. Para evitar a contaminação dos rios, no Brasil foi criada uma legislação ambiental, a Resolução CONAMA 357/2005, a qual contém normas para o controle da poluição causada pelos efluentes. Nesta, encontram-se determinadas as concentrações máximas permitidas para o lançamento de metais pesados contidos nos efluentes industriais (CALFA & TOREM, 2007).

Os metais pesados são, geralmente, retirados de efluentes por processos físicos e químicos, utilizando-se de métodos convencionais como precipitação, oxidação ou redução, filtração, tratamento eletroquímico, dentre outros. Entretanto, estes processos são muitas vezes restritos por inviabilidade técnica ou econômica, especialmente quando os metais estão dissolvidos em grandes volumes de água e em concentrações relativamente baixas (RODRIGUES *et al.*, 2006), e, além disso, os resultados dos mesmos podem levar a: remoção incompleta de metais, elevada necessidade de reagentes e energia, geração de subprodutos ou resíduos tóxicos e custos elevados (KAPOOR & VIRARAGHAVAN, 1995). Esses são fatores relevantes que estão sendo levados em consideração para a realização de estudos com macrófitas aquáticas para a remediação de efluentes contaminados - além do seu baixo custo, há abundância

da planta disponível na natureza (KUBILAY *et al.*, 2007). Segundo estudos realizados por Dwivedi *et al.* (2008), essas plantas aquáticas tem maior capacidade de biorremocção de metais pesados do que, por exemplo, as plantas terrestres.

A *Eichhornia crassipes* é uma planta aquática que destaca-se por apresentar grande capacidade de incorporar em seus tecidos altas quantidades de nutrientes (MEDEIROS *et al.*, 1999; OLIVEIRA *et al.*, 2001). Além do mais, tal planta possui rápido crescimento e renovação. Por isso alguns setores a consideram uma praga pesada; por exemplo, o tráfego de embarcações encontra dificuldade de navegação fluvial causada pelas massas flutuantes dos aguapés (RIZZINI, 1997 e SCHNEIDER & RUBIO, 2003).

Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de remoção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) pela macrófita *Eichhornia crassipes* seca, por meio de testes de biossorção em sistemas mono-componente, binário e ternário.

Este trabalho está dividido em cinco capítulos. No presente capítulo, uma rápida apresentação do que foi proposto no trabalho, os objetivos a serem desenvolvidos e a descrição breve da estruturação dos demais capítulos.

No segundo capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica para abordar temas relevantes da presente pesquisa como: *Eichhornia crassipes*, descrição das características da planta, seu habitat e sua capacidade de biorremocção de metais pesados; zinco, cobre e cádmio; métodos convencionais de remoção de metais pesados com ênfase na adsorção por se tratar de método utilizado para a remoção dos metais pesados, pela utilização da macrófita; a biossorção e as isotermas de sorção.

No terceiro capítulo serão abordados: os materiais, o preparo da biomassa e das soluções; os métodos com testes, avaliações e estudos do equilíbrio para as soluções mono, bi e tricomponentes.

O quarto capítulo apresenta os resultados e discussão acerca das melhores condições experimentais: de pH, tamanho das partículas, temperaturas de secagem da macrófita e de biossorção. Também são apresentados os resultados dos testes cinéticos, de equilíbrio e as isotermas de sorção para as

soluções mono e multicomponentes, bem como os resultados do método PSO (*Particle Swarm Optimization*) utilizado para a busca dos parâmetros nas soluções multicomponentes.

No capítulo cinco são apresentadas sugestões e conclusões a respeito do tema desenvolvido no presente trabalho.

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, parte-se do estudo sobre a planta: onde é encontrada na natureza, sua família, sua importância e o motivo da escolha dessa espécie para o trabalho ora realizado. Na seqüência faz-se uma discussão sobre os metais utilizados na pesquisa, apresentando estes detalhadamente, para posteriormente, proceder a descrição dos métodos convencionais para a remoção dos metais pesados, dentre os quais está a adsorção e mais especificamente a biossorção. Por fim, são apresentados os modelos cinéticos e as isotermas de adsorção para efetuar a avaliação das variáveis como pH, concentração, temperatura, dentre outros.

### 2.1 – *Eichhornia crassipes*

A *Eichhornia crassipes* é uma planta nativa da região Amazônica e da bacia dos rios do oeste brasileiro e na região do Pantanal. Devido à beleza ornamental das suas flores, a planta se difundiu para o restante do mundo (KISSMANN, 1991). A sua ocorrência se dá, principalmente em climas tropicais e sub-tropicais, por isso está presente na maioria dos países da América Central e da América Latina (RUSSO, 1983), bem como na Austrália, Estados Unidos, Índia, Japão e Sudeste da Ásia (AHMED *et al.*, 1980).

Atualmente essa macrófita é encontrada em quase toda a extensão do território brasileiro; por isso possui diversos nomes populares, dentre os quais, os mais conhecidos são: aguapé, camalote, jacinto-d'água, murumuru, rainha-dos-lagos, pareci e pavoá.

As macrófitas podem ser divididas, simplificada, em duas classes submersas ou flutuantes na água (RIZZINI, 1997). Dentre o grupo das submersas podem ser citadas a *Cabomba australis* e *Utricularia spp.* As flutuantes são subdivididas em: natantes livres – *Salvinia auriculata*, *Pistia stratiotes*, *Eichhornia crassipes*, entre outras; ou fixadas no fundo do leito – *Eichhornia azurea*, *Pontederia cordata*, *Panicum aquaticum*, entre outras. Segundo Esteves (1998) e Mees (2006), a classificação das macrófitas é assim definida: emersas, com folhas flutuantes, submersas enraizadas, submersas livres e aquáticas flutuantes.

A *Eichhornia crassipes* é uma macrófita aquática vascular (COOK, 1996). É uma monocotiledônea pertencente a família *Pontederiaceae* ou *Pontederiácea*, que possui 28 espécies, das quais, 21 são do gênero *Eichhornia* e 5 são nativas do Brasil (MOTTA & COSTA, 1984). As principais características da *Eichhornia crassipes* são: raízes fibrosas; flores dorsiventrals, cujas pétalas podem apresentar coloração que varia do lilás claro até tons de azul ou roxo escuro; folhas de coloração verde escura, brilhante, de forma arredondada ou oval, medindo entre 5 e 20 cm de diâmetro (STRANO, 1986; JOLY, 2002). A flutuação desta macrófita aquática se dá, devido a presença dos pecíolos foliares esponjosos, inflados com ar (WEBERLING & SCHWANTES, 1986). A Figura 2.1 apresenta a *Eichhornia crassipes*.



FONTE: dkimages, 2009.

**Figura 2.1 – *Eichhornia crassipes***

A reprodução desta macrófita pode ocorrer de forma sexuada, através das sementes, porém, devido aos polinizadores específicos, este processo se dá preferencialmente em regiões em que se encontram as plantas nativas. Tudo se inicia na época de floração, em outubro, e continua no verão. As flores permanecem abertas em torno de dois dias. Então, as flores murcham e a haste floral inclina-se para dentro da água. As sementes da planta se desprendem após 18 dias aproximadamente e vão para o fundo do meio aquoso, podendo permanecer dormentes por mais de 6 anos e germinar após esse período (LEE,



1979; GOPAL *et al.*, 1979; GONÇALVES, 2006). A principal forma de reprodução é a propagação vegetativa, em que há a formação de estalões na base do pecíolo, de onde surgem as novas plantas. Em climas mais quentes, como no Brasil, esse processo realiza a formação e expansão dos aguapés mais rapidamente, prevalecendo sobre a reprodução sexuada (MARTINS *et al.*, 2005).

Segundo Lorenzi (2000) e Wolverton & McDonald (1978), essa é a mais vigorosa planta daninha aquática do Brasil, pois aumenta a sua área cerca de 8 a 15% ao dia, dobrando facilmente de tamanho a cada 6 ou 7 dias quando estiver em condições propícias ao seu crescimento (POTT & POTT, 2000; TAG EL-DIN, 1992). Há divergências nos valores sugeridos pelos autores, referente à quantidade mássica que essa planta pode atingir, visto que esta depende da região e das condições climáticas. Considerando o peso da massa seca, Lorenzi (2000) afirma que a quantidade é cerca de 800 kg diários por hectare, segundo Wolverton & McDonald (1978) a produção pode ser de 360 a 480 ton/ha/ano. Porém, segundo Cossio (1993) e Volesky (2004), a *Eichhornia crassipes* aumenta a sua massa em torno de 4 a 5 ton/ha/dia de biomassa úmida, a qual possui cerca de 95% de umidade, batendo assim, o recorde como daninha aquática que mais cresce segundo o *Guinness Book* (RUBIO *et al.*, 2004). Para Polisel (2005), toda essa massa de macrófita produzida diariamente deve ser analisada e prevista nos projetos de lagoas, para que seja permitida a remoção de certa quantidade de plantas permitindo-se um controle.

Segundo Henry (2003), várias espécies de macrófitas, inclusive a *Eichhornia crassipes*, são utilizadas para evitar e minimizar a poluição de lagos, rios e até mares. Elas atuam como bioindicadores da qualidade da água, sendo possível verificar quais as medidas corretivas para tornar os meios lóticos e lênticos mais limpos. As macrófitas, em geral, podem reter e acumular metais pesados em sua estrutura (DELITE, 2007), seja através da remoção em rios e lagos, em sua forma viva (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2008; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009), ou em estudos laboratoriais, quando é utilizada a biomassa seca da mesma. Delite (2007) em seu estudo diz que a capacidade de remoção está diretamente relacionada às quantidades de macronutrientes disponíveis para a planta e à concentração de metais pesados presentes no meio

aquoso, porém se em excesso, se torna prejudicial ao crescimento da planta, reduzindo conseqüentemente a bioassorção dos metais pesados.

Segundo Delite (2007), a *Eichhornia crassipes* pode ser utilizada para variados fins como: a extração de sais de recursos hídricos, a adubação e a correção do solo em plantios, a remoção de pesticidas fosforados dos aquíferos e a fabricação de biocombustíveis. Também Polisel (2005), relata: a *Eichhornia crassipes* pode ser utilizada para a alimentação animal, tendo em vista que a sua biomassa seca é rica em carboidratos, contendo ainda, em menores quantidades, proteínas brutas e lipídeos. A planta é também utilizada como cobertura morta, servindo de adubo orgânico nos pomares, parrerais, hortas e jardins.

Por outro lado, o crescimento e a expansão da macrófita, quando não controlado, pode se propagar rapidamente no meio em que se encontra, alcançando mais de 1 m de altura e ser considerada planta daninha (METCALF & EDDY, 1991; JOLY, 2002). Segundo Kissmann (1991), na competitividade com as outras macrófitas como a *Pistia*, a *Salvinia* e a *Azolla*, o aguapé prevalece na busca de espaço nos rios e lagos e, muitas vezes, extermina completamente as outras espécies. Seed (1978) ressalta que, além da *Eichhornia crassipes* prevalecer sobre outras espécies, a concorrência maior é com ela mesma, ou seja, uma competição intra-específica.

A infestação da *Eichhornia crassipes* pode se tornar praga pesada quando: suas massas flutuantes dificultam e/ou impedem o tráfego de embarcações fluviais (JOLY, 2002; RIZZINI, 1997); a proliferação, em massa, desta planta chega a causar dificuldades na geração de energia em hidroelétricas, na captação de água e irrigação, na pesca, no lazer e no turismo. Outro agravante causado por tal infestação é a degradação do ecossistema, devido a geração excessiva de sombras, que impossibilita a formação de algas e vegetações, responsáveis pela oxigenação do meio fluvial (GASI, 1988). Porém, segundo Pitelli (1998), esta macrófita somente torna-se um problema em ambientes profundamente modificados pelo homem, como lagos e reservatórios eutrofizados, próximos a grandes centros, canais de irrigação e represas rurais.

Holm & Yeo (1980), estudaram a evapotranspiração da macrófita (quantidade de água transpirada pela planta) concluindo que, através das folhas, a evaporação de água é de 3,2 a 3,7 vezes maior do que a evaporação natural do meio fluvial sem a planta.

Segundo Dwivedi *et al.* (2008), estudos com a macrófita são realizados levando-se em conta baixo custo e abundância na natureza, além de possuírem maior capacidade de biorremocção de metais pesados, se comparados com plantas terrestres.

### 2.2 – Metais pesados

Menos de 1% das rochas da crosta terrestre são formados por metais pesados. Sua origem pode ser: litogênicos (provenientes de resíduos de rocha ou liberados pelas intempéries) e antropogênicos (adicionados ao solo pela mineração, aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes) (FERREIRA *et al.*, 2001).

Na tabela periódica existem 118 elementos químicos (KAROL *et al.*, 2003), dos quais, mais de 80 são metais. Os metais pesados ocupam a parte central da tabela. Uma das definições básicas de metal pesado foi proposta por Tan (2000), o qual sugere que, para um elemento químico ser considerado um metal pesado, este deve ter densidade maior do que 5 ou 6 g/cm<sup>3</sup>. Quanto à classificação, segundo Avila-Campos (2009), há três grupos de metais: os essenciais, onde estão incluídos o sódio, o potássio, o cálcio, o cobre, o níquel e o magnésio; os micro-contaminantes ambientais, dos quais fazem parte o arsênio, o chumbo, o cádmio, o mercúrio, o alumínio, o titânio, o estanho e o tungstênio; e os denominados essenciais e simultaneamente micro-contaminantes em que aparecem o cromo, o zinco, o ferro, o cobalto, o manganês e o níquel.

Há muito tempo a atividade humana vem depositando metais pesados no ecossistema aquático natural, mas foi a industrialização, a principal fonte desse tipo de contaminação. O material de descarte de uma indústria contém, por exemplo, metais pesados (mercúrio, cádmio e chumbo) até na fumaça lançada pelos incineradores (ALVES, 2009). Dentre os vários metais pesados que são descartados de processos industriais pode-se citar o zinco, o cobre e o cádmio,

cujos resíduos contaminam o ar, as águas superficiais e subterrâneas e os solos, degradando e alterando a flora e a fauna (CHAVES, 2008).

Do ponto de vista ambiental, existe uma crescente preocupação mundial com as graves conseqüências que o excesso de metais e outros poluentes causam ao meio ambiente. Para minimizar esses impactos são realizados, todos os anos, acordos, encontros e conferências entre vários países, com o intuito de propor medidas e limites das exposições e emissões ao meio ambiente. O mais recente encontro mundial realizado foi a Conferência de Copenhague (COP-15), realizada entre os dias 7 e 18 de dezembro de 2009. Esta conferência foi considerada a mais importante da história recente, no referente aos acordos ambientais, pois, teve por objetivo estabelecer o tratado que substituirá o Protocolo de Quioto, vigente de 2008 a 2012.

Além dos acordos realizados em escala mundial, cada nação possui as suas normativas e legislações ambientais referentes às quantidades máximas permitidas de emissão de efluentes e contaminantes no meio ambiente. No Brasil, a legislação ambiental vigente é a Resolução CONAMA 357/2005. Esta, determina as concentrações máximas de lançamento de metais pesados contidos nos efluentes industriais. Por exemplo, para águas doces de classe III<sup>1</sup> são permitidos, no máximo 5,0 mg/L de zinco total, 0,013 mg/L de cobre dissolvido e 0,01 mg/L de cádmio dissolvido.

Para microrganismo, plantas e animais, os metais pesados podem ser úteis em pequenas quantidades; porém, acima de determinadas concentrações se tornam perigosos (BRANCO, 1986). Para os seres humanos, por exemplo, o cobre, facilita a absorção da vitamina C; o ferro, o zinco, o magnésio e o cobalto fazem parte da constituição da hemoglobina; porém, se a quantidade limite desses metais for ultrapassada, eles se tornarão tóxicos, ocasionando problemas de saúde.

---

<sup>1</sup> Segundo o CONAMA 357/2005, as águas doce de classe III são águas que, após tratamento convencional ou avançado, podem ser destinadas: ao abastecimento para consumo humano, à pesca amadora, à recreação de contato secundário, à dessedentação de animais, à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras.

Dentre os metais pesados existentes foram escolhidos três: cádmio, cobre e zinco, por suas qualidades e importância, e também, devido ao emprego destes em grande escala, principalmente, nas indústrias.

Na Tabela 2.1 estão algumas propriedades que serão utilizadas para discussões dos resultados neste trabalho.

Tabela 2.1 – Correlação de propriedades físico-químicas referentes aos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II)

PROPRIEDADES	Íon metálico		
	Cd (II)	Cu (II)	Zn (II)
Configuração eletrônica	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>	[Ar]3d <sup>9</sup> 4s <sup>0</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>0</sup>
Eletronegatividade	1,69	1,90	1,65
Raio iônico (Å)	0,97	0,73	0,74
Potencial ou energia de ionização (eV)	8,99	7,72	9,39
Número de coordenação	4, 6 e 8	2 e 4	4
Potencial de redução padrão (V)	- 0,40	0,34	- 0,76

FONTE: LEE, 2000 *Apud* KLEN, 2006

Esses três íons metálicos serão utilizados nesta pesquisa e é sobre eles que será discorrido a seguir.

### 2.2.1 – Zinco

O zinco é um elemento químico, de símbolo Zn, metal bivalente, de massa atômica 65,38 g/mol e número atômico 30 (BUENO, 1996). Metal brilhante, de cor branco-azulada. É um elemento comum, encontrado no solo, na água e no ar; é um micronutriente, presente em quase todos os alimentos (PINO, 2005). No solo, o zinco está adsorvido em minerais e compostos orgânicos, principalmente na forma de precipitados. As formas mais encontradas são: a forma livre (Zn<sup>+2</sup>) e as formas complexadas (Zn(OH)<sub>2</sub> e Zn(CO)<sub>3</sub>) (MELLIS, 2006).

O zinco pode ser facilmente encontrado como material de sacrifício de outros metais como ferro e aço, em indústrias de galvanização, por ser resistente à corrosão. Também é muito utilizado em indústrias de baterias, borrachas, tintas, fertilizantes e na formação de outras ligas metálicas (ZEITOUNI, 2003; MISHRA & TRIPATHI, 2008).

Em atividades antropogênicas como a mineração, em suas bacias de rejeitos; nas metalúrgicas, na purificação do zinco, do chumbo, do cádmio e na produção de aço (KLEN, 2006); nas cinzas de processos de combustão; no uso de produtos comerciais tais como, fertilizantes à base de zinco e em conservantes de madeiras é quando a maior parte do zinco entra no ambiente (CLEMENT, 1985). Em aplicações industriais nos revestimentos, usados para evitar a corrosão, em baterias e misturado com outros metais, formando ligas de latão e bronze, o zinco se torna um perigo quando é material de rejeito em forma de composto como cloreto, óxido, sulfeto ou sulfato de zinco, podendo mobilizar-se para águas subterrâneas, lagoas e rios e acumular-se em organismos, como por exemplo, peixes (PINO, 2005). O cloreto de zinco é um material presente nos despejos das fábricas de papel e tinta; grandes quantidades de zinco são também descartadas após processo de galvanização nas indústrias (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

Segundo Clement (1985), apesar do zinco não se concentrar em plantas, nem apresentar biomagnificação através da cadeia trófica terrestre, os peixes e as algas sofrem os efeitos tóxicos do mesmo. Este metal tem capacidade de formar complexos com muitos ligantes orgânicos e inorgânicos. A mobilidade do zinco em solo ou em ambientes aquáticos dependem da solubilidade de seus compostos, do pH e da salinidade. A precipitação do zinco, em condições anaeróbicas, na presença de sulfetos, limita sua mobilidade.

Para o ser humano o zinco é fundamental, pois participa do metabolismo como cofator em mais de 300 metaloenzimas. A dose para um adulto deve ser em torno de 200 mg/dia. Quando encontrado em altas concentrações, pode diminuir a absorção de cobre e outros metais, responsáveis pela imunidade do nosso sistema, facilitando assim, a entrada de microorganismos estranhos. Se inalado, pode causar irritabilidade ao sistema respiratório além de vômitos e diarreias (DUARTE & PASQUAL, 2000; PERSON *et al.*, 2006). Também pode causar dores de estômago, enjôo e irritação na pele. Quando a exposição ocorre com grandes quantidades e por período prolongado pode levar a anemia e esterilidade (PINO, 2005).

### 2.2.2 – Cobre

O uso do cobre remonta a dados pré-históricos. Segundo Moreira (2007), o metal foi descoberto há mais de 6000 anos, em Chipre. O nome vem do latim Cuprum e do grego Kypros. De cor avermelhada, o cobre é um elemento químico, metal, símbolo Cu, de massa atômica 65,57 g/mol e número atômico 29 (BUENO, 1996). Por possuir características como alta dureza, maleabilidade e tenacidade, dentre outras, este metal tem um papel fundamental na ciência, no desenvolvimento de novas tecnologias e na melhoria da qualidade de vida da humanidade.

O progresso tecnológico e científico fez com que o consumo do cobre aumentasse em vinte vezes nos últimos 25 anos. Produzido principalmente em países como Estados Unidos e China; os países de relevância econômica são os principais usuários (SELVAGE & LEE, 2007). O cobre, segundo os autores, faz parte do processo de desenvolvimento e evolução da humanidade e é utilizado a cada dia em novas aplicações; por exemplo, o cobre participa de todo o processo de coleta de energia solar, desde a construção dos coletores, que captam e transferem a energia, até a condução dos fluidos em altas temperaturas.

Devido às condições físicas e à ação bactericida, o metal mantém ótimas condições de higiene nas tubulações, na conservação de recursos, na redução de resíduos, na eficiência energética, na diminuição dos efeitos nas mudanças climáticas, na reciclagem e no aumento dos ciclos de vida de diversos produtos (SELVAGE & LEE, 2007).

Segundo os autores, o cobre tem papel fundamental nas indústrias do transporte, na eletrônica, na construção, na agricultura, na energia, na saúde e nas novas tecnologias. Tem ainda atuação importante na exploração mineral, na produção de ligas, na fabricação de utensílios de cozinha, de equipamentos químicos e farmacêuticos, de moedas e de dispositivos anticoncepcionais intra-uterinos, entre muitas outras aplicações.

Na área industrial elétrica, o cobre participa por seu alto poder de condução e, nas tubulações de água, por sua inércia química. Sua participação é também de grande importância na mineração e na metalurgia, sendo

consideradas as duas que geram maior quantidade de efluentes contendo cobre (WU, 2007). O cobre ainda é utilizado amplamente na escala de radiadores de automóveis e no tratamento de superfícies metálicas (MELLIS, 2006).

Na agricultura, diversos compostos contendo cobre são utilizados. Um exemplo é o sulfato de cobre que controla a ferrugem das plantas. Conforme Felix (2005), o cobre tem pouca mobilidade nos solos e, por isso, se acumula na camada mais superficial.

Este nobre metal, também é ingerido pelo ser humano. Em quantidades diárias de até 20 mg são benéficas. Os exageros de consumo do cobre causam danos no fígado e nos rins (ARAÚJO *et al.*, 2007). O essencial é uma dose de 4 a 5 mg/dia, pois assim o cobre desempenha seu papel auxiliando o fígado a manter o ferro. Se estiver em baixas concentrações, pode causar anemia (LEE, 2000). O acúmulo excessivo do cobre no corpo humano é depositado no cérebro, ossos e pâncreas, resultando no mal de Wilson: um mal que causa sérios problemas hepáticos, podendo levar o portador deste à morte (VOLESKY, 1990).

Segundo Lee (2000), o único íon encontrado em solução é o  $\text{Cu}^{+2}$ , por isso é a sua forma mais estável e disponível. Já o íon  $\text{Cu}^{+}$  só existe em compostos sólidos insolúveis ou em complexos. O autor relata ainda que a sua forma  $\text{Cu}^{+3}$  são oxidantes fortes que conseguem oxidar até a água, porém essa forma só ocorre em complexos estabilizados ou em compostos insolúveis. O íon hidratado  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  forma-se quando o hidróxido de cobre ou nitrato de cobre são dissolvidos em água.

### 2.2.3 – Cádmi

O cádmio ou cadmium é um elemento químico, metal, símbolo Cd, de massa atômica 112,41 g/mol e número atômico 48 (BUENO, 1996). Na natureza não há cádmio em estado livre, encontra-se sulfeto de cádmio na composição da Greenockita, sem valor comercial (PINO, 2005). Segundo Avila-Campos (2009), o cádmio quase sempre está junto com o zinco, em proporções que variam de 1:100 a 1:1000, na maioria dos minérios e solos. O cádmio, como mineral, se apresenta combinado com oxigênio, cloro e enxofre. Oxida-se com facilidade. É



um metal que pode ser dissolvido por soluções ácidas e pelo nitrato de amônio. Quando queimado ou aquecido, produz o óxido de cádmio, pó branco e amorfo ou na forma de cristais de cor vermelha ou marrom. É obtido como subproduto da refinação do zinco e de outros minérios, como chumbo-zinco e cobre-chumbo-zinco.

Além de altamente tóxico, devido sua ampla distribuição e aplicação industrial, é também considerado um dos elementos mais perigosos, dentre os metais contaminantes, presentes nos alimentos e no meio ambiente (REILLY,1991). Cerca de 80% do consumo mundial do cádmio é feito por países industrializados. Dentre os maiores consumidores estão os Estados Unidos, o Japão, a Bélgica, a Alemanha, a Grã-Bretanha e a França. As principais aplicações do cádmio são como componentes de baterias de Ni-Cd, revestimento contra corrosão, pigmentos de tintas, estabilizante, além de ser elemento de liga para indústria eletrônica (TENÓRIO & ESPINOSA, 2009).

Segundo Moore & Ramamoorthy (1984), foi a partir da década de 40 que os efeitos prejudiciais à saúde, associados à exposição ao cádmio começaram a ser divulgados. É considerado como um elemento de vida biológica longa, de 10 a 30 anos e de lenta excreção pelo organismo humano, podendo ser absorvido por via respiratória e/ou intestinal. A toxicidade cumulativa no organismo causa problemas de saúde a nível renal, neurológico, ósseo, cerebral e gastrointestinal. O indivíduo também pode apresentar doenças como anemia, enfisema pulmonar e câncer. Sintomas como náuseas, vômitos, diarreia e dores de estômago também podem estar presentes (FERREIRA *et al.*, 2005).

Na agricultura, segundo Avila-Campos (2009), uma fonte direta de contaminação pelo cádmio é a utilização de fertilizantes fosfatados, sendo maior a captação de cádmio pelas plantas quando o pH do solo for baixo, podendo este metal parar nos mananciais de água potável. Bizarro (2007) realizou o teste do teor de cádmio em solos com fertilizantes fosfatados e encontrou concentrações de até 42 mg de cádmio por Kg de terra. Para Cobbet (2000), a toxicidade do cádmio pode provocar redução da taxa de fotossíntese de plantas, levando a alterações nas atividades enzimáticas e metabólicas, afetando assim, o seu crescimento. Porém, Sandalio *et al.* (2001)

revela que ao cádmio é atribuído o papel de interventor na absorção e distribuição dos macro e micronutrientes.

Em água, a concentração do cádmio, é inversamente proporcional ao pH e ao teor da matéria orgânica. O metal não sofre grande influência pelo potencial de oxi-redução da água, devido à somente existir em água no estágio de oxidação (+2), (CALLAHAN *et al.*, 1979).

O cádmio é um dos metais pesados encontrado no petróleo. É utilizado em diversas atividades industriais dentre as quais se destacam: o revestimento metálico em indústrias automobilísticas, espaciais, telecomunicações, metalurgia, utilização em pigmentação de tinta e industrialização de plásticos e borrachas (DANG *et al.*, 2009 e MELLIS, 2006) e como estabilizador na indústria de plásticos, inibindo a degradação do PVC (MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994). Segundo este autor, o metal também é utilizado em: componente de acumuladores alcalinos, constituintes de solda e amálgama, liga de baixa fusão, produção de cabos de alta condutividade, cura da borracha, indústria de vidro, fotografias, processos de gravuras, como endurecedor para o cobre e como anti-helmíntico para aves e suínos.

Parte do cádmio encontrado no meio ambiente é liberada por atividades humanas, por exemplo, a queima de resíduos urbanos e combustíveis fósseis e parte é liberado naturalmente, nos rios pela decomposição de rochas, no ar pelos incêndios florestais e atividades vulcânicas (PINO, 2005).

O cádmio não reage com o oxigênio do ar, mas forma o óxido quando aquecido. Também não se deixa atacar por hidróxidos cáusticos, nem pela água; além de reagir com o vapor d'água quando aquecido, formando cloreto e sulfato de cádmio, estáveis e não sujeitos a reações fotoquímicas. Em geral o cloreto de cádmio e acetato de cádmio são mais absorvidos e mais tóxicos que outros compostos (MASON *et al.*, 1988).

### **2.3 – Alguns métodos convencionais de remoção de metais pesados**

Avanços tecnológicos tem gerado acúmulo de resíduos que, ao serem descartados ficam a mercê, ocasionando danos ao nosso planeta. Preocupações com a não poluição e não contaminação do meio ambiente e com

o bem estar dos seres humanos vem ganhando importância social e econômica. Seja por força da lei ou pela conscientização das pessoas, o fato é que cada indústria é responsável pelos descartes que produz e deve dar destino a estes, a fim de evitar ou minimizar a poluição. Uma empresa hoje, independente do seu porte, somente pode iniciar suas atividades após receber o visto legal para o funcionamento se tiver construído estações de tratamento para os efluentes industriais resultantes de suas atividades. Segundo Pino (2005), na composição dos resíduos produzidos pelas indústrias atualmente, 10% é metal pesado. A etapa de despoluição das águas que foram utilizadas nos processos industriais é fundamental, visto que as consequências da poluição advinda deste processo foram evidenciadas desde meados do século XX.

São vários os métodos para a redução dos efluentes industriais e que, apesar de parecerem tecnicamente fáceis, nem sempre são de custo baixo. Dentre os métodos convencionais mais utilizados para o tratamento de efluentes pode-se citar: precipitação química (RIZK *et al.*, 2007; FERREIRA FILHO *et al.*, 2009), oxidação ou redução (ALMEIDA *et al.*, 2004; BRITTO & RANGEL, 2008) filtração (BRIÃO & TAVARES, 2007), troca iônica (WELTER, 2009), coagulação (FOCO & TERÁN, 2007; VIDAL & CAMPOS, 2009), tratamento eletroquímico (RÉGIS & BIDÓIA, 2006; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009), processos de separação com membranas (CARVALHO *et al.*, 2009) e adsorção (KLEN, 2006; PIETROBELLI, 2007; PIETROBELLI *et al.*, 2009; DANG *et al.*, 2009; FEBRIANTO *et al.*, 2009). Não raramente, alguns estes métodos apresentam-se restritos por inviabilidade técnica ou econômica, especialmente quando os metais estão dissolvidos em grandes volumes de água e em concentrações relativamente baixas (VOLESKY, 2004; RODRIGUES *et al.*, 2006). De forma resumida serão apresentados esses métodos e posteriormente, uma revisão sobre adsorção e biossorção por se tratar dos métodos utilizados neste trabalho.

### 2.3.1 – Precipitação química

Muitas aplicações industriais e científicas utilizam reações químicas. É de praxe realizar a precipitação, durante a reação química, pela adição de coagulantes como cal, sais de ferro ou polímeros orgânicos, para formar um

sólido. Este sólido, devido a mudança química é chamado precipitado (substância insolúvel) e pode formar-se também quando a solução for supersaturada por um composto. O sólido formado, dependendo da sua densidade em relação ao solvente, pode tanto se depositar no fundo da solução como ficar flutuando. Este sólido poderá ser coletado por filtração, centrifugação ou decantação. O grande problema deste método é, muitas vezes, a formação de lodo contendo compostos tóxicos (RIZK *et al.*, 2007; FERREIRA FILHO *et al.*, 2009).

### 2.3.2 – Oxidação ou redução

Enquanto que na semi-reação de oxidação há perda de elétrons, na semi-reação de redução há ganho, porém, as reações de oxidação e redução podem ocorrer juntas, na mesma reação química, neste caso é denominada óxido-redução. Segundo Alves (2009), tanto a oxidação como a redução podem ocorrer em três circunstâncias: ao se adicionar/perder oxigênio à substância, quando a substância perde/ganha hidrogênio ou quando a substância perde/ganha elétrons, respectivamente. Óxido-redução são reações que transferem elétrons entre substâncias, fazendo com que o número de oxidação (nox) de uma substância aumente, enquanto o nox de outra substância diminui. A extração do ferro é um exemplo desta reação utilizada pela indústria. No alto-forno ocorre a combinação do minério de ferro com o monóxido de carbono (CO). Nessa reação, o minério perde oxigênio para formar o ferro (Fe) e o CO recebe oxigênio para formar o CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono).

### 2.3.3 – Filtração

A filtração simples é o processo usado para separar uma mistura heterogênea sólido-líquida ou sólido-gasosa. Na medida em que passa o líquido ou o ar pelo dispositivo poroso, chamado filtro, as partículas sólidas ficam retidas neste. Dependendo do caso a que se destina o fluido/ar resultante do processo, este apresenta maior teor de pureza, podendo até mesmo ficar menos carregado de agentes poluentes: físicos, químicos e/ou biológicos.

### **2.3.4 – Troca iônica**

Segundo Gonzales (2009), a operação de troca iônica é a troca entre íons, presentes numa solução e íons sólidos presentes no trocador iônico. Os trocadores iônicos classificam-se pela natureza, pela estrutura e pelo grupo funcional. Quanto à natureza os trocadores podem ser orgânicos e inorgânicos. Quanto à estrutura eles se diferenciam em: gel, resinas macro e isoporosas. Pelo grupo funcional as resinas podem ser: catiônicas de ácido fraco e forte, aniônicas de bases fracas e fortes ou quelantes.

### **2.3.5 – Coagulação**

O processo de coagulação em meio aquoso é realizado pela adição de um agente floculante, com a finalidade de aglutinar as impurezas que se encontram em suspensão fina. É a primeira etapa realizada na ETA (Estação de Tratamento da Água), quando a água bruta (proveniente de rios e lagos) recebe uma dosagem de sulfato de alumínio para floculação dos sedimentos (VIDAL & CAMPOS, 2009).

### **2.3.6 – Tratamento eletroquímico**

Segundo Dutra *et al.* (2002), o processo de oxidação eletroquímica de cianeto demonstra ser uma alternativa viável para tratamento de efluentes, uma vez que requer equipamentos simples e de fácil controle operacional, mesmo em pequenas unidades de mineração e galvanoplastia. É um processo que não gera intermediários tóxicos (lamas com elevados teores de metais pesados), recuperando o metal contido na solução de forma pura, além de, em alguns casos, dispensar tratamentos adicionais.

### **2.3.7 – Processos de separação com membranas**

Membranas artificiais são utilizadas em variados processos industriais como agente de separação de compostos. Carvalho *et al.* (2009) realizou estudos com membranas para efetuar a separação de água e óleo. Com os

avanços da tecnologia, novas membranas foram desenvolvidas, tornando-se mais seletivas e mais permeáveis chegando atualmente a um custo muito baixo. Com isso a aplicabilidade desse processo tem se alargado para vários setores, como por exemplo, dessalinização da água, hemodiálise e separação de gases.

### 2.4 – Adsorção

Adsorção é um processo que ocorre espontaneamente, onde há a retenção de um elemento ou substância de uma fase líquida na superfície de uma fase sólida (MOREIRA, 2004; PINO, 2005). Ou ainda, é a fixação ou o processo de remoção de moléculas solúveis em uma fase líquida por partículas em suspensão na mesma fase ou por superfícies porosas (fase sólida) (PINHEIRO, 2007). O elemento que fica retido na fase sólida é o adsorbato e a superfície sólida que retém o elemento ou substância em solução é o adsorvente.

Segundo Crispim (2009), em um processo de adsorção, a transferência do soluto pode ser uma transferência de massa ou uma difusão intrapartícula ou uma combinação entre as duas formas (JÚNIOR CAVALCANTE, 1998; CRISPIM, 2009). O processo é realizado em três etapas:

- Transporte de massa através de um filme estagnado ou camada líquida ao redor da partícula adsorvente;
- Transferência de massa dentro da estrutura interna do sólido poroso até os sítios de adsorção;
- Adsorção propriamente dita nos sítios.

Geralmente, a quantidade total adsorvida varia de 5 a 30% do peso do sólido adsorvente, mas pode chegar até 50% de remoção dependendo do adsorvente (VOLESKY, 1990; *Idem*, 2004). Segundo Gomide (1980), quanto maior for a razão entre a área de superfície de contato e a massa de adsorvente, mais favorável se tornará a adsorção, devido ao fato da massa de adsorvente possuir maior área de contato disponível para reter o adsorbato.

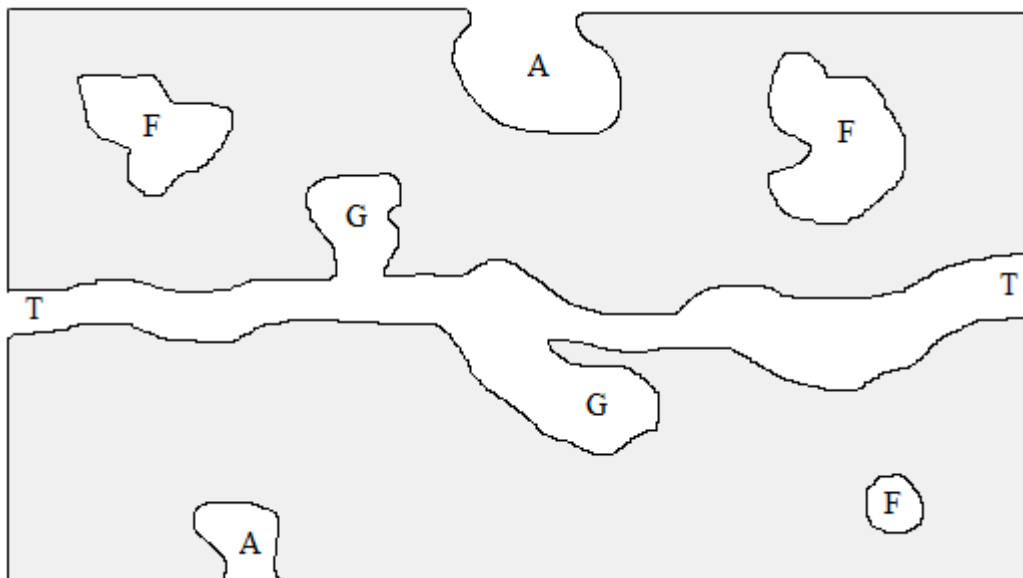
Para obter resultados satisfatórios em remoções de efluentes, o adsorvente deve possuir: alta capacidade de adsorção para reduzir a quantidade

de adsorvente utilizada, grande área superficial externa e interna para aumentar a capacidade de adsorção, alta seletividade para realizar uma separação adequada, cinética favorável entre o adsorvente e o adsorbato, estabilidade térmica e química e baixíssima solubilidade para preservar as características da adsorção e do adsorvente, dureza e força mecânica para evitar o estrangulamento dos poros e a erosão das partículas, nenhuma tendência de realizar reações químicas indesejáveis e custo relativamente baixo (SEADER & HENLEY, 1998). As estruturas porosas são classificadas pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) conforme descrito abaixo:

- Poro aberto (A): são os poros que possuem comunicação com o meio externo;
- Poro fechado (F): são os poros que são isolados dentro do grânulo (adsorvente);
- Poro de transporte (T): são os poros que permitem o fluxo de um fluido, ou seja, é uma cavidade que liga os dois extremos do grânulo;
- Poro tipo gaiola (G): são os poros que se ramificam do poro de transporte não efetuando a comunicação com o meio externo.

Um detalhe importante sobre o poro fechado é o fato dele não estar associado com a adsorção e a permeabilidade das moléculas, porém existe a influência desse poro nas propriedades mecânicas dos materiais sólidos (KANEKO, 1994).

Na Figura 2.2 é possível visualizar melhor os diferentes tipos de poros em um sólido.



Legenda: A – Poro aberto; F – Poro fechado; T – Poro de transporte; G – Poro tipo gaiola.

**Figura 2.2 – Diferentes tipos de poros segundo a IUPAC**

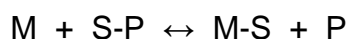
A acessibilidade à superfície dos materiais porosos aos gases e líquidos é de grande importância em processos de adsorção e também em reações heterogêneas (CIOLA, 1981). Essa facilidade ou dificuldade de retenção das moléculas na superfície do adsorvente também é influenciada pelo tamanho do poro, o qual é classificado pela IUPAC, conforme é descrito abaixo:

- Microporo: 0 ~ 2 nm (0 ~ 20 Å)
- Mesoporo: 2 ~ 50 nm (2 ~ 50 Å)
- Macroporo: 50 ~ 7500 nm (0,05 ~ 7,5 µm)
- Megaporo: maior que 7500 nm (maior que 7,5 µm)

Os adsorventes podem ser escolhidos de acordo com o tamanho dos poros para que o soluto possa ser adsorvido em sua superfície com maior eficácia. De maneira geral, os microporos possuem alta capacidade de adsorção e portanto são utilizados em moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes. Os macro e megaporos possuem poros muito grandes para realizar a adsorção e, portanto, são normalmente considerados sem importância para a adsorção e, geralmente, são utilizados como meio de transporte para as moléculas gasosas (KANEKO, 1994).



Dentro dos poros e na superfície do adsorvente as reações de adsorção dependem do tipo de íons solúveis no meio aquoso, da natureza química do adsorbato e da natureza da superfície do adsorvente. Assim, os íons do eletrólito aquoso migram para a superfície sólida do adsorvente que está eletricamente carregada (PINHEIRO, 2007). A representação da principal etapa da adsorção, a troca iônica é representada como uma reação química e segue a forma:



Sendo: M → o íon ou elemento a ser adsorvido (adsorbato);

S → o sítio ativo do adsorvente;

P → os grupos ligantes presentes na superfície sólida do adsorvente (R-COOH e R-OH).

Os cátions que estão nos grupos ligantes, presentes na superfície sólida do adsorvente, são substituídos pelos íons metálicos, presentes na solução. A adsorção está relacionada à tensão superficial das soluções e a intensidade deste fenômeno depende da temperatura, da natureza e a concentração do adsorbato, da natureza e estado de agregação do adsorvente e do fluido em contato com o adsorvente (RUTHVEN, 1984; VOLESKY, 2004).

### 2.4.1 – Adsorção física

A adsorção física ocorre quando as moléculas do adsorbato são reversivelmente retidas na superfície do adsorvente por forças de van der Waals. Estas interações são muito fracas e atuam apenas quando as moléculas estão bem próximas umas das outras. Isso ocorre devido às forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida serem maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (FOUST *et al.*, 1982; CLAUDINO, 2003). A intensidade das forças de van der Waals é proporcional ao volume das moléculas, pois quanto maior for a distância entre elas, menor se torna a atração núcleo-elétron e, por isso, mais fortes serão as deformações nas nuvens eletrônicas e mais fortes os dipolos induzidos. Este fato ocorre devido as moléculas grandes serem mais facilmente polarizáveis, uma vez que possuem mais elétrons e estes estão mais afastados do núcleo (RUTHVEN, 1984).

Na adsorção física, como não ocorrem reações, as propriedades químicas do adsorbato não são modificadas, além de haver a possibilidade da formação de várias camadas de moléculas adsorvidas (GOMIDE, 1980).

No interior do sólido, as moléculas do soluto são completamente circundadas por outras moléculas similares e assim sujeitas às forças de equilíbrio, as quais são suficientemente fortes para aprisionar as moléculas do soluto com o qual o sólido está em contato (RAMALHO, 1983).

Com o acréscimo da temperatura durante a adsorção, ocorre uma diminuição considerável da quantidade adsorvida, como pode ser verificado em trabalhos como Pietrobelli (2007), Kubilay *et al.* (2007) e Ghodbane *et al.* (2008), pois a agitação térmica pode ser maior que a força de van der Waals diminuindo-se assim essa quantidade adsorvida (RUTHVEN, 1984).

### **2.4.2 – Adsorção química**

Na adsorção química ocorrem transferências de elétrons, havendo possível ligação entre o adsorbato e o adsorvente. É um processo que ocorre rapidamente, com a formação de uma só camada, no qual ocorre a formação de radicais e átomos ligados ao adsorvente, tornando-se, muitas vezes, um processo irreversível. Este fato faz com que a adsorção química entre em equilíbrio muito rapidamente (VOLESKY, 1990; *Idem*, 2004). Por este motivo este tipo de adsorção é favorecida por uma diminuição de temperatura e também por um aumento de pressão (RUTHVEN, 1984).

### **2.4.3 – Diferenças entre adsorção física e adsorção química**

Na Tabela 2.2, estão apresentadas as principais diferenças entre as adsorções física e química.

Tabela 2.2 – Principais diferenças entre a adsorção física e a adsorção química

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Pode haver transferência de elétrons
Energia de adsorção de 2 a 6 kcal/mol	Calor de adsorção de 10 a 200 kcal/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento da temperatura acima daquela de adsorção
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	Somente há formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas (precisa de ionização para liberação de calor)
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

FONTE: FOUST *et al.*, 1982.

## 2.5 – Biossorção

Dentre as várias definições para a biossorção, uma das mais utilizadas é a que remete ao processo no qual os sólidos de origem vegetal ou microorganismos são utilizados para a retenção, remoção ou recuperação de metais pesados de um ambiente líquido ou gasoso (MURALEEDHARAN *et al.*, 1991). Volesky (2004) definiu diferentemente as biomassas ativas e passivas, chamando a biossorção de plantas vivas como bioacumulação, para que, dessa forma, fosse possível enfatizar a diferença entre elas. Sobre a bioacumulação, o autor ainda diz que, a sorção utilizando células vivas ou ativas pode envolver ou não o metabolismo das mesmas.

Estudos na área de bioacumulação com plantas e microorganismos têm sido realizados freqüentemente devido a sua eficácia na remoção de metais, porém torna-se necessário proporcionar certas condições nutritivas ao meio para que o mesmo possa obter a capacidade máxima de remoção pelo organismo utilizado (SEKHAR *et al.*, 2003). Muitas vezes as condições que o efluente possui pode se tornar tóxico para a biomassa viva utilizada, inviabilizando a sua utilização na remoção (CHURCHILL *et al.*, 1995; SHENG *et al.*, 2004). Espinoza-Quiñones *et al.* (2008) realizaram um estudo na remoção de Cr(III) e Cr(VI) utilizando as biomassas vivas das macrófitas *Eichhornia crassipes*, *Salvinia auriculata* e *Pistia stratiotes*, obtendo remoções de até 90%. Espinoza-Quiñones *et al.* (2009) utilizaram a biomassa viva da macrófita *Salvinia auriculata* para efetuar a remoção de chumbo de um efluente, demonstrando que a maior remoção ocorre nas primeiras 24 horas de adsorção e que, além disso, durante a biossorção pode ocorrer a redução do metal.

Dentre os biossorventes utilizados nos processos de remoção de metais pesados é possível destacar a utilização de restos industrializados de origem vegetal tais como: casca de pinhão e de avelã, talos de uvas, borras e restos de café e chá, casca de amendoim, lignina modificada, sabugo de milho, casca de arroz, casca de banana e laranja, polpa da beterraba e bagaço moído de azeitonas (VAGHETTI, 2009). Em estudos com biomassas mortas, Pietrobelli *et al.* (2009) fizeram a adsorção de Cd(II), Cu(II) e Zn(II) utilizando a biomassa morta da macrófita *Egeria densa*. Os tempos de equilíbrio para os metais variaram de 45 a 60 min., com a maior remoção nos 10 primeiros minutos de remoção. Módenes *et al.* (2009) também utilizando a *Egeria densa*, obtiveram remoção de 70% de Cd(II) em um tempo de equilíbrio de 45 min.

Os sistemas utilizados pelas formas ativa e passiva para a remoção de metais pesados diferem entre si, porque as formas ativas se tornam mais complexas para seu estudo por envolverem rotas metabólicas de bioacumulação (BROOKS, 1998), mas nas remoções de íons metálicos por biomassas mortas, o sistema é estabelecido por processos físicos e químicos ocorridos entre adsorvente e adsorbato (VAGHETTI, 2009). Existem vários processos que ocorrem durante a biossorção dos íons metálicos tais como: quimiossorção ou

adsorção química, fisiossorção ou adsorção física, quelação, complexação, adsorção-complexação nos poros, troca iônica, microprecipitação, condensação de hidróxidos na superfície, ligação covalente e adsorção na superfície (BRADY & DUNCAN, 1994; DEMIRBAS, 2008). As características físicas e químicas da estrutura do adsorvente e as propriedades do adsorbato são responsáveis pela intensidade da capacidade de biossorção (VOLESKY, 1990).

Dentre as características acima citadas, alguns dos principais processos que ocorrem com maior frequência na adsorção são (VOLESKY, 1990):

- Complexação: é a formação de um complexo a partir da associação de duas ou mais espécies;
- Coordenação: é a ligação de um átomo central de um complexo com outros átomos por ligação covalente;
- Quelação: é a formação de complexos através de um composto orgânico unido ao metal por pelo menos dois sítios;
- Troca iônica: é a troca de íons formando espécies moleculares;
- Adsorção: é a sorção através da superfície do tecido orgânico do adsorvente;
- Precipitação inorgânica: é a alteração das características no meio aquoso levando a uma precipitação do despejo.

Dentre todos esses processos, a troca iônica é o principal mecanismo na biossorção de metais. Esta hipótese foi concretizada como verdade em um estudo, em batelada, onde a biomassa foi pré-tratada com ácido e, em seguida, submetida à sorção, sem ajuste de pH. Então, constatou-se um decréscimo do pH da solução e, a partir desses resultados, confirmou-se a hipótese de troca iônica entre os cátions e os metais pesados (COSSICH, 2000).

A biossorção tem por característica reações rápidas e reversíveis dos íons metálicos com os grupos poliméricos funcionais da parede celular da biomassa envolvendo um ou mais dos processos descritos acima (VOLESKY, 1990). Além de possuir esses fatores positivos quando se trata do uso de biomassas no tratamento de efluentes, ainda se pode citar outros pontos favoráveis e atrativos

para a utilização desses bioissorventes inativos. Quando comparado com outros métodos convencionais, a bioissorção possui as seguintes características (VOLESKY, 1990; *Idem*, 2004; PIETROBELLI, 2007; VAGHETTI, 2009):

- Obtenção de rápidas remoções, com altas eficiências, sem ser necessário a adição de nutrientes ao meio, reduzindo-se assim os custos no processo de tratamento;
- Baixo valor comercial da biomassa, adquiridos pela alta disponibilidade na natureza ou por se tratarem de rejeitos de processos industriais;
- Possuem alta taxa de renovação no meio ambiente, o que garante a sua disponibilização nos processos de tratamento;
- Cada região possui distintas condições vegetativas e climáticas, gerando desta forma, uma gama ampla de biomassas potencialmente utilizáveis para a bioissorção. Esse fato é favorável para as indústrias localizadas nas proximidades, pois desta forma é possível reduzir os custos com transportes;
- A preparação de um bioissorvente é de simples execução, baseado em tratamentos físicos de baixo custo, tais como: lavagem, secagem, trituração e peneiração. Após a realização desses procedimentos, o material granulado gerado já pode ser empregado como adsorvente;
- Em poucos casos há a necessidade do emprego de insumos químicos para o tratamento e preparação da biomassa usada na bioissorção, tornando o processo menos dispendioso e mais prático;
- Pode-se recuperar o metal adsorvido na bioissorção realizando a dessorção ou a incineração do bioissorvente, de acordo com a viabilidade dos processos. Na dessorção, além do custo do processo, é necessário conhecer as características do adsorbato e do adsorvente para saber se há resistência adequada do bioissorvente para a sua reutilização. Quanto à incineração, é

necessário possuir um sistema efetivo e adequado para reduzir as emissões atmosféricas de gases tóxicos ao meio ambiente.

Porém, como em todo processo, na bioissorção também existem pontos desfavoráveis, dentre os quais pode-se citar a heterogeneidade das características adquiridas na estrutura do bioissorvente durante o seu crescimento. Essa diferença entre amostras de biomassa se deve, principalmente, às diferenças climáticas e nutritivas que o bioissorvente é submetido quando está em sua forma ativa. Outro fator que é considerado desfavorável é a questão da incineração da biomassa após o seu uso, pois se não for controlada ocorre a emissão de gases atmosféricos, os quais, em larga escala são prejudiciais ao meio ambiente (AHLUWALIA & GOYAL, 2007).

De uma análise comparativa entre as vantagens e desvantagens apresentadas, nota-se que a bioissorção é uma ferramenta atrativa para a utilização em tratamentos de metais pesados, apesar da sua aplicação contínua e crescente de diversos tipos de biomassas na remoção de metais em efluentes, alguns fatores do processo devem ser observados e otimizados para que possam ser atingidas as melhores condições no processo de tratamento, dentre as quais pode-se citar: pH, concentração do soluto e da biomassa, força e natureza dos íons presentes (cátions, ânions e compostos orgânicos) e temperatura de sorção (VOLESKY, 1990). Esses fatores se tornam complexos e desafiadores em estudos que envolvem efluentes industriais, devido a quantidade de íons metálicos, compostos e impurezas que interagem e competem entre si, por sítios ativos do bioissorvente.

Quando o quesito em estudo é a concentração do soluto, a eficiência de remoção dos íons pelo bioissorvente se reduz quando aumenta-se a presença dos íons metálicos, uma vez que, utilizando a mesma quantidade de biomassa para a bioissorção, os sítios ativos ficam saturados mais rapidamente do que em concentrações menores (FOUST *et al.*, 1982; VOLESKY, 1990; SEKHAR *et al.*, 2003).

Para o fator pH de sorção, em meios mais alcalinos ocorre um aumento da taxa de adsorção, uma vez que, em pHs ácidos a remoção é menor devido ao fato de existir uma competição pelos sítios ativos do bioissorvente entre os íons

metálicos e os íons de hidrogênio (presentes em meio ácido). Porém, não é essa a única causa da redução do potencial de biossorção em meios ácidos. Os sítios ativos dos biossorbentes, em geral possuem uma natureza ácida fraca e quando eleva-se o valor do pH ocorre a desprotonação da sua estrutura, facilitando assim a captura dos cátions de metais pesados presentes no efluente (PAGNANELI *et al.*, 2003). Em pHs baixos, a superfície da biomassa, cheia de íons de hidrogênio, torna-se mais positiva, reduzindo a capacidade de sorção dos metais (SAEED *et al.*, 2005).

Sekhar *et al.* (2003) em estudo da remoção de metais com biomassas mortas, utilizaram vários valores de pH, os quais foram variados de 1 a 7. Nos resultados obtidos, foi apontado o maior seqüestro de íons entre os pHs 4 e 5, porém a taxa de remoção se manteve constante até valores de pHs próximos de 7. Esse fato se explica devido a maioria dos metais estarem ionizados como espécies catiônicas e, assim, os grupos carboxilas da estrutura da biomassa ficam dissociados, deixando a sua superfície carregada negativamente, gerando então, interações entre a superfície negativa e os cátions metálicos (SCHIEWER & VOLESKY, 1995). Além disso, quando os íons metálicos precipitam, geralmente, em soluções com pHs entre 5 e 6, ocorre uma dificuldade da biomassa em seqüestrar os íons da solução (VOLESKY & HOLAN, 1995). Pietrobelli (2007) em seu estudo na remoção de Zn(II), Cu(II) e Cd(II), ao realizar o teste de precipitação desses metais, verificou que o Cu(II) e o Cd(II) iniciavam a sua precipitação em pH 5 e o íon Zn(II) a partir do pH 5,5. Módenes *et al.* (2009), obtiveram a melhor taxa de remoção para os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II), pela macrófita *Egeria densa*, em pH 5.

Para a realização de uma biossorção que aproveite o máximo da capacidade do biossorvente é necessário antes, realizar estudos aprofundados da temperatura de biossorção, que normalmente está situada entre 10 e 70°C (COSSICH, 2000). Estudos têm demonstrado que as temperaturas ideais para a maioria dos biossorbentes estão na faixa de 20 a 35°C. Nesse intervalo tem-se obtido os melhores resultados para a biossorção, podendo muitas vezes, realizar o tratamento em temperatura ambiente (aproximadamente 20°C para a água), reduzindo-se assim, os custos de energia durante o processo. Como exemplo,



pode-se citar Bunluensin *et al.* (2007) que obteve a capacidade máxima de remoção em  $0,268 \text{ mEq.g}^{-1}$  do íon Cd(II) pela macrófita *Hydrilla verticillata* na temperatura de sorção de  $25^{\circ}\text{C}$ . Klen (2006) obteve, na temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$ , as melhores capacidades de adsorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) pela alga *Sargassum filipendula*. Módenes *et al.* (2009) obtiveram a melhor taxa de remoção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II), pela macrófita *Egeria densa*, em  $30^{\circ}\text{C}$ .

### 2.6 – Mecanismo de biossorção

As plantas aquáticas possuem grande área superficial e grupos funcionais químicos na superfície das células, devido ao fato das mesmas necessitarem absorver os nutrientes essenciais a sua sobrevivência; porém, quando seca, a biomassa continua com essas propriedades que se tornam positivas para a adsorção de metais pesados e outros compostos tóxicos. Biomassas mortas podem aumentar a capacidade de biossorção proporcionando uma captação rápida e eficiente dos íons metálicos, fazendo com que o biossorvente comporte-se como uma resina de troca-iônica e desta forma, os metais podem ser desorvidos rapidamente e recuperados (SHENG *et al.*, 2004). Thomé (2008) relata que em plantas como a *Potamogeton lucens*, os nutrientes são retirados em maior quantidade pelas folhas, mas na *Salvinia sp* e na *Eichhornia crassipes* as maiores remoções são realizadas pela raízes.

Cada mecanismo que ocorre na biossorção dos metais se difere de um biossorvente para outro, devido ao fato dos mesmos estarem diretamente relacionados aos grupos funcionais químicos existentes em sua estrutura (BROOKS, 1998). Esses grupos normalmente estão presentes nas estruturas contidas na parede celular da biomassa que engloba macromoléculas de celulose organizadas na forma de microfibrilas cercadas por lignina, pectina, hemiceluloses e pequenas porções de proteínas vegetais (DEMIRBAS, 2008). As macromoléculas presentes nas estruturas das biomassas de biossorventes, normalmente possuem grupos funcionais químicos, como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, fenóis e éteres. Esses grupos tendem a doar elétrons para o cátion metálico realizando dessa forma a ligação entre o íon metálico e o biossorvente (DEMIRBAS, 2008).

Na biossorção, a remoção dos íons metálicos se dá, geralmente, por interações físico-químicas ou troca iônica, entre os íons e os grupos funcionais, presentes na superfície do biossorvente, geralmente o radical é o grupo carboxila ( $-\text{COO}^-$ ) (VOLESKY, 1990). O sítio do biossorvente possui a tendência de substituir os metais alcalinos e alcalinos terrosos, presentes nele, por metais de transição (SCHNEIDER, 1995; SCHNEIDER & RUBIO, 1999). O metabolismo da biomassa seca não altera o mecanismo de adsorção, desempenhando assim, uma efetividade ótima na remoção dos íons metálicos (VOLESKY, 2004).

A afinidade e especificidade de cada biossorvente em relação à fixação dos íons metálicos, dependem dos grupos funcionais constituintes da estrutura da biomassa. Geralmente, esses grupamentos são os grupos carboxílicos ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ), aminos ( $-\text{NH}_2$ ), fosfatos ( $-\text{PO}_4^{-3}$ ) e sulfatos ( $-\text{SO}_4^{-2}$ ) (VIEIRA, 2008).

Os processos de biossorção podem ocorrer em três níveis distintos (METCALF & EDDY, 1991):

- Macrotransporte: é a difusão do adsorbato do meio para a interface líquido-sólido;
- Microtransporte: é a difusão do adsorbato do macroporo para os sítios presentes nos microporos do adsorvente;
- Sorção: é o processo de captura do adsorbato pelo adsorvente.

Estudos de sorção e dessorção fornecem informações sobre o mecanismo de biossorção de metal. Conhecer a interação que existe entre o metal e o biossorvente é crucial para a compreensão do processo de biossorção e pode ser útil para as considerações estequiométricas quantitativas, as quais são utilizadas para a modelagem matemática do processo (VOLESKY, 2004).

Após ocorrer a sorção dos metais do soluto, eles podem ser transformados em outras estruturas devido a oxidação ou formação de complexos orgânicos, gerando assim substâncias potencialmente menos tóxicas ou mais voláteis para que possam ser removidas da área poluída (GARBUSU & ITZIAR, 2001).

## 2.7 – Cinética do processo de adsorção

As aplicações práticas do processo de adsorção, no controle ambiental de meios aquosos, vêm sendo largamente estudadas. Segundo Rudzinski e Plazinski (2006), as cinéticas de adsorção dependem das interações entre adsorvente e adsorbato e das condições do sistema. A velocidade na qual o adsorbato é removido pelo adsorvente é chamada de taxa de adsorção. Segundo Claudino (2003), a cinética depende das seguintes características:

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

Para Sag & Kutsal (1998), várias propriedades são capazes de indicar as afinidades e capacidades da biossorção, sejam elas em sistemas monocomponentes ou multicomponentes. Tais propriedades são a eletronegatividade, o raio iônico, o potencial de redução e o potencial de ionização. Quanto mais eletronegativo for o íon metálico, maior será a atração deste com a superfície do biossorvente. Da mesma forma, quanto menor for o raio iônico do íon metálico, pode-se fixar/adsorver uma quantidade maior em uma mesma área.

### 2.7.1 – Modelos da cinética de adsorção

A capacidade de sorção de equilíbrio ( $q_{eq}$ ) do íon metálico é calculada utilizando a Equação 2.1 que é derivada do equilíbrio ou igualdade de metal removido da solução ( $V(C_0 - C)$ ); com o metal adsorvido pelo adsorvente ( $q_{eq}m_s$ ), ou seja,  $V(C_0 - C) = q_{eq}m_s$ .

$$q_{eq} = \frac{V(C_0 - C)}{m_s} \quad \text{Equação 2.1}$$

Sendo:

$q_{eq}$  a quantidade de metal sorvido por quantidade de biomassa utilizada quando atingido o equilíbrio ;

$C_0$  a concentração inicial do íon metálico na solução;

$C$  a concentração de equilíbrio do íon na solução;

$V$  o volume da solução;

$m_s$  a massa do biossorvente.

Modelos bastante utilizados são o de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem (HO & MCKAY, 1999; PIETROBELLI *et al.*, 2009; KACZALA *et al.*, 2009). Para distinguir a equação cinética com base na capacidade de sorção do sólido daquela baseada na concentração da solução, a equação de primeira ordem de Lagergren tem sido denominada de equação pseudo-primeira ordem (HO, 2004). Ao pretender examinar os mecanismos que controlam os processos de sorção, diversos modelos cinéticos são usados para testar os dados experimentais. A forma linear do modelo de pseudo-primeira ordem foi descrito por Lagergren conforme a Equação 2.2:

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \left( \frac{K_1}{2,303} \right) t \quad \text{Equação 2.2}$$

Sendo:

$K_1$  a constante de velocidade;

$q_{eq}$  a quantidade de metal sorvido por quantidade de biomassa utilizada quando é atingido o equilíbrio;

$q_t$  a quantidade de metal sorvido por quantidade de biomassa utilizada no tempo  $t$ ;

$t$  o tempo de adsorção.

Pode-se aplicar também o modelo linear de pseudo-segunda ordem de Ho, para o qual a equação que o descreve é a Equação 2.3:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad \text{Equação 2.3}$$

Sendo:

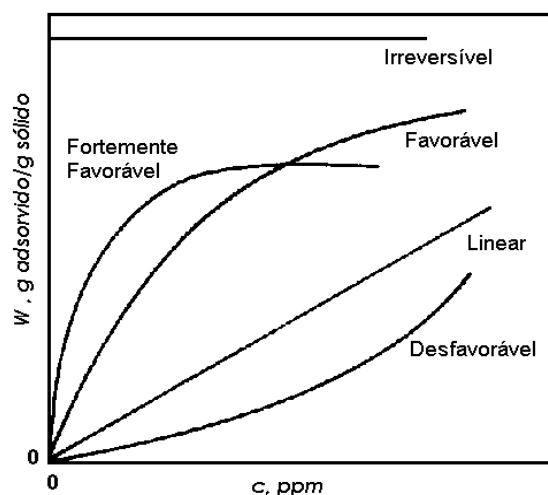
$K_2$  a constante da taxa de bioissorção ( $g \cdot mEq^{-1} \cdot h^{-1}$ ).

## 2.8 – Isotermas de adsorção

Para que seja possível a determinação dos parâmetros que englobam a adsorção de um determinado composto, é necessário que primeiramente sejam descritos os dados de equilíbrio do sistema por meio de modelos matemáticos, os quais, geralmente, são apresentados na forma de isotermas de adsorção, cujas informações contidas nestas são a capacidade de sorção em função da concentração do adsorbato, ambas no equilíbrio.

Após decorrido um determinado tempo em que o adsorvente e o adsorbato estão em contato, acontece a estabilização entre as taxas de adsorção e a dessorção, significando que foi atingido o equilíbrio de sorção. Assim, utilizando-se de vários pontos (dados) experimentais que permaneceram em contato pelo tempo de equilíbrio de sorção, consegue-se traçar uma isoterma de adsorção, que é construída, utilizando no eixo das ordenadas (y), a quantidade adsorvida de íons metálicos por biomassa de adsorvente utilizado no equilíbrio ( $q_{eq}$ ) e no eixo das abcissas (x), a concentração da fase fluida ( $C_{eq}$ ) quando em equilíbrio, em uma temperatura constante ao longo dos experimentos (CRISPIM, 2009). Com as isotermas de adsorção é possível determinar a capacidade de adsorção de um determinado adsorbato por um adsorvente específico.

Na Figura 2.3 estão representados os tipos de isotermas de adsorção e a suas respectivas representatividades.



Fonte: McCabe *et al.*, 2001.

**Figura 2.3 – Isotermas de adsorção**

As principais características dos tipos de isotermas apresentadas na Figura 2.3 estão na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3 – Características dos tipos de isotermas de adsorção**

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

FONTE: Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos

Na literatura são encontrados vários modelos de isotermas e suas propriedades, porém neste trabalho, serão utilizadas seis das mais conceituadas entre os autores (SCHNEIDER & RUBIO, 1999; GHODBANE *et al.*, 2008; GUPTA & BABU, 2009; MÓDENES *et al.*, 2009) que realizam biossorção. São as

isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Toth, Sips e Redlich-Peterson por serem as mais empregadas para biossorções utilizando macrófitas.

### 2.8.1 – Isoterma de Langmuir

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

A isoterma de Langmuir é apresentada conforme a Equação 2.4:

$$q_{eq} = q_{max} \cdot \left( \frac{b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \right) \quad \text{Equação 2.4}$$

Sendo:

$q_{eq}$  a quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa utilizada no equilíbrio;

$q_{max}$  a capacidade máxima de adsorção do metal por quantidade de biomassa utilizada no equilíbrio;

$b$  a razão entre as taxas de adsorção e dessorção;

$C_{eq}$  a concentração de metal na solução não adsorvido pela biomassa no equilíbrio.

O modelo da isoterma de Langmuir para um sistema multicomponente está representado na Equação 2.5 para os íons metálicos presentes na solução.

$$q_{ieq} = q_{max} \cdot \left( \frac{b_i \cdot C_{ieq}}{1 + \sum_{j=1}^n b_j \cdot C_{jeq}} \right) \quad \text{Equação 2.5}$$

Sendo:

$q_{eq}$  as quantidades de metal adsorvido por quantidade de biomassa utilizada no equilíbrio para os íons metálicos presentes na solução.

$b$  as razões entre as taxas de adsorção e dessorção para os íons metálicos presentes na solução.

$C_{eq}$  as concentrações de metal na solução não adsorvido pela biomassa no equilíbrio para os íons metálicos presentes na solução.

### 2.8.2 – Isoterma de Freundlich

Inicialmente a isoterma de Freundlich foi proposta como um modelo empírico, ou seja, não existia uma teoria por trás da fórmula; porém, anos mais tarde foi adotada como uma distribuição logarítmica de sítios ativos e é favorecida quando as moléculas do adsorbato não interagem entre si (RUPP, 1996). Esse modelo é impossibilitado de prever a saturação dos sítios do adsorbente, por isso, é indicado utilizá-lo somente na faixa de concentração de adsorbato no qual foram ajustados os parâmetros (LIMONS, 2008).

A isoterma de Freundlich é descrita conforme a Equação 2.6:

$$q = k.(C)^n \quad \text{Equação 2.6}$$

Sendo:

$q$  a quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa utilizada no equilíbrio;

$k$  a constante adimensional relacionada à capacidade de adsorção;

$C$  a concentração de metal na solução não adsorvido pela biomassa no equilíbrio;

$n$  a constante adimensional relacionada à intensidade de adsorção.



### 2.8.3 – Isoterma de Temkin

Temkin propôs um modelo em que são considerados os efeitos das interações indiretas entre as moléculas do adsorbato e que com o aumento da taxa de remoção, os calores de adsorção geralmente diminuem. Assim, o modelo criado por Temkin assume que o calor de adsorção das moléculas na camada diminui linearmente com o preenchimento da superfície do adsorvente (SCHNEIDER, 2008; FEBRIANTO *et al.*, 2009).

A isoterma de Temkin é descrita conforme a Equação 2.7:

$$q_{eq} = B \cdot \ln(k_T) + B \cdot \ln(C_{eq}) \quad \text{Equação 2.7}$$

Sendo:

B é a constante adimensional de Temkin que relaciona o calor de adsorção com o número total de sítios;

$k_T$  é a constante de Temkin.

### 2.8.4 – Isoterma de Toth

Isoterma derivada de um estudo de equilíbrio gás-sólido, esse modelo possui três parâmetros e como a isoterma de Langmuir, pode ser utilizada em equilíbrio sólido-líquido. O expoente desse modelo serve para realizar a avaliação de dados de equilíbrio experimentais obtidos para adsorventes não homogêneos. A isoterma de Toth está apresentada na Equação 2.8:

$$q_{eq} = q_{\max} \cdot \left( \frac{b_T \cdot C_{eq}}{(1 + (b_T \cdot C_{eq})^{nT})^{\frac{1}{nT}}} \right) \quad \text{Equação 2.8}$$

Sendo que:

$b_T$  é a constante de Toth e possui a mesma função da constante de Langmuir

$n_T$  é o parâmetro de heterogeneidade, o qual  $0 < n_T \leq 1$ . Quando esse valor se torna unitário ( $n_T = 1$ ), a isoterma de Toth se torna idêntica a isoterma de Langmuir.

Os parâmetros dessa isoterma permitem realizar o ajuste independente da inclinação inicial e da curvatura da isoterma (BONOMO, 2005).

### 2.8.5 – Isoterma de Sips

Esse modelo de isoterma também conhecido como Langmuir-Freundlich, possui contribuições dos dois modelos. O expoente presente no modelo é relacionado com a distribuição da afinidade na superfície do adsorvente. Analogamente ao modelo de Temkin, quando o seu expoente tende a um valor mais próximo de 0 (zero), o modelo indica a heterogeneidade do sistema e quando o valor tende ao valor unitário (um), indica um sistema homogêneo (modelo de Langmuir) (GUILARDUCI *et al.*, 2006). A Equação 2.9 descreve o modelo de Sips:

$$q_{eq} = q_{max} \cdot \left( \frac{(b_S \cdot C_{eq})^m}{1 + (b_S \cdot C_{eq})^m} \right) \quad \text{Equação 2.9}$$

Onde:

$b_S$  é a constante do modelo de Sips, análoga à constante do modelo de Langmuir

$m$  é o parâmetro de heterogeneidade ( $0 < m \leq 1$ ).

### 2.8.6 – Isoterma de Redlich-Peterson

Esse modelo foi empiricamente obtido com as isotermas de Freundlich e Langmuir. A sua boa descrição para sistemas heterogêneos tem feito esse modelo ser utilizado por diversos autores (SCHNEIDER, 2008; FEBRIANTO *et al.*, 2009). A Equação 2.10 descreve o modelo de Redlich-Peterson:

$$q_{eq} = \frac{k_{RP} \cdot C_{eq}}{1 + a_{RP} \cdot C_{eq}^g} \quad \text{Equação 2.10}$$

Sendo:

$k_{RP}$ ,  $a_{RP}$  e  $g$  os parâmetros de Redlich-Peterson ( $0 < g \leq 1$ ).

## 2.9 – Método de Otimização por Enxame de Partículas - PSO

A Otimização por Enxame de Partículas, (Particle Swarm Optimization – PSO) é um método descrito por Kennedy & Eberhart (1995), no qual, o nome faz analogia a um enxame, onde um enxerga o caminho desejável para o bem do grupo todo. Os demais elementos o seguem rapidamente, porém, sempre independentes entre si, até certo espaço, na sua capacidade exploratória, em busca de uma melhor alternativa para o bem do enxame. A capacidade que cada indivíduo (inseto) do enxame possui é a memorização da sua melhor posição e o conhecimento da melhor posição do enxame. Para isso os membros do enxame comunicam-se entre si, sobre as suas boas posições, para que os outros sigam as suas próprias posições e velocidades, de acordo com essas boas posições, porém tudo no limite do enxame (MEDEIROS, 2005; TRIGUEROS *et al.*, 2007; CARACIOLO, 2008).

A cada interação, os indivíduos da população são avaliados e as melhores posições de cada indivíduo e do enxame são atualizados. A atualização da melhor posição de cada indivíduo depende da melhor posição já atingida pelo enxame (influência social) e a melhor posição já atingida pelo próprio indivíduo (decisão individual). Assim, os indivíduos do enxame se movem pelo espaço de busca procurando atingir o máximo ou mínimo global, com resultado da decisão individual e da influência social (MEDEIROS, 2005).

O método PSO, codificado no Software Maple® 11, foi utilizado na estimativa dos parâmetros das isotermas de equilíbrio quando aplicados em sistemas multicomponentes. Este método pode ser melhor visualizado em Trigueros *et al.* (2007) e Trigueros (2008).

### 2.9.1 – Função Objetivo

É a comparação realizada entre os valores obtidos experimentalmente e os valores obtidos através de um cálculo, simulação ou, neste caso, pelo método de busca PSO.

A Função Objetivo é calculada pelo somatório das diferenças de cada ponto, conforme a Equação 2.11:

$$s^2 = | \text{valor Experimental} - \text{valor Calculado} |^2 \quad \text{Equação 2.11}$$

Quanto menor for o valor da Função Objetivo, melhor ajustado à realidade experimental estará o modelo proposto.

## 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 – Biomassa e Reagentes

#### 3.1.1 – Preparo da biomassa

O biossorvente utilizado neste trabalho foi a biomassa seca da macrófita *Eichhornia crassipes*. A coleta foi realizada em um lago situado no Zoológico Municipal da cidade de Cascavel. A planta foi lavada, primeiramente em água corrente e, posteriormente, com vários enxágües em água destilada. Após a higienização, parte da biomassa foi submetida a secagem, em estufa (aerada), a uma temperatura de 30°C e o restante a 50°C. A biomassa seca foi triturada e acondicionada em recipientes para posterior utilização.

#### 3.1.2 – Preparo das soluções

Todas as soluções sintéticas dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) foram preparadas, utilizando reagentes de grau analítico. As soluções iniciais foram feitas com a utilização dos sais metálicos de: ZnCl<sub>2</sub> – Cloreto de Zinco puro, CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O – Cloreto de Cobre e CdCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O – Cloreto de Cádmio. A correção do pH das soluções metálicas foi realizada utilizando NaOH – Hidróxido de Sódio (0,01; 0,1; 0,5; 1 e 2 M) e HCl – Ácido Clorídrico (0,01; 0,1; 0,5; 1 e 2 M), de acordo com a necessidade durante a realização dos testes.

#### 3.1.3 – Leituras em Espectrofotômetro de Absorção Atômica

Soluções padrão (Merck) de cada metal foram utilizadas na construção das curvas de calibração, para o procedimento das leituras no espectrofotômetro de absorção atômica. Os três padrões dos íons metálicos foram diluídos em oito soluções padrão para Zn(II), Cu(II) e Cd(II) para as faixas de concentração de 0,005 ppm até 1,6 ppm; 0,01 ppm até 4 ppm e de 0,004 ppm até 1,8 ppm, respectivamente. Para serem efetuadas as leituras, a correlação da calibração do

espectrofotômetro de absorção atômica relevado era acima de 0,990, as quais foram aferidas no próprio espectrofotômetro de absorção atômica.

Com o propósito de realizar a comparação entre os metais de forma semelhante, as concentrações das soluções metálicas são expressas em miliequivalentes por litro (mEq.L<sup>-1</sup>), pois assim pode-se melhor avaliar a atividade química de cada íon metálico. As conversões necessárias para obter mEq.L<sup>-1</sup> podem ser visualizadas nas equações 3.1 e 3.2.

$$mmol.g^{-1} = \frac{\text{Capacidade de adsorção (mg.g}^{-1})}{\text{Peso Molecular (mg.mmol}^{-1})} \quad \text{Equação 3.1}$$

$$mEq.g^{-1} = \frac{\text{Capacidade de adsorção (mmol.g}^{-1})}{\text{Valência do Íon Metálico}} \quad \text{Equação 3.2}$$

## 3.2 – Procedimentos Experimentais

### 3.2.1 – Testes preliminares

#### 3.2.1.1 – Teste do efeito da temperatura de secagem da biomassa na biossorção

No teste do efeito da temperatura de secagem, foram utilizadas as biomassas secas nas temperaturas de 30 e 50°C e realizados os procedimentos experimentais descritos abaixo, para ambas as temperaturas, em batelada.

Em erlenmeyers de 125 mL foram colocados 0,25 g da mistura granulométrica de biomassa em contato com 50 mL de solução monocomponente sintética dos íons metálicos Zn(II), Cu(II) e Cd(II). O pH das soluções foi ajustado abaixo da faixa de precipitação para cada metal, sendo aproximadamente 5,5 para o Zn(II) e 5,0 para o Cd(II) e o Cu(II) (KLEN, 2006; PIETROBELI, 2007). Durante os experimentos o pH era monitorado para que não houvesse a variação do pH.

Com concentrações iniciais de 4,28 mEq.L<sup>-1</sup> para o Zn(II), 3,33 mEq.L<sup>-1</sup> para o Cu(II) e 4,41 mEq.L<sup>-1</sup> para o Cd(II), todos os experimentos foram

conduzidos com temperatura de agitação de 30°C e rotação do agitador orbital (shaker) em 90 rpm, durante 12 h. Os testes foram realizados em duplicatas, ou triplicatas. Após completar o período de agitação, as soluções foram filtradas em membrana com microporos de 0,45 µm e diluídas em proporções que variaram de 50 até 250 vezes, conforme o íon metálico, para que assim pudessem corresponder à faixa de medida do espectrofotômetro de absorção atômica (AA 932 GBC – Analítica) e então procedidas as leituras.

### 3.2.1.2 – Teste da influência da granulometria da biomassa na biossorção

Para efetuar a realização do teste de influência da granulometria da macrófita na adsorção, após a *Eichhornia crassipes* ter sido lavada e triturada, uma quantidade da mesma foi peneirada em malhas de 28 mesh (0,589 mm); 48 mesh (0,295 mm) e 100 mesh (0,147mm). As três malhas foram acopladas juntamente em um agitador para efetuar o peneiramento. Desta forma, as granulometrias das partículas utilizadas neste estudo foram:

- Sem separação de tamanho de partículas;
- Partículas com tamanho entre 0,589 mm e 0,295 mm;
- Partículas com tamanho entre 0,295 mm e 0,147 mm;
- Partículas menores que 0,147 mm.

As concentrações das soluções iniciais foram de 3,56 mEq.L<sup>-1</sup> para o Zn(II), 3,18 mEq.L<sup>-1</sup> para o Cu(II) e 4,31 mEq.L<sup>-1</sup> para o Cd(II). O pH das soluções foi ajustado abaixo da faixa de precipitação de cada metal e monitorado para não haver variação durante os testes, assim como descrito no teste do efeito da temperatura de secagem da biomassa de *E. crassipes* (item 3.2.1.1).

Foram utilizados 0,25 g de biomassa seca em contato com 50 mL de solução sintética em erlenmeyers de 125 mL. Realizado em batelada, durante 12 horas, a temperatura de agitação foi controlada em 30°C e a rotação do agitador orbital (shaker) foi de 90 rpm. Os testes foram realizados em duplicatas. Após o término do período de agitação, as soluções foram filtradas em membrana com microporos de 0,45 µm, diluídas de 50 a 250 vezes, conforme o íon metálico, para que assim a concentração dos íons metálicos permanecessem dentro das

faixas de leitura e, posteriormente, analisadas individualmente em espectrofotômetro de absorção atômica e comparados com a concentração de íons das soluções iniciais.

### 3.2.1.3 – Avaliação da temperatura ótima na bioissorção

A avaliação da temperatura ótima de bioissorção foi realizada em erlenmeyers de 125 mL contendo 0,25 g da mistura granulométrica de biomassa seca em contato com 50 mL de solução sintética dos íons metálicos. As concentrações iniciais para esse teste foram: 3,89 mEq.L<sup>-1</sup> para o Zn(II), 3,17 mEq.L<sup>-1</sup> para o Cu(II) e 4,25 mEq.L<sup>-1</sup> para o Cd(II). O pH das soluções iniciais foi ajustado abaixo da faixa de precipitação de cada íon metálico e monitorado durante os experimentos, conforme o item 3.2.1.1.

Os íons metálicos foram avaliados individualmente nas temperaturas de 25, 30, 35 e 45°C. Os experimentos foram realizados em duplicatas, durante 12 horas e com o agitador orbital (shaker) ajustado em 90 rpm. Após o término das bateladas, as soluções foram filtradas em membrana com microporos de 0,45 µm, diluídas de 50 a 250 vezes, conforme o íon metálico, para que assim, a concentração dos mesmos estivesse dentro da faixa de leitura e analisadas em relação à concentração dos íons originalmente presentes na solução inicial, em espectrofotômetro de absorção atômica.

### 3.2.1.4 – Teste do mecanismo de troca iônica na bioissorção

Esse estudo teve como propósito a análise do mecanismo de troca iônica dos íons de Ca<sup>+2</sup> (cálcio), K<sup>+1</sup> (potássio) e Na<sup>+1</sup> (sódio) estava ocorrendo durante a realização da bioissorção dos íon metálicos Zn(II), Cu(II) e Cd(II) pela macrófita *E. crassipes*. Foram escolhidos estes metais para o estudo do mecanismo, pois Medeiros *et al.* (1999) por meio de estudos revelaram que mais de 91% da estrutura da *Eichhornia crassipes* é composta por cálcio, potássio e sódio.

Para tanto, foram colocados 0,25 g da mistura granulométrica de bioissorvente em contato com 50 mL de solução metálica monocomponente – Zn(II), Cu(II) e Cd(II) – em erlenmeyers de 125 mL. O pH das soluções iniciais foi



ajustado abaixo da faixa de precipitação de cada íon metálico e monitorados durante o experimento, conforme o item 3.2.1.1. Realizado em bateladas de 12 horas, os frascos permaneceram sob agitação constante de 90 rpm em agitador orbital (shaker) e a uma temperatura de 30°C. O experimento foi realizado em duplicata. Após, as soluções foram filtradas em membrana com microporos de 0,45 µm, diluídas de 50 a 250 vezes, conforme o íon metálico analisado, e então, analisadas em relação à concentração dos íons originalmente presentes na solução inicial – Ca<sup>+2</sup>, K<sup>+1</sup> e Na<sup>+1</sup> – em fotômetro de chama (DM-61 – Digimed), o qual foi calibrado e aferido com soluções entre 20 e 100 ppm.

### 3.2.2 – Teste Cinético

A avaliação da cinética de bioissorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) pela biomassa da macrófita *Eichhornia crassipes* teve por objetivo estipular o tempo de equilíbrio atingido na bioissorção, mono e multicomponente; e avaliar em qual valor de pH foi atingido o equilíbrio da bioissorção monocomponente em um menor tempo.

#### 3.2.2.1 – Teste cinético monocomponente

Os experimentos cinéticos foram realizados em erlenmeyers de 125 mL, contendo 0,25 g de mistura granulométrica de biomassa seca de *Eichhornia crassipes* em contato com 50 mL das soluções sintéticas monocomponentes.

Foram utilizadas as soluções iniciais em pH 5 e sem o ajuste de pH inicial. Nas amostras calibradas em pH 5, para evitar que ocorresse precipitação, o pH era ajustado e monitorado durante os experimentos conforme o item 3.2.1.1. As concentrações iniciais dos íons metálicos nas soluções sem ajuste de pH foram: 3,244 mEq.L<sup>-1</sup> para o Zn(II), 3,217 mEq.L<sup>-1</sup> para o Cu(II) e 4,150 mEq.L<sup>-1</sup> para o Cd(II). As concentrações iniciais dos íons metálicos nas soluções calibradas em pH 5 foram: 3,619 mEq.L<sup>-1</sup> para o Zn(II), 3,007 mEq.L<sup>-1</sup> para o Cu(II) e 4,150 mEq.L<sup>-1</sup> para o Cd(II).

Os experimentos foram realizados em valores de tempo pré-determinados: 5, 10, 15, 30 e 45 min, 1, 2, 4, 6, 12, 24 e 48 h. Após a retirada dos erlenmeyers

do agitador orbital, as amostras foram filtradas em membrana com microporo de 0,45  $\mu\text{m}$ , diluídas de 50 até 250 vezes dentro da faixa de medição da concentração em espectrofotômetro de absorção atômica e então procedidas as leituras.

Os dados cinéticos obtidos experimentalmente foram interpretados de acordo com as equações de Lagergren e Ho, para obter o melhor modelo cinético para a descrição da bioadsorção dos íons metálicos pela biomassa seca da *E. crassipes*.

#### 3.2.2.2 – Teste cinético bicomponente

Análogo ao procedimento para os testes cinéticos monocomponente, o teste cinético bicomponente teve por objetivo inferir o tempo em que as soluções bicomponentes dos íons metálicos Zn(II), Cu(II) e Cd(II) – combinados aos pares – levavam para atingir o equilíbrio.

Em erlenmeyers de 125 mL, foram colocados 0,25 g da mistura granulométrica de bioadsorvente seco em contato com 50 mL das soluções sintéticas bicomponentes. Estas, foram ajustadas em pH 5 mantendo o valor durante os experimentos do teste cinético. As concentrações iniciais das soluções metálicas foram:

- 4,209  $\text{mEq.L}^{-1}$  para o Zn(II) e 4,041  $\text{mEq.L}^{-1}$  para o Cu(II) na binária Zn(II) – Cu(II);
- 3,762  $\text{mEq.L}^{-1}$  para o Zn(II) e 3,896  $\text{mEq.L}^{-1}$  para o Cd(II) na binária Zn(II) – Cd(II);
- 4,136  $\text{mEq.L}^{-1}$  para o Cu(II) e 4,208  $\text{mEq.L}^{-1}$  para o Cd(II) na binária Cu(II) – Cd(II).

Os experimentos foram realizados para os mesmos valores de tempo pré-determinados no teste cinético monocomponente (item 3.2.2.1), ou seja, variando de 5 minutos até 48 horas. Após atingir o tempo de contato, as amostras foram filtradas em membrana com microporo de 0,45  $\mu\text{m}$ , diluídas e analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica conforme o teste cinético monocomponente.

### 3.2.2.3 – Teste cinético tricomponente

Esse teste teve o seu procedimento análogo ao teste cinético bicomponente (item 3.2.2.2), porém foi feito com três íons metálicos – Zn(II), Cu(II) e Cd(II) – na solução inicial.

As concentrações iniciais dos íons metálicos na solução foram: 2,067 mEq.L<sup>-1</sup> para o Zn(II), 1,956 mEq.L<sup>-1</sup> para o Cu(II) e 1,933 mEq.L<sup>-1</sup> para o Cd(II) na solução ternária Zn(II) – Cu(II) – Cd(II).

Com os resultados deste estudo, pôde-se determinar o tempo em que os íons metálicos levaram para atingir o equilíbrio na bioissorção pela macrófita *E. crassipes* do sistema ternário.

### 3.2.3 – Dados de equilíbrio

Por meio dos dados de equilíbrio foi possível obter as isotermas de adsorção (item 2.4). Este gráfico é representado pela capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_{eq}$ ) – expresso em mEq.g<sup>-1</sup> – no eixo das ordenadas e pela concentração do metal na solução durante o equilíbrio ( $C_{eq}$ ) – expresso em mEq.L<sup>-1</sup> – no eixo das abcissas. A capacidade de adsorção foi obtida através da equação 2.1 (item 2.3.1.4.1). Com esta equação foi possível obter todos os pontos necessários para traçar as isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, para os sistemas monocomponente e multicomponente, conforme é descrito a seguir.

#### 3.2.3.1 – Estudo de equilíbrio para o sistema monocomponente

Em erlenmeyers de 125 mL foram utilizadas 50 mL de solução metálica em contato com a biomassa seca, triturada e peneirada. Para obter todos os pontos da curva da isoterma foram utilizadas biomassas da mistura granulométrica variando de 0,02 g até 1,00 g e concentrações nas soluções iniciais de 2 mEq.L<sup>-1</sup> até 8 mEq.L<sup>-1</sup>, para os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II), individualmente. Os experimentos de adsorção em equilíbrio foram feitos em bateladas durante 4 horas, sob velocidade de agitação e temperatura constante de 90 rpm e 30°C, respectivamente, em agitador orbital (shaker).

O efeito do pH na biossorção, pela macrófita, pôde ser analisado nesta etapa. Para isso foram utilizados valores distintos de pH: 3, 4 e 5; e também, sem ajuste de pH. Conforme a necessidade, durante os experimentos, os pHs foram ajustados para manter o pH inicial.

Após o término dos experimentos de adsorção em bateladas, as soluções com metais residuais foram filtradas em membrana com microporos de 0,45  $\mu\text{m}$ , diluídas de 50 a 250 vezes, conforme o íon metálico a ser analisado, para que a concentração do mesmo permanecesse dentro da faixa de leitura e, posteriormente, analisadas em relação à sua concentração inicial em espectrofotômetro de absorção atômica.

#### **3.2.3.2 – Estudo de equilíbrio para o sistema bicomponente**

As soluções metálicas iniciais dessa etapa foram agregadas aos pares equivalentemente iguais. Tal procedimento foi realizado para se tornar possível a comparação das capacidades de sorção entre os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II), pela *E. crassipes*. Dessa forma, foram feitas, para cada sistema bicomponente – Zn(II)-Cu(II); Zn(II)-Cd(II) e Cu(II)-Cd(II) – as soluções iniciais contendo, de cada íon metálico, 8  $\text{mEq.L}^{-1}$ , 4  $\text{mEq.L}^{-1}$  e 2  $\text{mEq.L}^{-1}$ . Todas as soluções foram ajustadas em pH 5 sendo monitorados estes valores durante os experimentos.

Foram utilizadas 50 mL de solução em contato com a biomassa seca, em erlenmeyers de 125 mL. Para obter todos os pontos da isoterma, foram utilizadas biomassas da mistura granulométrica variando de 0,02 g até 1,00 g. As bateladas foram realizadas, durante 4 horas, sob velocidade de agitação e temperatura constante de 90 rpm e 30°C, respectivamente, em agitador orbital.

Ao término dos experimentos de adsorção em bateladas, as soluções foram filtradas em membrana com microporos de 0,45  $\mu\text{m}$ , diluídas e analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica conforme o estudo de equilíbrio para o sistema monocomponente.

### 3.2.3.3 – Estudo de equilíbrio para o sistema tricomponente

Nesta etapa, foram utilizados somente as soluções de íons metálicos iniciais que continham os três íons, formando o sistema Zn(II)-Cu(II)-Cd(II). Tal sistema foi realizado com concentrações equivalentemente iguais, contendo cerca de 3 mEq.L<sup>-1</sup> e 1,5 mEq.L<sup>-1</sup> de cada íon metálico. Todas as soluções foram ajustadas e mantidas durante os experimentos em pH 5. Os experimentos e as análises foram realizados de forma análoga ao estudo de equilíbrio para o sistema binário (item 3.2.3.2).

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 – Testes preliminares

#### 4.1.1 – Teste do efeito da temperatura de secagem da *Eichhornia crassipes* na bioissorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II)

Os resultados do teste de temperatura de secagem da macrófita mostraram uma remoção mais acentuada com a planta seca na temperatura de 30°C. Na Tabela 4.1, está representada a quantidade de metal adsorvido em cada temperatura de secagem da macrófita *E. crassipes*. As concentrações iniciais dos íons metálicos Zn(II), Cu(II) e Cd(II) foram 4,277 mEq.L<sup>-1</sup>, 3,329 mEq.L<sup>-1</sup> e 4,406 mEq.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Tabela 4.1 – Efeito da temperatura de secagem na bioissorção dos íons metálicos

Temperatura de secagem (°C)	Cobre(II)		Zinco(II)		Cádmio(II)	
	Conc. final (mEq/L)	Remoção (%)	Conc. final (mEq/L)	Remoção (%)	Conc. final (mEq/L)	Remoção (%)
30	1,595 ± 0,080	52,10 ± 2,60	2,409 ± 0,120	43,67 ± 2,18	2,579 ± 0,129	41,45 ± 2,07
50	1,842 ± 0,092	44,68 ± 2,23	2,761 ± 0,138	35,44 ± 1,77	2,880 ± 0,144	34,64 ± 1,73

O fato da temperatura de secagem que obteve a menor taxa de remoção ser de 50°C pode ser explicado devido ao fato de que, em temperaturas maiores, há um fechamento dos poros da biomassa seca, o que reduz a adsorção. Isso indica um benefício adicional da secagem da planta, que pode ser realizada até mesmo em temperatura ambiente, reduzindo-se assim os gastos no seu preparo. Em face dos resultados apresentados, os demais ensaios serão realizados com a biomassa seca a 30°C.

#### 4.1.2 – Teste do efeito da granulometria da *Eichhornia crassipes* na bioissorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II)

No teste da granulometria da biomassa de *E. crassipes* utilizada para a adsorção, constatou-se que não há influência significativa nos tamanhos das partículas, logo pode ser utilizada a planta somente triturada, sem ter sido

peneirada. Isto ajuda a reduzir o custo da preparação da macrófita. As Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam a granulometria das partículas, as concentrações e as remoções de cada íon pela macrófita *E. crassipes*.

**Tabela 4.2 – Remoção do íon Zn(II) obtida em diferentes granulometrias de *Eichhornia crassipes***

Conc. Inicial Zn(II): 3,56 mEq.L <sup>-1</sup>		
Tamanho da Partícula (mm)	Conc. Final (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
0,147	1,31 ± 0,07	63,16 ± 3,16
0,295	1,34 ± 0,07	62,33 ± 3,19
0,589	1,29 ± 0,06	63,85 ± 3,12
Mistura das granulometrias	1,33 ± 0,07	62,74 ± 3,13

**Tabela 4.3 – Remoção do íon Cu(II) obtida em diferentes granulometrias de *Eichhornia crassipes***

Conc. Inicial Cu(II): 3,17 mEq.L <sup>-1</sup>		
Tamanho da Partícula (mm)	Conc. Final (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
0,147	1,78 ± 0,09	43,97 ± 2,19
0,295	1,81 ± 0,09	43,10 ± 2,15
0,589	1,78 ± 0,09	44,05 ± 2,19
Mistura das granulometrias	1,76 ± 0,09	44,69 ± 2,22

**Tabela 4.4 – Remoção do íon Cd(II) obtida em diferentes granulometrias de *Eichhornia crassipes***

Conc. Inicial Cd(II): 4,31 mEq.L <sup>-1</sup>		
Tamanho da Partícula (mm)	Conc. Final (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
0,147	2,07 ± 0,10	52,03 ± 2,60
0,295	2,13 ± 0,11	50,52 ± 2,53
0,589	2,09 ± 0,10	51,56 ± 2,58
Mistura das granulometrias	2,04 ± 0,10	52,81 ± 2,63

Na utilização da macrófita *Egeria densa*, Pietrobelli (2007) obteve resultado semelhante, no qual a mistura granulométrica obtém valores muito próximos no percentual de remoção se comparado com outras granulometrias. Esse fato pode ser explicado devido às estruturas fractais que ocorrem na biomassa da macrófita *Eichhornia crassipes*. As partições, sejam elas pequenas, médias ou grandes apresentam a mesma estrutura, ou seja, apresentam a mesma densidade dos poros e capilaridades, podendo ser chamada de Estrutura Fractal. Essa característica é um benefício quando comparado à estrutura do carvão ativado que necessita estar em forma de pó para obter uma alta eficiência de remoção (FINCATO *et al.*, 1998).

Devido aos resultados obtidos neste teste, todos os outros experimentos foram realizados com a mistura granulométrica da biomassa seca de *E. crassipes*.

#### 4.1.3 –Efeito da temperatura de bioissorção

As Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam os resultados da adsorção dos íons metálicos em diferentes temperaturas de bioissorção pela *E. crassipes*.

**Tabela 4.5 – Avaliação do percentual de remoção do Zn(II) sob diferentes temperaturas de bioissorção**

Conc. Inicial Zn(II): 3,89 mEq.L <sup>-1</sup>		
Temperatura (°C)	Conc. Final (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
25	1,83 ± 0,09	52,83 ± 2,65
30	1,64 ± 0,08	57,78 ± 2,89
35	1,82 ± 0,09	53,09 ± 2,66
45	1,91 ± 0,10	50,93 ± 2,54

**Tabela 4.6 – Avaliação do percentual de remoção do Cu(II) sob diferentes temperaturas de bioissorção**

Conc. Inicial Cu(II): 3,17 mEq.L <sup>-1</sup>		
Temperatura (°C)	Conc. Final (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
25	1,86 ± 0,09	41,28 ± 2,07
30	1,63 ± 0,08	48,50 ± 2,43
35	1,73 ± 0,09	45,45 ± 2,27
45	1,89 ± 0,09	40,32 ± 2,02



Tabela 4.7 – Avaliação do percentual de remoção do Cd(II) sob diferentes temperaturas de bio sorção

Conc. Inicial Cd(II): 4,25 mEq.L <sup>-1</sup>		
Temperatura (°C)	Conc. Final (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
25	1,98 ± 0,10	53,51 ± 2,67
30	1,58 ± 0,08	62,74 ± 3,14
35	1,87 ± 0,09	55,99 ± 2,80
45	1,82 ± 0,09	57,10 ± 2,86

No teste da temperatura para a bio sorção dos íons metálicos, a melhor remoção ocorreu em 30°C para todos os metais. A sorção nessa temperatura foi de aproximadamente 58% para o Zn(II), 49% para o Cu(II) e 63% para o Cd(II), relativa a concentrações iniciais de 3,89 mEq.L<sup>-1</sup>, 3,17 mEq.L<sup>-1</sup> e 4,25 mEq.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Nas demais temperaturas, foram obtidas valores de adsorção entre 3 e 9% inferiores à sorção ocorrida na temperatura de incubação de 30°C.

#### 4.1.4 – Teste do mecanismo de troca iônica na bio sorção dos íons metálicos pela *Eichhornia crassipes*

Na Tabela 4.8 são apresentados os resultados obtidos no teste do mecanismo de troca iônica na bio sorção dos íons metálicos Zn(II), Cu(II) e Cd(II) pela macrófita *Eichhornia crassipes*.

Tabela 4.8 – Concentrações iniciais e finais de Cálcio, Sódio e Potássio na bio sorção dos íons metálicos Zinco, Cobre e Cádmio para observar a verificação do mecanismo de troca iônica

Íon	Cálcio		Sódio		Potássio	
	C inicial (mEq.L <sup>-1</sup> )	C final (mEq.L <sup>-1</sup> )	C inicial (mEq.L <sup>-1</sup> )	C final (mEq.L <sup>-1</sup> )	C inicial (mEq.L <sup>-1</sup> )	C final (mEq.L <sup>-1</sup> )
<b>Zinco</b>	0,015 ± 0,001	0,140 ± 0,08	0,015 ± 0,002	0,741 ± 0,037	0,016 ± 0,002	1,023 ± 0,050
<b>Cobre</b>	0,016 ± 0,001	0,179 ± 0,009	0,028 ± 0,002	0,663 ± 0,033	0,005 ± 0,002	0,992 ± 0,050
<b>Cádmio</b>	0,020 ± 0,001	0,334 ± 0,018	0,026 ± 0,002	0,604 ± 0,030	0,004 ± 0,002	0,921 ± 0,050

Pode-se verificar que existe a presença de cátions de Cálcio, Sódio e Potássio que se deslocaram da biomassa para a solução. Isso indica que no

processo de adsorção dos íons estudados, existe também o mecanismo de troca iônica.

Somando-se os valores das concentrações de Ca(II), K(II), Na(II) finais para cada íon (Zn(II), Cu(II) e Cd(II)), obtêm-se um valor entre 1,8 e 2 mEq.L<sup>-1</sup>. As soluções iniciais dos íons metálicos Zn(II), Cu(II) e Cd(II) possuíam em torno de 4 mEq.L<sup>-1</sup> para cada íon. Isso tudo, indica que o mecanismo de troca iônica é o principal fator na bioadsorção utilizando a macrófita *Eichhornia crassipes*.

## 4.2 – Teste cinético

Os resultados dos testes cinéticos dos íons metálicos em soluções mono, bi e tricomponentes são apresentados abaixo, indicando os tempos de equilíbrio para cada espécie.

### 4.2.1 – Teste cinético monocomponente

A Tabela 4.9 e a Figura 4.1 apresentam os resultados dos testes cinéticos do íon metálico Zn(II), sob condições: sem ajuste de pH e em pH 5.

**Tabela 4.9 – Dados cinéticos de bioadsorção do íon Zn(II)**

Tempo (hora)	Sem ajuste de pH		pH 5	
	Concentração (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Concentração (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
0,000	3,24 ± 0,16	----	3,62 ± 0,18	----
0,083	2,11 ± 0,11	35,0 ± 1,8	1,98 ± 0,10	45,4 ± 2,3
0,167	1,99 ± 0,10	38,8 ± 1,9	1,80 ± 0,09	50,3 ± 2,5
0,250	1,94 ± 0,10	40,1 ± 2,0	1,72 ± 0,09	52,5 ± 2,6
0,500	1,68 ± 0,08	48,3 ± 2,4	1,70 ± 0,09	53,1 ± 2,7
1,000	1,53 ± 0,08	52,8 ± 2,6	1,58 ± 0,08	56,3 ± 2,8
2,000	1,32 ± 0,07	59,4 ± 3,0	1,51 ± 0,08	58,2 ± 2,9
6,000	1,20 ± 0,06	63,00 ± 3,2	1,50 ± 0,08	58,6 ± 2,9

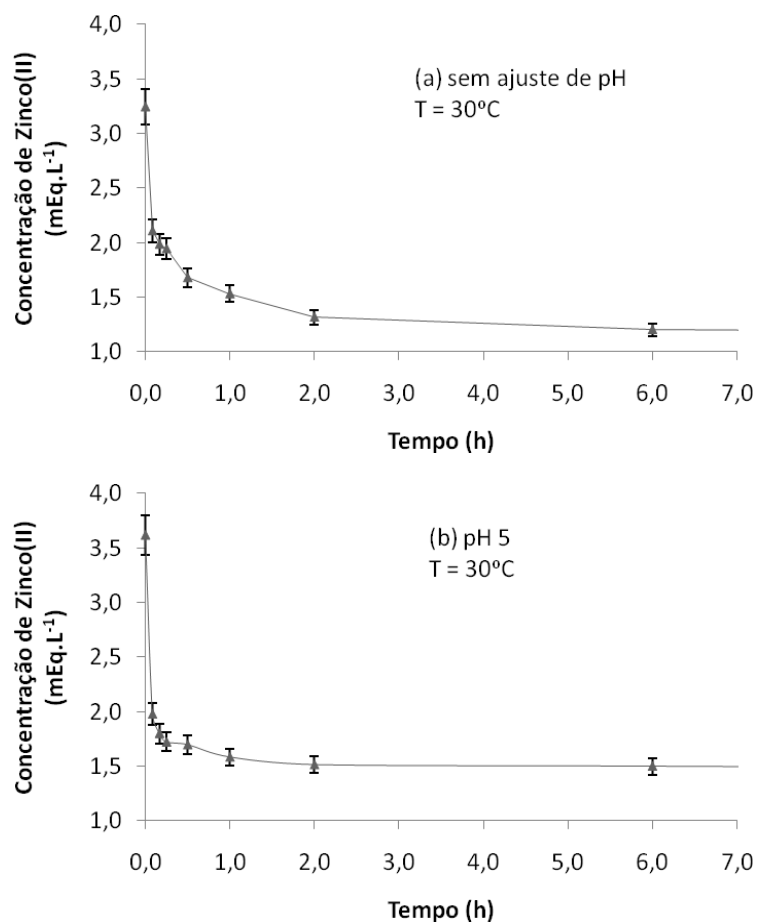


Figura 4.1 – Cinética de biossorção do íon Zn(II) (a) sem ajuste de pH e (b) em pH 5

Na Tabela 4.10 e na Figura 4.2 estão apresentados resultados dos testes cinético do íon metálicos Cu(II), sob condições: sem ajuste de pH e em pH 5.

Tabela 4.10 – Dados cinéticos de biossorção do íon Cu(II)

Tempo (hora)	Sem ajuste de pH		pH 5	
	Concentração (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Concentração (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
0,000	3,22 ± 0,16	----	3,01 ± 0,15	-
0,083	1,84 ± 0,09	42,7 ± 2,13	1,80 ± 0,09	40,0 ± 2,0
0,167	1,84 ± 0,09	42,7 ± 2,14	1,74 ± 0,09	42,2 ± 2,1
0,250	1,68 ± 0,08	47,9 ± 2,40	1,57 ± 0,08	47,8 ± 2,4
0,500	1,66 ± 0,08	48,4 ± 2,42	1,52 ± 0,08	49,5 ± 2,5
1,000	1,66 ± 0,08	48,4 ± 2,42	1,45 ± 0,07	51,9 ± 2,6
2,000	1,61 ± 0,08	50,1 ± 2,50	1,44 ± 0,07	52,0 ± 2,6
6,000	1,55 ± 0,08	52,0 ± 2,60	1,44 ± 0,07	52,2 ± 2,6

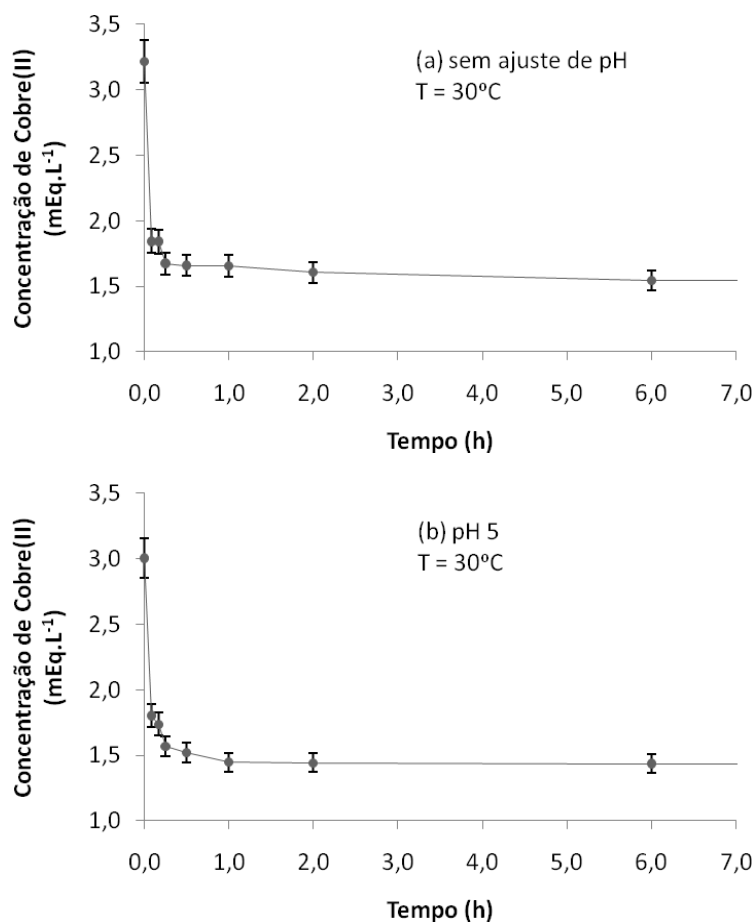


Figura 4.2 – Cinética de bioissorção do íon Cu(II) (a) sem ajuste de pH e (b) em pH 5

A Tabela 4.11 e a Figura 4.3 apresentam os resultados dos testes cinéticos do íon metálico Cu(II), sob condições: sem ajuste de pH e em pH 5.

Tabela 4.11 – Dados cinéticos de bioissorção do íon Cd(II)

Tempo (hora)	Sem ajuste de pH		pH 5	
	Concentração (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Concentração (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
0,000	4,15 ± 0,21	----	4,15 ± 0,21	----
0,083	3,28 ± 0,16	21,0 ± 1,1	2,52 ± 0,13	39,2 ± 2,0
0,167	2,84 ± 0,14	31,7 ± 1,6	2,17 ± 0,11	47,8 ± 2,4
0,250	2,73 ± 0,14	34,2 ± 1,7	1,96 ± 0,10	52,9 ± 2,6
0,500	2,63 ± 0,13	36,6 ± 1,8	1,89 ± 0,10	54,5 ± 2,7
0,7500	2,49 ± 0,13	39,9 ± 2,0	1,75 ± 0,09	57,9 ± 2,9
1,000	2,19 ± 0,11	47,3 ± 2,4	1,74 ± 0,09	58,2 ± 2,9
2,000	1,87 ± 0,09	55,0 ± 2,8	1,74 ± 0,09	58,2 ± 2,9
6,000	1,73 ± 0,09	58,3 ± 2,9	1,74 ± 0,09	58,3 ± 2,9

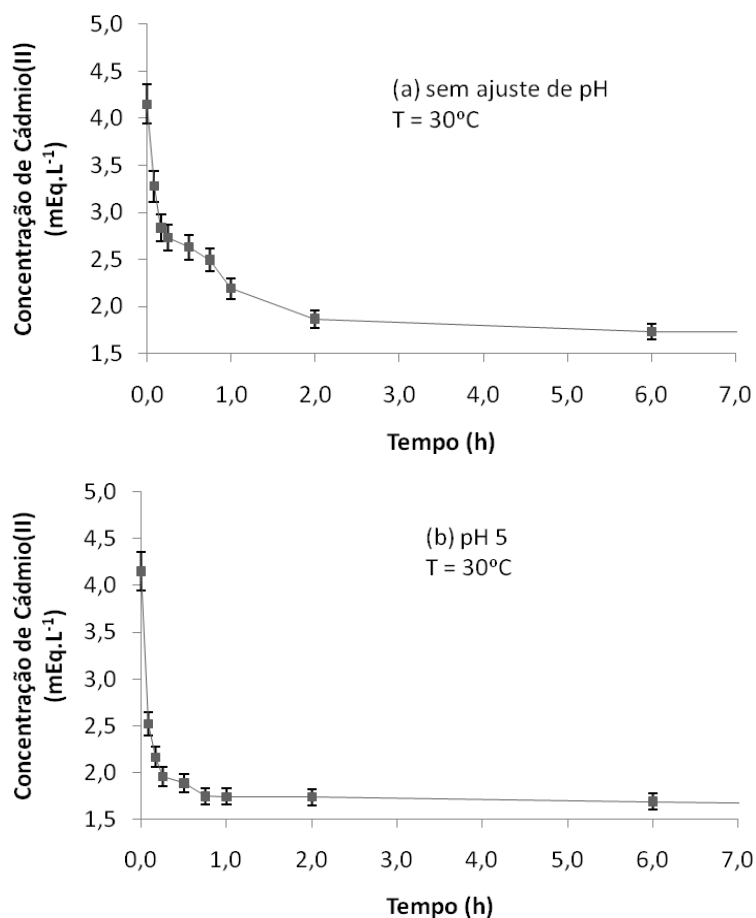


Figura 4.3 – Cinética de biossorção do íon Cd(II) (a) sem ajuste de pH e (b) em pH 5

Com os resultados obtidos no teste cinético de biossorção monocomponente foi possível observar que em pH 5 o equilíbrio acontece mais rapidamente, porém a porcentagem de remoção pela *Eichhornia crassipes* é praticamente a mesma quando comparada com o teste realizado sem ajuste de pH, em torno de 50 a 60%. Esse fator é positivo para a utilização do pH 5, pois com a redução do tempo de equilíbrio, poupa-se energia para a agitação do tratamento, reduzindo-se gastos, porém, mantendo a mesma capacidade de remoção. Para o Zn, a biossorção sem ajuste de pH foi melhor, para os tempos de 2 e 6 h.

O tempo de equilíbrio, em pH 5, foi de 45 min para o Cd(II), 1 h para o Cu(II) e 2 h para o Zn(II). Pelos resultados pode-se verificar uma cinética em que a sorção inicial é muito rápida nos primeiros minutos e ocorre de forma mais lenta até atingir o equilíbrio. Segundo Cruz *et al.* (2004), este comportamento é típico para a biossorção dos metais que não envolvem nenhuma reação de energia, em que a remoção do metal da solução é devida à interação puramente físico-

química entre a biomassa e a solução do metal. Segundo Offer *et al.* (2003) e Klen (2006), quanto mais rapidamente atingir o equilíbrio, maior é a importância prática, pois podem ser utilizados reatores com volumes menores, obtendo-se assim, maior eficiência e economia do processo. A rápida adsorção sugere que a biossorção do cátion do metal é, na maior parte, um processo de superfície, em que o cátion do metal é limitado aos grupos quimicamente ativos da superfície da parede da célula da alga.

Existem outros estudos relativos à cinética de remoção de metais pesados utilizando macrófitas e algas. Klen (2006) obteve a maior parte da remoção nos 10 primeiros minutos, atingindo o equilíbrio entre 1 e 2 h para os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) utilizando a biomassa seca da alga *Sargassum filipendula*, em pH 5. Pietrobelli (2007), para os mesmos íons metálicos e com a macrófita *Egeria densa* obteve o equilíbrio entre 45 min e 2 h em pH 5.

#### 4.2.2 – Teste cinético bicomponente

O teste cinético binário foi realizado em pH 5, pois nesse valor de pH os sistemas monocomponentes atingiram o equilíbrio mais rapidamente devido à atuação direta do pH na adsorção.

A Tabela 4.12 e a Figura 4.4 apresentam os resultados do teste cinético do sistema binário composto pelos íons metálicos Zn(II) - Cd(II), em pH 5.

Tabela 4.12 – Dados cinéticos de biossorção bicomponente dos íons Zn(II) e Cd(II) em pH 5

Tempo (h)	Zinco		Cádmio	
	Concentração (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Concentração (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
0,000	3,76 ± 0,19	----	3,90 ± 0,20	----
0,083	2,99 ± 0,15	20,6 ± 1,0	2,92 ± 0,14	25,2 ± 1,3
0,167	2,78 ± 0,14	26,2 ± 1,3	2,77 ± 0,14	28,8 ± 1,4
0,250	2,60 ± 0,13	30,9 ± 1,5	2,74 ± 0,14	29,7 ± 1,5
0,500	2,57 ± 0,13	31,8 ± 1,6	2,71 ± 0,14	30,5 ± 1,5
0,7500	2,51 ± 0,13	33,3 ± 1,7	2,68 ± 0,13	31,3 ± 1,6
1,000	2,50 ± 0,13	33,6 ± 1,7	2,64 ± 0,13	32,2 ± 1,6
2,000	2,50 ± 0,13	33,6 ± 1,7	2,59 ± 0,13	33,6 ± 1,7

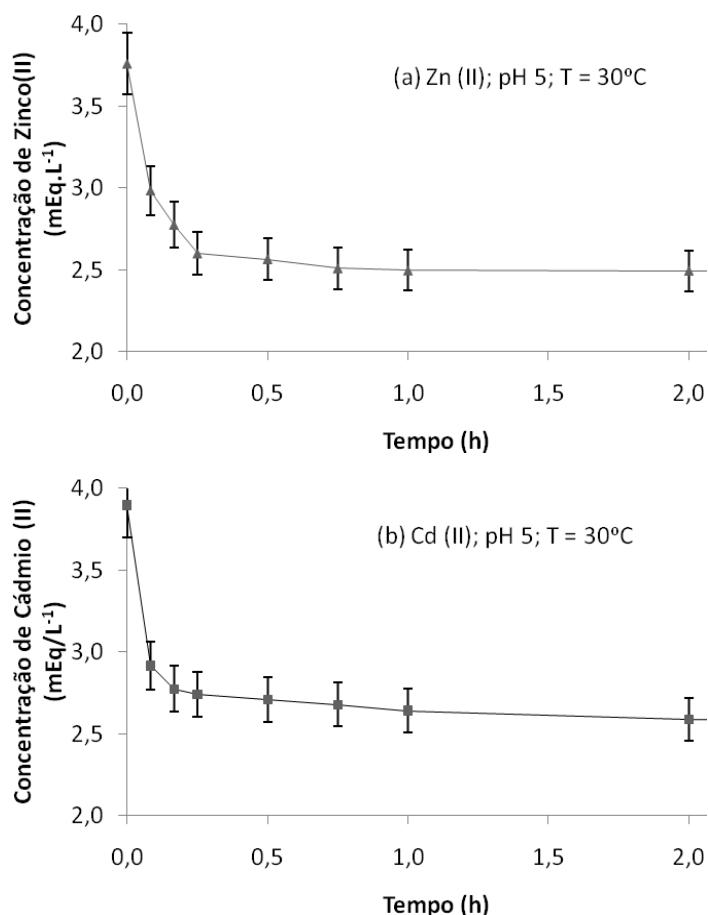


Figura 4.4 – Cinética de biossorção bicomponente dos íons (a) Zn(II) e (b) Cd(II) em pH 5, T=30°C

Analisando a Figura 4.4, juntamente com a Tabela 4.12, verifica-se que ocorre uma remoção acentuada nos primeiros minutos como na cinética monocomponente. O equilíbrio é atingido em 1 h para o Zn(II) e em 2 h para o Cd(II). As taxas de remoção no equilíbrio foram de aproximadamente 34% para ambos os metais nesse sistema binário equimolar.

Comparando os resultados com os obtidos nos sistemas monocomponentes, verifica-se que o Zn e o Cd atingiram o equilíbrio mais rapidamente. A taxa de remoção do íon Cd(II) foi em torno de 25% nos 5 primeiros min contra 20% do íon Zn(II). Sugerindo que existe uma preferência da *Eichhornia crassipes* pelo íon Cd(II) no início da adsorção; porém, após os 15 min de adsorção, o íon Zn(II) é removido mais rapidamente, atingindo o equilíbrio antes do íon Cd(II); porém, com a mesma taxa de remoção no equilíbrio.

Sabe-se que o íon zinco possui raio iônico menor e maior potencial de ionização do que o Cd(II). Devido a estas propriedades físico-químicas a biomassa da *Eichhornia crassipes* deveria apresentar maior afinidade de bioadsorção pelo íon zinco; porém, nesse caso fica pouco evidenciado, uma vez que a taxa de remoção obtida foi praticamente a mesma no momento em que foi atingido o equilíbrio. O que os difere é o fato do Zn(II) atingir mais rapidamente o equilíbrio do que o Cd(II).

Autores como Yan & Viraraghavan (2003) utilizando a biomassa do fungo *Mucor rouxii* e Klen (2006) utilizando a alga *Sargassum filipendula*, ambos em pH 5, obtiveram maior preferência de bioadsorção pelo íon zinco do que pelo cádmio. Porém, Figueira *et al.* (2000), com a mesma alga *Sargassum*, e Chong & Volesky (1995), com a alga *Ascophyllum nodosum*, obtiveram a afinidade maior pelo Cd(II) do que pelo Zn(II), ambos em pH 4,5.

Assim, nota-se que existem outros fatores relevantes a serem considerados para realizar um estudo conciso na caracterização das potencialidades de adsorção por bioadsorventes naturais, como o tipo, a área, a granulometria e o tratamento do bioadsorvente; as condições experimentais como pH e concentração metálica na solução, temperatura e velocidade de agitação. Todos são fatores que também influenciam no efeito competitivo em um sistema multicomponente.

Os resultados dos dados cinéticos do sistema binário Cu(II) – Cd(II), em pH 5, são apresentados na Tabela 4.13 e na Figura 4.5.

**Tabela 4.13 – Dados cinéticos de bioadsorção bicomponente dos íons Cu(II) e Cd(II) em pH 5**

Tempo (h)	Cobre		Cádmio	
	Concentração (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Concentração (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
0,000	4,14 ± 0,21	----	4,21 ± 0,21	----
0,083	3,46 ± 0,17	16,4 ± 0,8	3,51 ± 0,18	16,7 ± 0,8
0,167	3,35 ± 0,17	19,0 ± 1,0	3,42 ± 0,17	18,9 ± 1,0
0,250	3,24 ± 0,16	21,7 ± 1,1	3,30 ± 0,17	21,5 ± 1,1
0,500	3,18 ± 0,16	23,1 ± 1,2	3,23 ± 0,16	23,3 ± 1,2
0,750	3,03 ± 0,15	26,6 ± 1,3	3,22 ± 0,16	23,5 ± 1,2
1,000	3,00 ± 0,15	27,4 ± 1,4	3,18 ± 0,16	24,4 ± 1,2
2,000	3,00 ± 0,15	27,5 ± 1,4	3,15 ± 0,16	25,2 ± 1,3



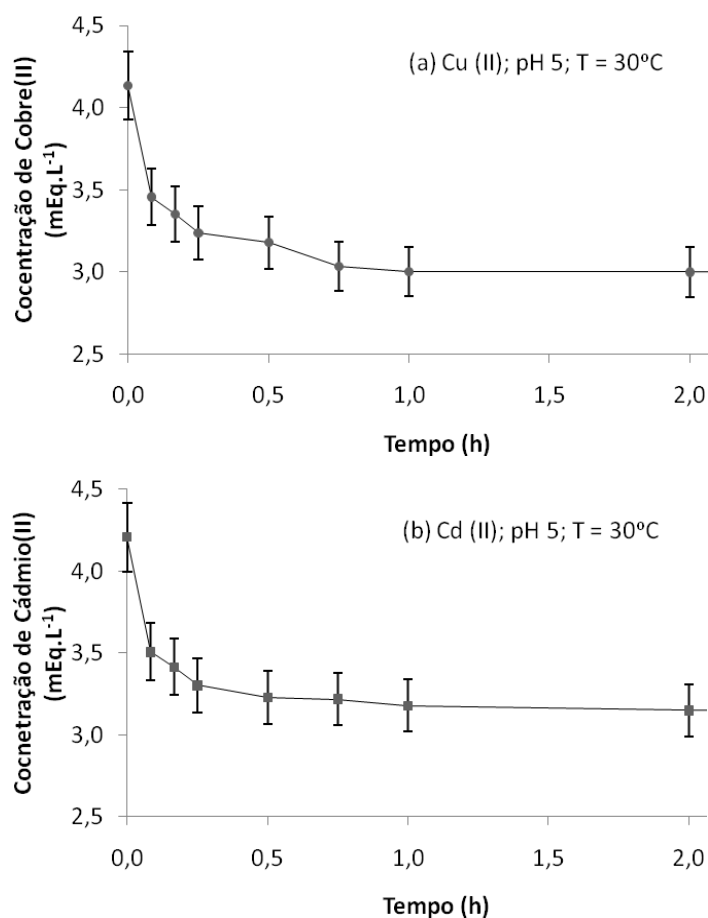


Figura 4.5 – Cinética de biossorção bicomponente dos íons (a) Cu(II) e (b) Cd(II) em pH 5, T=30°C

Pelos dados obtidos na Tabela 4.13 e na Figura 4.5, verifica-se que no início do teste de biossorção, ambos os íons são removidos em torno de 16% da concentração inicialmente presente na solução binária e a taxa de adsorção permanece constante até os 45 min. Após isto, o Cu(II) é removido em maior quantidade que o Cd(II) atingindo o seu equilíbrio em 1 h com remoção de aproximadamente 27%, enquanto que o Cd(II) atinge o equilíbrio em 2 h com adsorção de aproximadamente 25%. Isso demonstra uma leve preferência pelos íons de cobre em relação aos de cádmio na biossorção pela *Eichhornia crassipes*.

A Tabela 4.14 e a Figura 4.6 apresentam o resultado do teste cinético do sistema binário composto pelos íons metálicos Zn(II) - Cu(II), realizados em pH 5 e temperatura de 30°C.

Tabela 4.14 – Dados cinéticos de bioadsorção bicomponente dos íons Zn(II) e Cu(II), T=30°C

Tempo (h)	Zinco		Cobre	
	Concentração (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Concentração (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
0,000	4,21 ± 0,21	----	4,04 ± 0,20	----
0,083	3,24 ± 0,16	23,1 ± 1,2	3,25 ± 0,14	19,6 ± 1,0
0,167	3,02 ± 0,15	28,3 ± 1,4	3,00 ± 0,15	25,8 ± 1,3
0,250	3,00 ± 0,15	28,8 ± 1,4	2,61 ± 0,13	35,5 ± 1,8
0,500	2,99 ± 0,15	29,0 ± 1,5	2,55 ± 0,13	36,8 ± 1,8
0,750	2,98 ± 0,15	29,1 ± 1,5	2,53 ± 0,13	37,4 ± 1,9

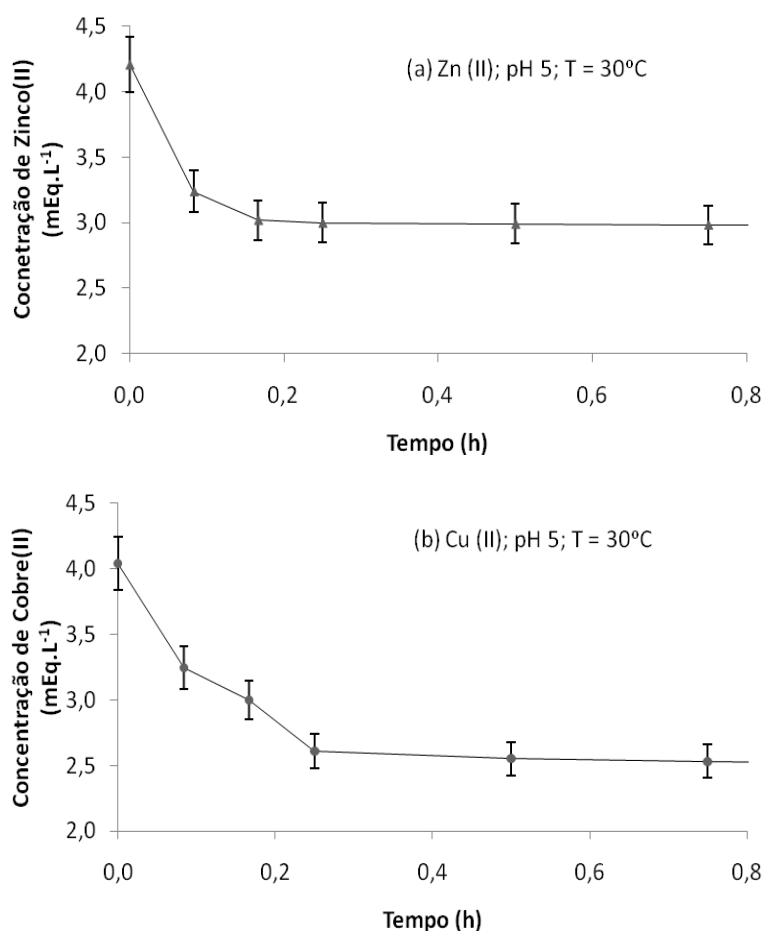


Figura 4.6 – Cinética de bioadsorção bicomponente dos íons (a) Zn(II) e (b) Cu(II), T=30°C

Por meio da Tabela 4.14 e da Figura 4.6 pode-se verificar uma adsorção inicial mais intensa dos íons de zinco, onde há remoção, de aproximadamente, 23% nos 5 primeiros min, enquanto que para os íons de cobre, a remoção foi de aproximadamente 20%. Após os 15 min, a intensidade de remoção do Cu(II) é

maior do que o Zn(II) e para ambos os metais, o equilíbrio é atingido em 45 min, porém com remoções de 37% para o Cu(II) e 29% para o Zn(II).

Segundo Klen (2006) a preferência da alga *Sargassum filipendula* foi maior pelo Cu(II) do que pelo Zn(II) na remoção binária de Zn(II) – Cu(II). Segundo a autora, o cobre na sua forma iônica possui uma eletronegatividade maior do que o íon do zinco, além de possuir o raio iônico menor e o potencial da redução padrão mais elevado. Baseada nestas considerações pode-se esperar que a *Eichhornia crassipes* possua mais afinidade pelo Cu(II).

#### 4.2.3 – Teste cinético tricompente

Seguindo a mesma tendência das cinéticas monocompente e bicomponente, para este teste cinético, a maior remoção também acontece nos primeiros minutos, realizada em pH 5.

A Tabela 4.15 e a Figura 4.7 apresentam os resultados do teste cinético do sistema ternário composto pelos três íons metálicos Zn(II), Cu(II) e Cd(II). Os experimentos de adsorção foram realizados em pH 5.

**Tabela 4.15 – Dados cinéticos de bioadsorção tricompente dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) em pH 5**

Tempo (hora)	Zinco		Cobre		Cádmio	
	Concentração (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Concentração (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)	Concentração (mEq.L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
0,000	1,93 ± 0,10	----	1,96 ± 0,10	----	2,07 ± 0,10	----
0,083	1,41 ± 0,07	27,0 ± 1,4	1,36 ± 0,07	30,6 ± 1,5	1,57 ± 0,08	24,3 ± 1,2
0,167	1,36 ± 0,07	29,6 ± 1,5	1,27 ± 0,06	34,9 ± 1,7	1,51 ± 0,08	27,0 ± 1,4
0,250	1,32 ± 0,07	31,6 ± 1,6	1,25 ± 0,06	36,3 ± 1,8	1,46 ± 0,07	29,3 ± 1,5
0,500	1,28 ± 0,06	33,6 ± 1,7	1,23 ± 0,06	37,2 ± 1,9	1,46 ± 0,07	29,6 ± 1,5
0,750	1,25 ± 0,06	35,5 ± 1,8	1,21 ± 0,06	38,2 ± 1,9	1,45 ± 0,07	30,0 ± 1,5
1,000	1,25 ± 0,06	35,5 ± 1,8	1,19 ± 0,06	39,2 ± 2,0	1,45 ± 0,07	30,0 ± 1,5

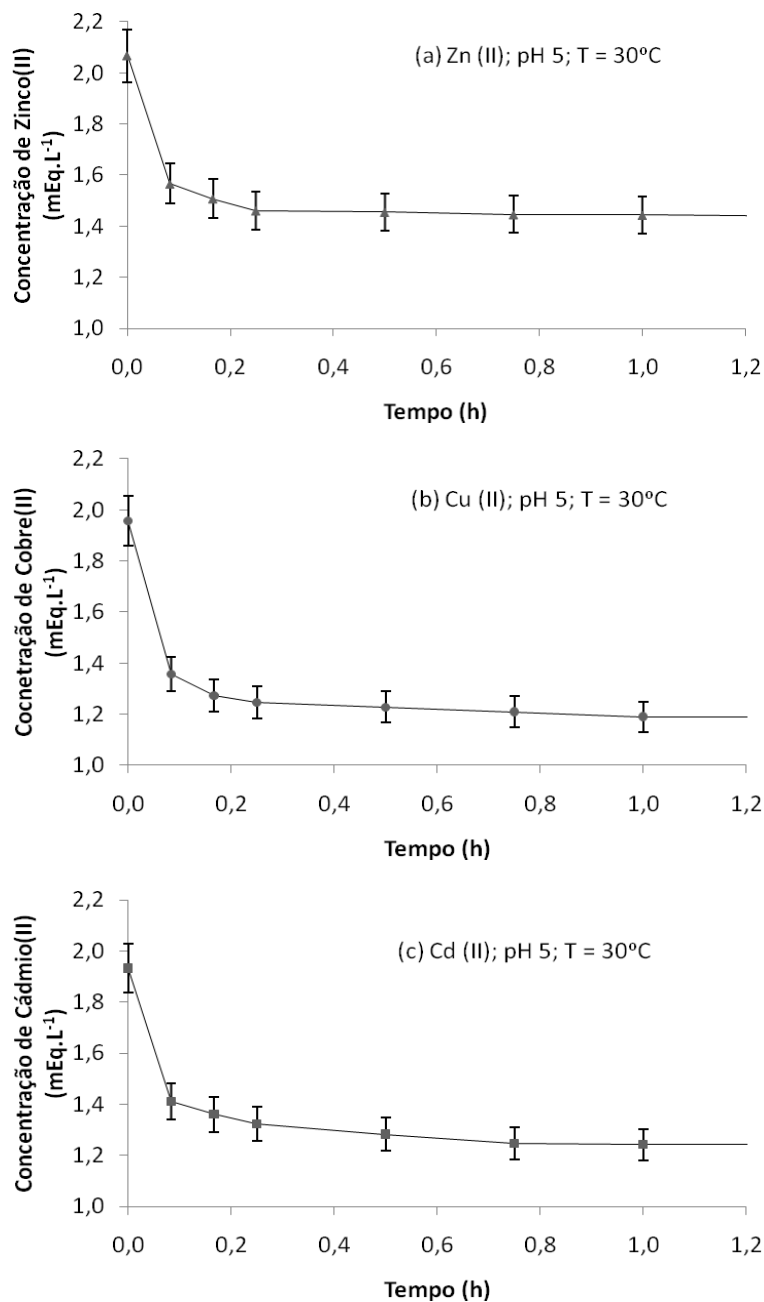


Figura 4.7 – Cinética de biossorção tricomponente dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) em pH 5, T=30°C

Pela Tabela 4.15 e pela Figura 4.7, observa-se que os íons Zn(II) e Cd(II) atingiram o equilíbrio em 45 minutos, enquanto que para o íon Cu(II) o equilíbrio foi atingido em 1 hora. Apesar do Cu(II) demorar mais para atingir o equilíbrio, a sua adsorção chega quase a 40%, enquanto que para os demais íons a taxa de remoção chega a 30% para o Cd(II) e 35% para o Zn(II).

### 4.3 – Modelos cinéticos

#### 4.3.1 – Modelos cinéticos monocomponentes

Foram empregados os modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren e pseudo-segunda ordem de Ho para os dados cinéticos das soluções metálicas monocomponentes, em pH 5 e T=30°C. A Figura 4.8 apresenta os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem de Lagergren para a biossorção das soluções monocomponentes dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) pela macrófica *Eichhornia crassipes*.

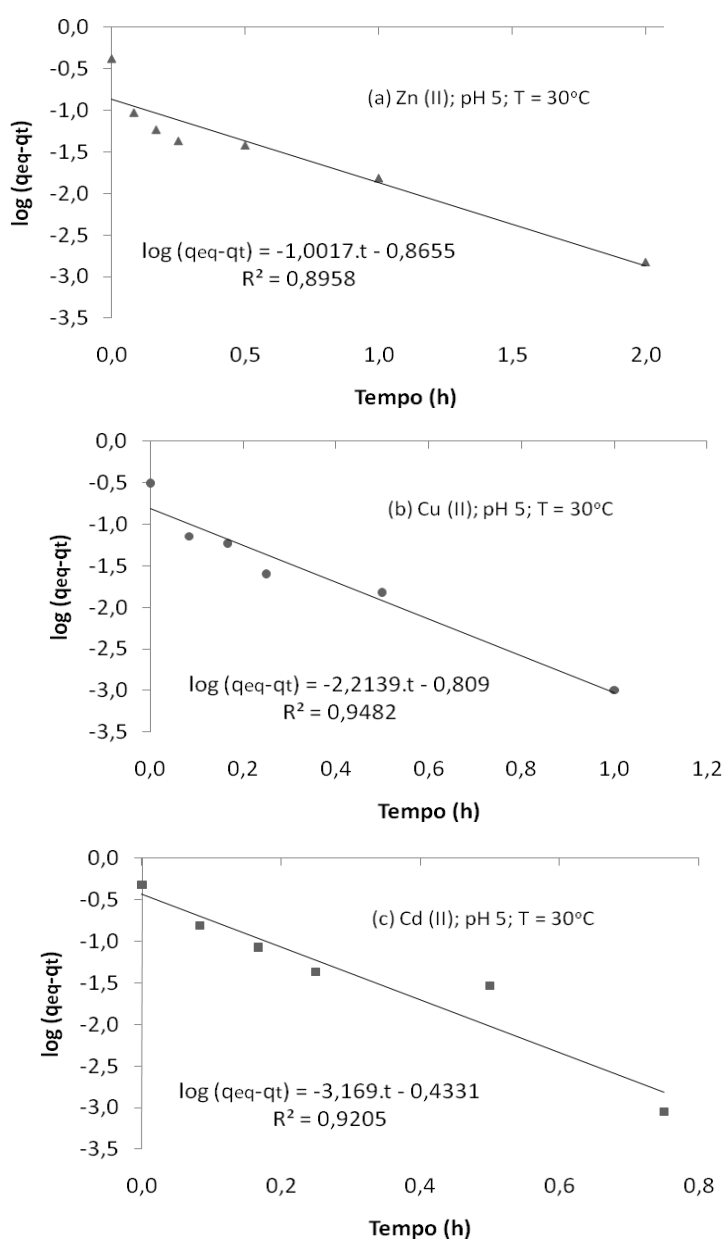
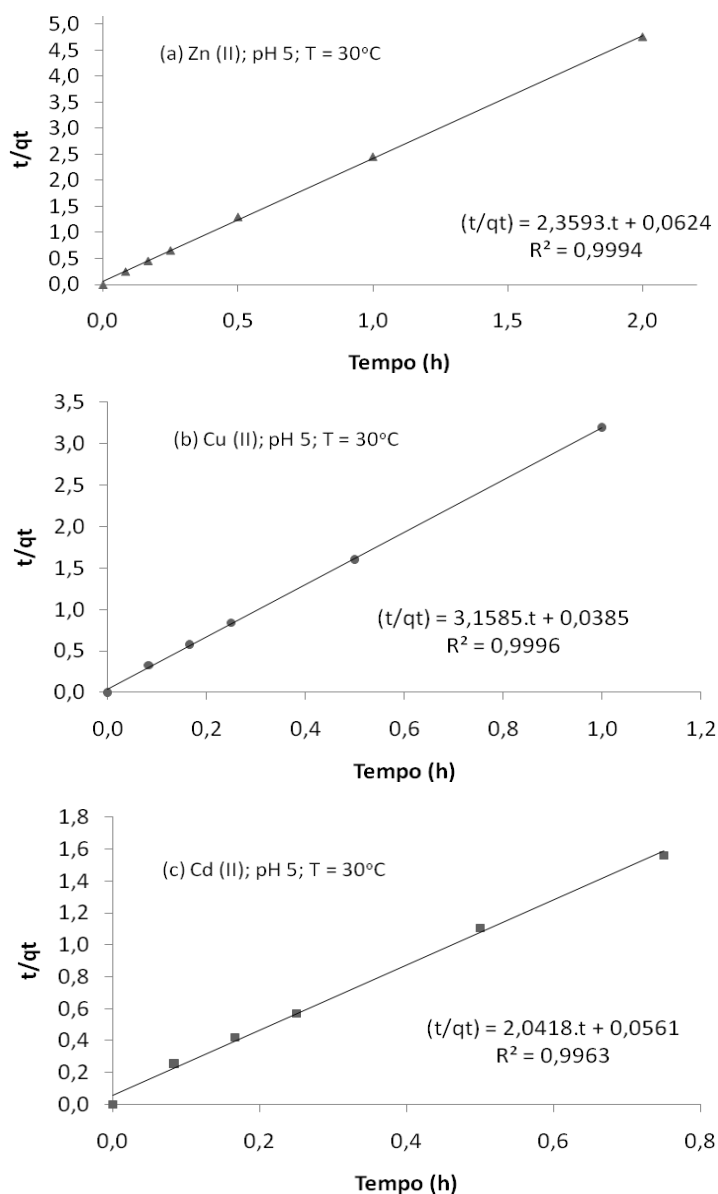


Figura 4.8 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem das biossorções monocomponente dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II), pH=5 e T=30°C

Na Figura 4.9 são apresentados os modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem de Ho das soluções monocomponentes dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) para a bioissorção pela macrófita *Eichhornia crassipes*.



**Figura 4.9 – Modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem das bioissorções monocomponente dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II)**

Comparando as correlações obtidas pelos modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem pôde-se observar que a cinética de bioissorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) segue o modelo de pseudo-segunda ordem, pois neste, para os três metais

houve melhor ajuste aos dados experimentais do que os encontrados pelo modelo de pseudo-primeira ordem.

Os valores da constante da taxa de bioadsorção ( $K_2$ ), da capacidade de adsorção de metal pela *Eichhornia crassipes* no equilíbrio ( $q_{eq}$ ) e da correlação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem de Ho são apresentados na Tabela 4.16.

**Tabela 4.16 – Valores dos parâmetros obtidos no modelo de pseudo-segunda ordem para os íons metálicos dos sistemas monocomponentes**

Parâmetro	Íon metálico		
	Zn(II)	Cu(II)	Cd(II)
$K_2$ (g.mEq <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	89,2 ± 4,46	259,1 ± 8,72	74,3 ± 3,64
$q_{eq}$ (mEq.g <sup>-1</sup> )	0,4239 ± 0,021	0,3166 ± 0,016	0,4898 ± 0,024
R <sup>2</sup>	0,9994	0,9996	0,9963

Pietrobelli *et al.* (2009) em estudo com a biomassa da macrófita *Egeria densa* na remoção dos íons metálicos Zn(II), Cu(II) e Cd(II), em pH 5, T=30°C também mostraram que a pseudo-segunda ordem ajusta melhor os dados experimentais cinéticos de bioadsorção.

Febrianto *et al.* (2009) correlacionaram os resultados obtidos por vários autores sobre a cinética e remoção de metais pesados utilizando diversos adsorventes. Modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem são os mais empregados em estudos de bioadsorção de soluções metálicas, nos quais o de segunda ordem, geralmente, obtêm melhores resultados para o uso de macrófitas na remoção de metais.

Pode-se observar que o íon Cu(II) obteve o maior valor do parâmetro  $K_2$ , indicando que este metal necessita de uma maior quantidade de biomassa para remover 1 mEq em um período de 1 h sob condições semelhantes a dos outros íons.

## 4.3.2 – Modelos cinéticos bicomponente

## 4.3.2.1 – Modelos cinéticos para o sistema Zn(II)-Cd(II)

Nos sistemas binários, foram utilizados também os modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren e pseudo-segunda ordem de Ho para os dados cinéticos das soluções metálicas em pH 5 e  $T=30^{\circ}\text{C}$ . A Figura 4.10 representa os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para os íons Zn(II) (a) e (b) e, Cd (c) e (d), na mistura binária Zn(II)-Cd(II).

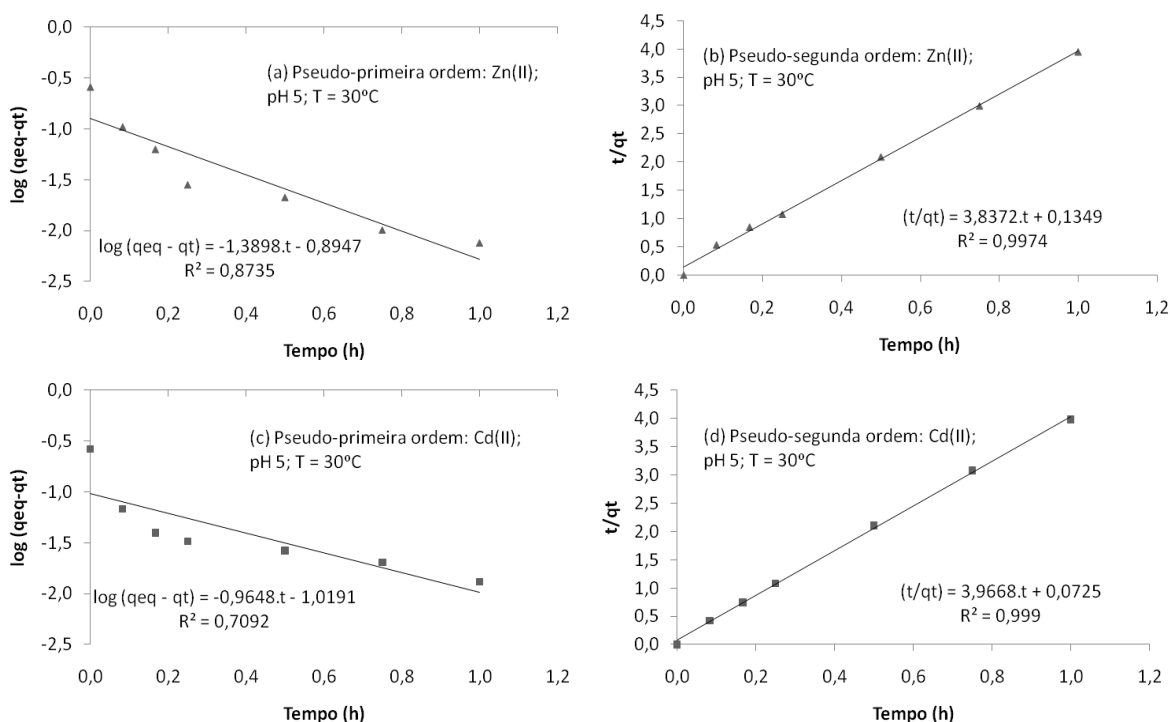


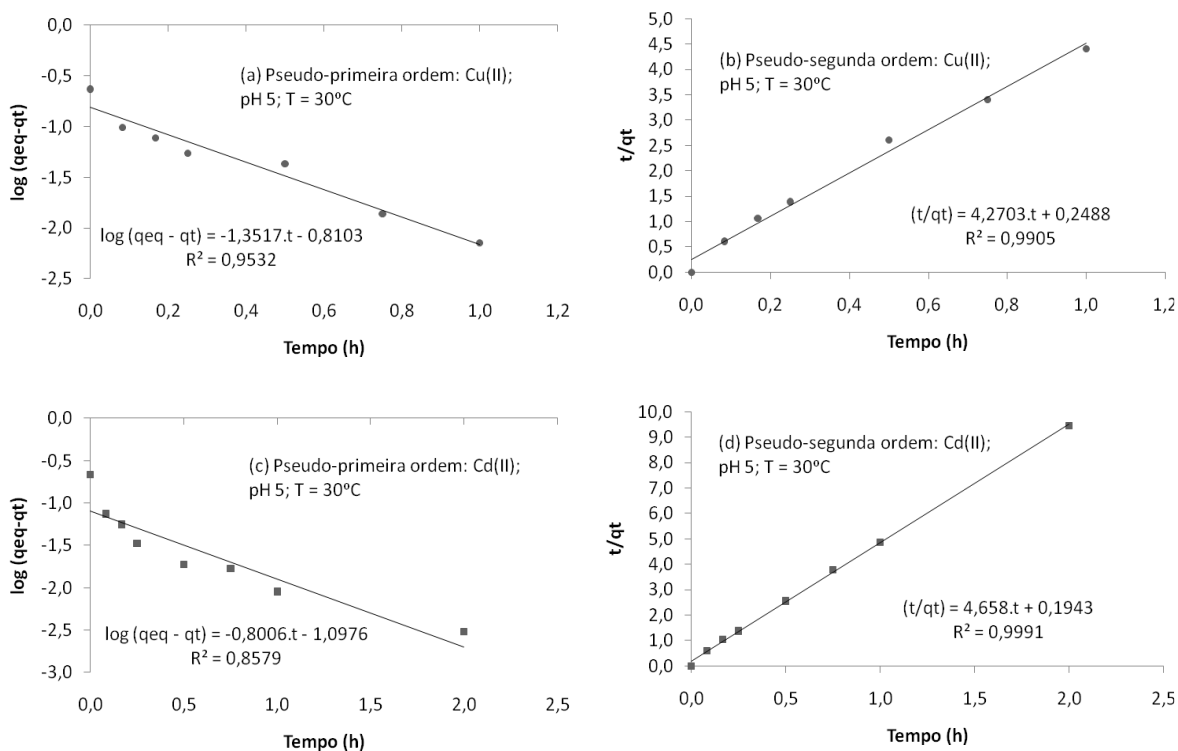
Figura 4.10 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da bioadsorção dos íons Zn(II) e Cd(II) em solução binária, pH 5,  $T=30^{\circ}\text{C}$

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem obteve melhor correlação do que o de pseudo-primeira ordem, indicando assim a ordem da cinética como pseudo-segunda ordem para ambos os íons Zn(II) e Cd(II) em sua mistura binária.



### 4.3.2.2 – Modelos cinéticos para o sistema Cu(II)-Cd(II)

Abaixo está a Figura 4.11 representando os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para os íons Cu(II) e Cd(II) em mistura binária.



**Figura 4.11 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da biossorção dos íons Cu(II) e Cd(II) em solução binária, pH 5, T=30°C**

Ambos os íons obtiveram os dados experimentais melhores ajustados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem do que o de pseudo-primeira ordem no sistema binário Cu(II)-Cd(II).

### 4.3.2.3 – Modelos cinéticos para o sistema Zn(II)-Cu(II)

Abaixo está a Figura 4.12 representando os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o íon Zn(II) na mistura binária Zn(II)-Cu(II).

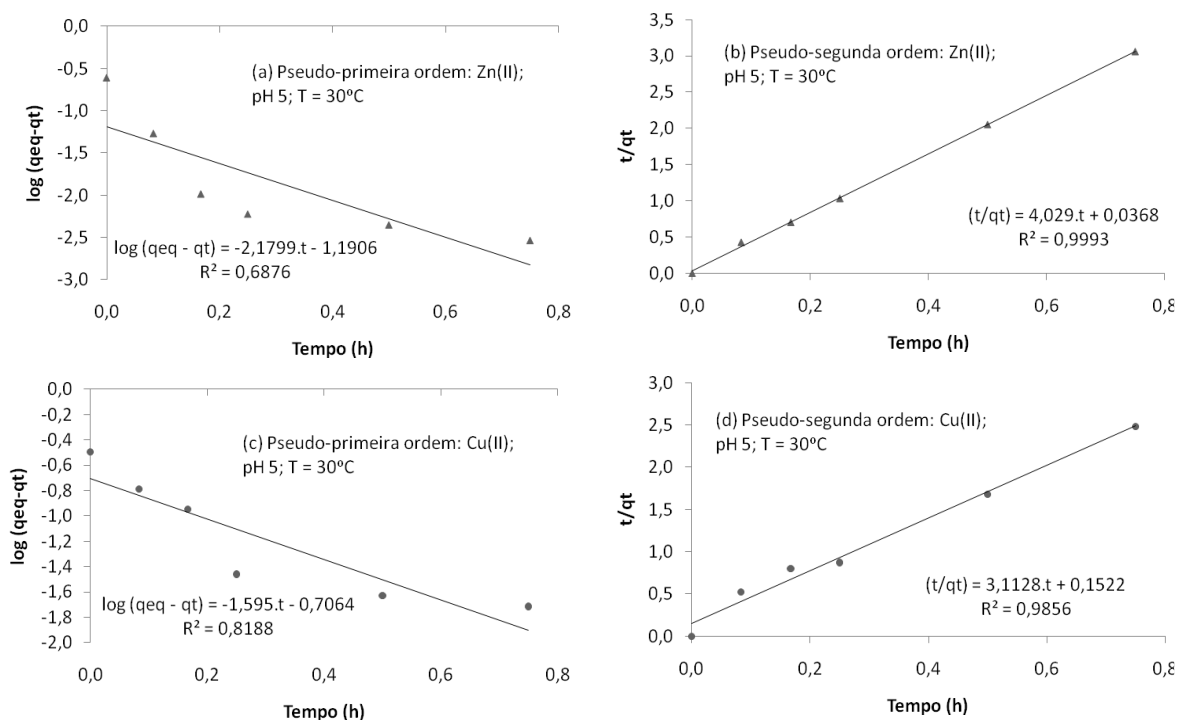


Figura 4.12 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da biossorção dos íons Zn(II) e Cu(II) em solução binária, pH 5, T=30°C

Assim como nas outras soluções binárias, o sistema bicomponente Zn(II)-Cu(II) obteve os dados experimentais melhores ajustados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem do que o de pseudo-primeira ordem.

### 4.3.2.4 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem para os sistemas bicomponentes

Para todos os sistemas binários a cinética de adsorção é de pseudo-segunda ordem. Os valores da constante da taxa de biossorção ( $K_2$ ) e os valores da quantidade de metal adsorvida por quantidade de *Eichhornia crassipes* utilizada no equilíbrio ( $q_{eq}$ ) para os íons metálicos estão na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 – Valores dos parâmetros obtidos no modelo de pseudo-segunda ordem para os íons metálicos dos sistemas bicomponentes

Parâmetro	Zn(II)-Cd(II)		Cu(II)-Cd(II)		Zn(II)-Cu(II)	
	Zn(II)	Cd(II)	Cu(II)	Cd(II)	Zn(II)	Cu(II)
$K_2$ (g.mEq <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	109,1 ± 5,5	217,1 ± 10,8	73,3 ± 3,7	111,7 ± 5,6	63,7 ± 3,2	441,2 ± 16,1
$q_{eq}$ (mEq.L <sup>-1</sup> )	0,261 ± 0,013	0,252 ± 0,012	0,234 ± 0,012	0,215 ± 0,01	0,321 ± 0,016	0,248 ± 0,012
$R^2$	0,9974	0,9990	0,9905	0,9991	0,9993	0,9856

Pode-se observar que o íon Cu(II) da binária Zn(II)-Cu(II) obteve o maior valor do parâmetro  $K_2$ , indicando que este metal necessita de uma maior quantidade de biomassa para remover 1 mEq em um período de 1 h do que o íon Zn(II). Este acontecimento geralmente remete a valores menores de  $q_{eq}$ .

### 4.3.3 – Modelos cinéticos tricomponente

Na Figura 4.13 são apresentados os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem dos três íons metálicos na solução tricomponente Zn(II)-Cu(II)-Cd(II).

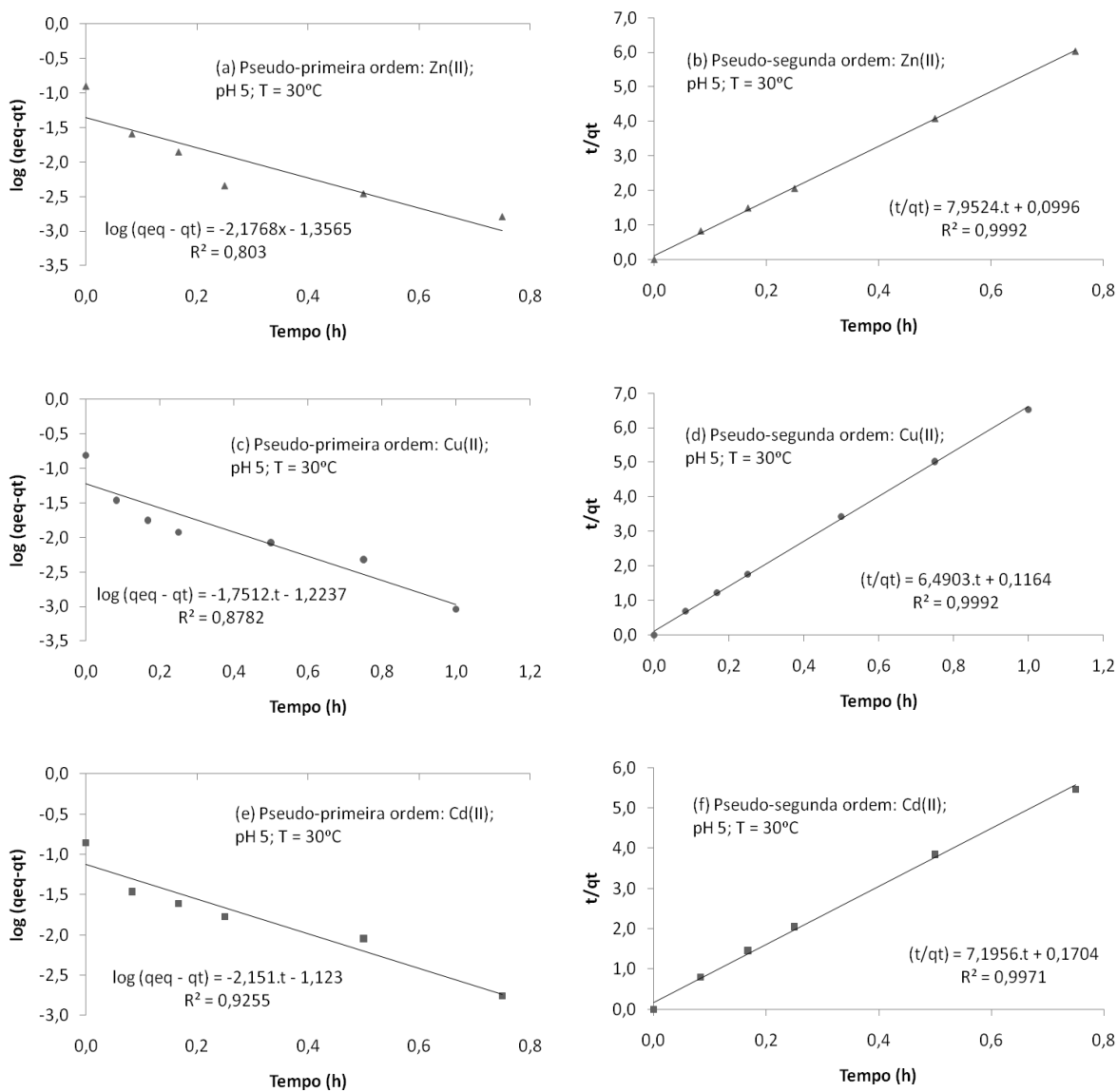


Figura 4.13 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da biossorção dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) em solução ternária, pH 5, T=30°C

Por meio da Figura 4.13, verifica-se que na solução tricomponente, o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais para os três íons metálicos.

Na Tabela 4.18 estão os valores dos parâmetros obtidos no modelo de pseudo-segunda ordem de Ho para os três íons metálicos na solução ternária Zn(II)-Cu(II)-Cd(II).

**Tabela 4.18 – Valores dos parâmetros obtidos no modelo de pseudo-segunda ordem para os íons metálicos dos sistemas tricomponentes**

Parâmetro	Zn(II)-Cu(II)-Cd(II)		
	Zn(II)	Cu(II)	Cd(II)
$K_2$ (g.mEq <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	634,9 ± 19,8	361,8 ± 11,4	303,9 ± 10,9
$q_{eq}$ (mEq.L <sup>-1</sup> )	0,1257 ± 0,006	0,1541 ± 0,008	0,1390 ± 0,007
$R^2$	0,9992	0,9992	0,9971

Pode-se observar que o íon Zn(II) obteve o maior valor do parâmetro  $K_2$ , quando realizados os experimentos em sistema ternário, indicando que este metal necessita de uma maior quantidade de biomassa para remover 1 mEq em um período de 1 h do que os outros íons. Este fato está também associado ao menor valor de  $q_{eq}$  obtido neste sistema.

#### 4.4 – Isotermas de sorção

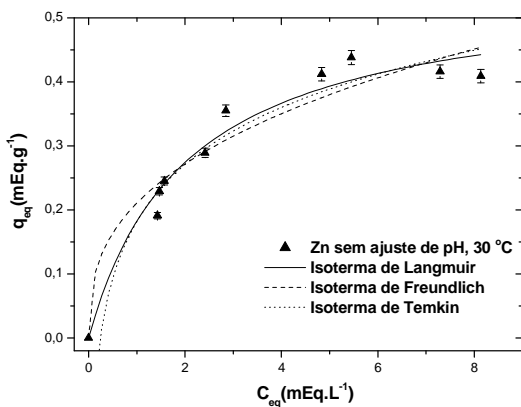
Com os dados de equilíbrio, foram traçadas as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para os sistemas monocomponentes e a de Langmuir para os sistemas bi e tricomponentes. Também são apresentados os valores ótimos dos parâmetros obtidos pelas isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Toth, Sips e Redlich-Peterson para os sistemas monocomponentes e os parâmetros de Langmuir para os demais.

##### 4.4.1 – Isotermas de sorção dos sistemas monocomponente

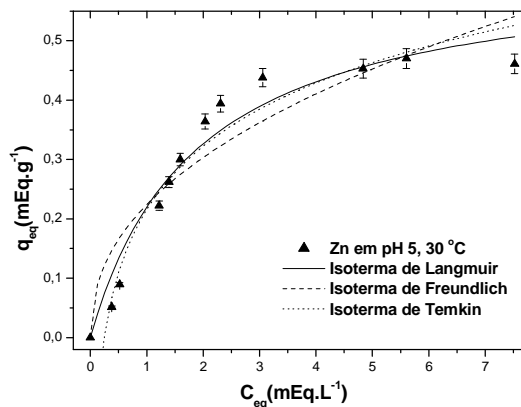
Nas Tabelas 4.19, 4.20 e 4.21 estão apresentados os parâmetros das isotermas estudadas e nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 estão as isotermas para cada pH estudado dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II), respectivamente.

**Tabela 4.19 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Toth, Sips, Temkin e Redlich-Peterson com variação de pH na biossorção monocomponente do íon Zn(II)**

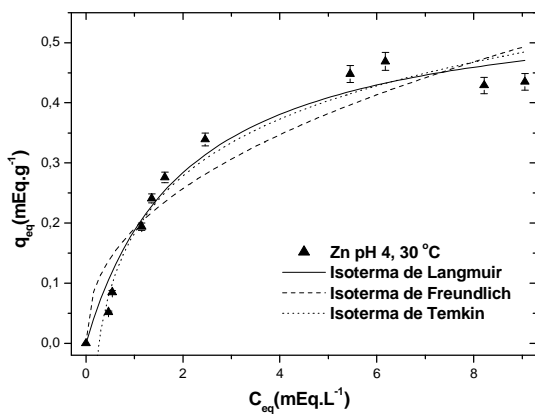
Isoterma	Parâmetro	Zinco			
		sem ajuste de pH	pH 5	pH 4	pH3
Langmuir	$q_{max}$	$0,554 \pm 0,039$	$0,633 \pm 0,054$	$0,578 \pm 0,041$	$0,216 \pm 0,011$
	$b$	$0,490 \pm 0,096$	$0,532 \pm 0,116$	$0,482 \pm 0,096$	$1,191 \pm 0,228$
	$R^2$	0,9662	0,9561	0,9654	0,9612
Freundlich	$k$	$0,211 \pm 0,021$	$0,224 \pm 0,025$	$0,191 \pm 0,025$	$0,122 \pm 0,010$
	$n$	$0,367 \pm 0,062$	$0,437 \pm 0,078$	$0,432 \pm 0,073$	$0,228 \pm 0,056$
	$R^2$	0,8505	0,8325	0,8702	0,7044
Toth	$q_{max}$	$0,554 \pm 0,039$	$0,633 \pm 0,054$	$0,578 \pm 0,041$	$0,216 \pm 0,011$
	$b_T$	$0,490 \pm 0,096$	$0,532 \pm 0,116$	$0,482 \pm 0,096$	$1,191 \pm 0,228$
	$n_T$	1	1	1	1
	$R^2$	0,9662	0,9561	0,9654	0,9612
Sips	$q_{max}$	$0,554 \pm 0,039$	$0,633 \pm 0,054$	$0,578 \pm 0,041$	$0,216 \pm 0,011$
	$b_S$	$0,490 \pm 0,096$	$0,532 \pm 0,116$	$0,482 \pm 0,096$	$1,191 \pm 0,228$
	$m$	1	1	1	1
	$R^2$	0,9662	0,9561	0,9654	0,9612
Temkin	$k_T$	$0,129 \pm 0,017$	$0,154 \pm 0,013$	$0,136 \pm 0,011$	$0,040 \pm 0,007$
	$B$	$4,119 \pm 1,414$	$4,066 \pm 0,756$	$3,843 \pm 0,722$	$18,775 \pm 12,723$
	$R^2$	0,8962	0,9426	0,9539	0,8032
Redlich-Peterson	$k_{RP}$	$0,271 \pm 0,036$	$0,337 \pm 0,048$	$0,279 \pm 0,039$	$0,257 \pm 0,039$
	$a_{RP}$	$0,490 \pm 0,096$	$0,532 \pm 0,116$	$0,482 \pm 0,096$	$1,191 \pm 0,228$
	$g$	1	1	1	1
	$R^2$	0,9662	0,9561	0,9654	0,9612



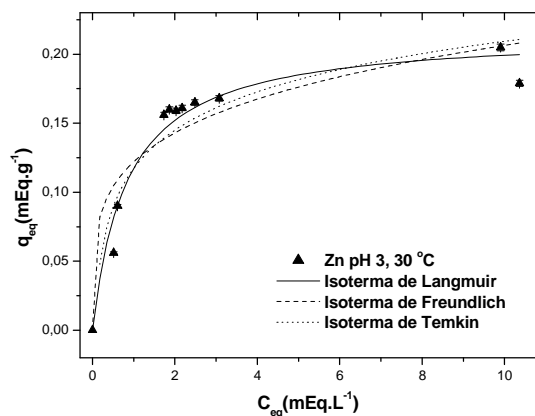
(a) Zn(II) sem ajuste de pH



(b) Zn(II) pH 5



(c) Zn(II) pH 4



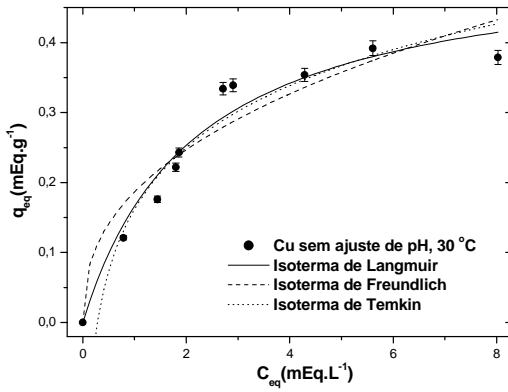
(d) Zn(II) pH 3

Figura 4.14 – Isothermas de Langmuir, Freundlich e Temkin na biossorção monocomponente do íon Zn(II), sem ajuste de pH, em pH 5, 4 e 3

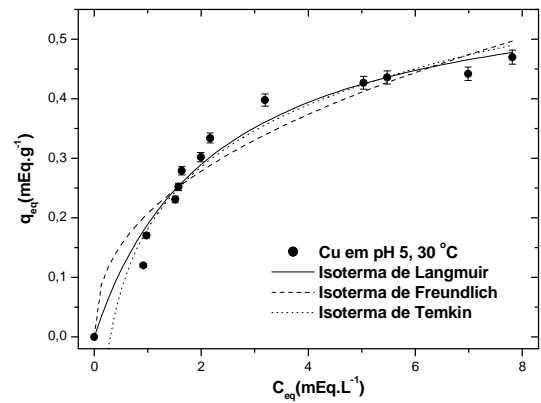
**Tabela 4.20 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Toth, Sips, Temkin e Redlich-Peterson com variação de pH na biossorção monocomponente do íon Cu(II)**

Isoterma	Parâmetro	Cobre			
		sem ajuste de pH	pH 5	pH 4	pH3
Langmuir	$q_{max}$	$0,527 \pm 0,049$	$0,615 \pm 0,037$	$0,564 \pm 0,054$	$0,378 \pm 0,025$
	$b$	$0,462 \pm 0,107$	$0,444 \pm 0,066$	$0,351 \pm 0,078$	$0,402 \pm 0,059$
	$R^2$	0,9569	0,9688	0,9471	0,9753
Freundlich	$k$	$0,187 \pm 0,021$	$0,207 \pm 0,016$	$0,159 \pm 0,018$	$0,123 \pm 0,009$
	$n$	$0,404 \pm 0,078$	$0,425 \pm 0,052$	$0,482 \pm 0,071$	$0,432 \pm 0,055$
	$R^2$	0,8210	0,8862	0,8649	0,8805
Toth	$q_{max}$	$0,527 \pm 0,049$	$0,615 \pm 0,037$	$0,564 \pm 0,054$	$0,378 \pm 0,025$
	$b_T$	$0,462 \pm 0,107$	$0,444 \pm 0,066$	$0,351 \pm 0,078$	$0,402 \pm 0,059$
	$n_T$	1	1	1	1
	$R^2$	0,9569	0,9688	0,9471	0,9753
Sips	$q_{max}$	$0,527 \pm 0,049$	$0,615 \pm 0,037$	$0,564 \pm 0,054$	$0,378 \pm 0,025$
	$b_S$	$0,462 \pm 0,107$	$0,444 \pm 0,066$	$0,351 \pm 0,078$	$0,402 \pm 0,059$
	$m$	1	1	1	1
	$R^2$	0,9569	0,9688	0,9471	0,9753
Temkin	$k_T$	$0,127 \pm 0,016$	$0,150 \pm 0,011$	$0,141 \pm 0,013$	$0,093 \pm 0,007$
	$B$	$3,568 \pm 1,060$	$3,369 \pm 0,581$	$2,545 \pm 0,462$	$3,001 \pm 0,484$
	$R^2$	0,8987	0,9453	0,9329	0,9508
Redlich-Peterson	$k_{RP}$	$0,243 \pm 0,036$	$0,273 \pm 0,026$	$0,198 \pm 0,027$	$0,152 \pm 0,013$
	$a_{RP}$	$0,462 \pm 0,107$	$0,444 \pm 0,066$	$0,351 \pm 0,078$	$0,402 \pm 0,059$
	$g$	1	1	1	1
	$R^2$	0,9569	0,9688	0,9471	0,9753

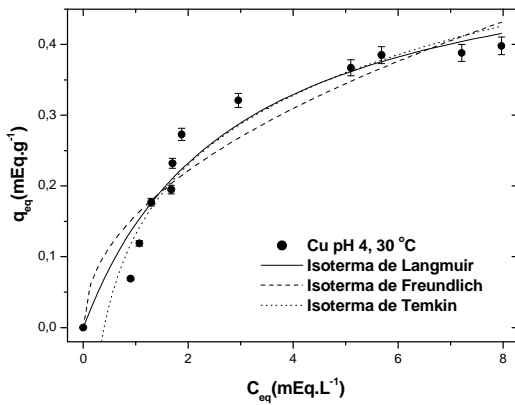




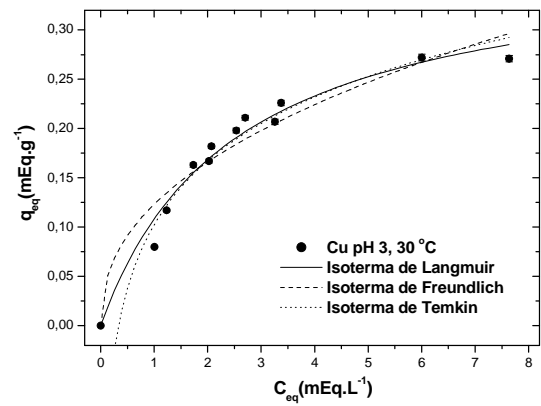
(a) Cu(II) sem ajuste de pH



(b) Cu(II) pH 5



(c) Cu(II) pH 4

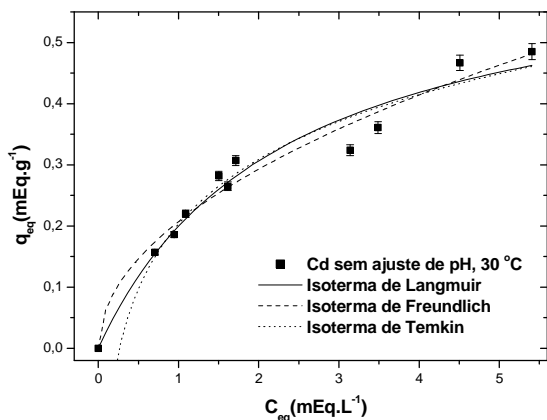


(d) Cu(II) pH 3

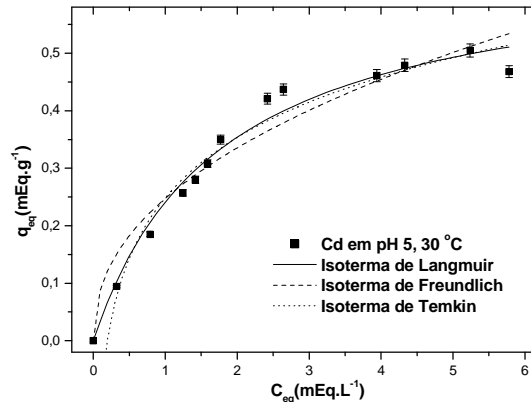
Figura 4.15 – Isothermas de Langmuir, Freundlich e Temkin na biossorção monocomponente do íon Cu(II), sem ajuste de pH, em pH 5, 4 e 3

**Tabela 4.21 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Toth, Sips, Temkin e Redlich-Peterson com variação de pH na biossorção monocomponente do íon Cd(II)**

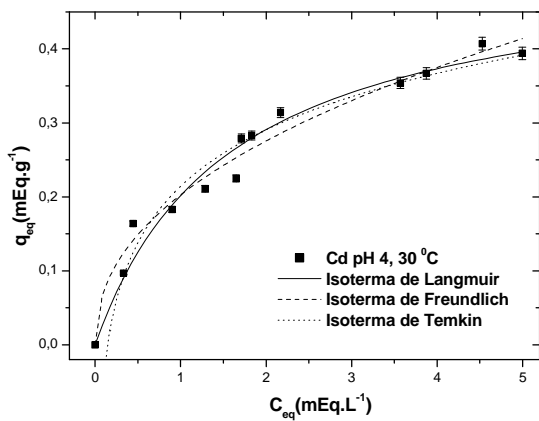
Isoterma	Parâmetro	Cádmio			
		sem ajuste de pH	pH 5	pH 4	pH3
Langmuir	$q_{max}$	0,659 ± 0,062	0,667 ± 0,036	0,521 ± 0,035	0,260 ± 0,010
	b	0,434 ± 0,089	0,566 ± 0,078	0,632 ± 0,108	2,500 ± 0,526
	$R^2$	0,9625	0,9801	0,9688	0,9601
Freundlich	k	0,207 ± 0,011	0,248 ± 0,017	0,203 ± 0,008	0,174 ± 0,009
	n	0,500 ± 0,045	0,438 ± 0,052	0,444 ± 0,034	0,230 ± 0,043
	$R^2$	0,9452	0,9086	0,9577	0,8154
Toth	$q_{max}$	0,870 ± 1,158	0,667 ± 0,036	1,747 ± 3,357	0,261 ± 0,035
	$b_T$	0,641 ± 0,405	0,566 ± 0,078	1,078 ± 0,941	2,531 ± 1,531
	$n_T$	0,594 ± 0,819	1	0,317 ± 0,332	0,988 ± 0,542
	$R^2$	0,9611	0,9801	0,9765	0,9601
Sips	$q_{max}$	0,803 ± 0,549	0,667 ± 0,036	0,916 ± 0,633	0,260 ± 0,010
	$b_S$	0,271 ± 0,456	0,566 ± 0,078	0,141 ± 0,281	2,500 ± 0,526
	m	0,831 ± 0,401	1	0,641 ± 0,200	1
	$R^2$	0,9658	0,9801	0,9767	0,9601
Temkin	$k_T$	0,153 ± 0,014	0,151 ± 0,010	0,110 ± 0,008	0,046 ± 0,006
	B	3,783 ± 0,729	5,166 ± 0,851	7,020 ± 1,399	47,09 ± 30,06
	$R^2$	0,9374	0,9577	0,9455	0,8555
Redlich-Peterson	$k_{RP}$	1,235 ± 5,848	0,378 ± 0,034	0,818 ± 0,784	0,651 ± 0,118
	$a_{RP}$	4,985 ± 28,30	0,566 ± 0,079	3,011 ± 3,856	2,500 ± 0,530
	g	0,565 ± 0,344	1	0,682 ± 0,147	1
	$R^2$	0,9695	0,9801	0,9763	0,9601



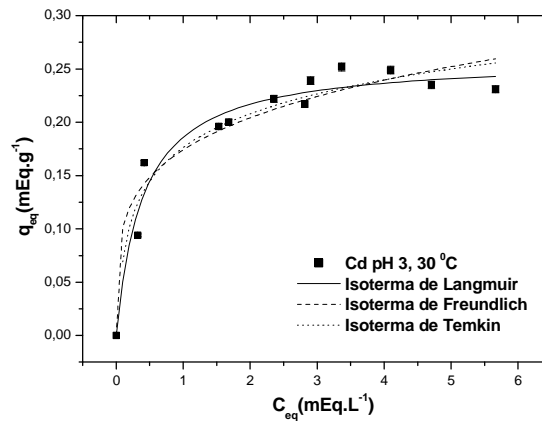
(a) Cd(II) sem ajuste de pH



(b) Cd(II) pH 5



(c) Cd(II) pH 4



(d) Cd(II) pH 3

Figura 4.16 – Isothermas de Langmuir, Freundlich e Temkin na biossorção monocomponente do íon Cd(II), sem ajuste de pH, em pH 5, 4 e 3

Analisando as Tabelas 4.19, 4.20 e 4.21 e as Figuras 4.14, 4.15 e 4.16, verifica-se que para os três íons metálicos a isoterma de Langmuir se ajustou melhor aos dados de equilíbrio, em pH 5, obtendo valores maiores da correlação ( $R^2$ ) e da capacidade máxima de bioissorção. Isso indica que os íons seguem o modelo de Langmuir, o qual sugere que os íons são adsorvidos em monocamada e que todos os sítios possuem mesma energia.

Os modelos de Toth, Sips e Redlich-Peterson remeteram ao modelo de Langmuir, pois os seus expoentes se igualaram ao valor unitário (um), com exceção do íon Cd(II), que para os pHs 4 e sem ajuste (modelos Sips e Redlich-Peterson) e os pHs 3, 4 e sem ajuste (modelo de Toth) foram obtidos expoentes menores que 1. Ressalta-se também que, mesmo apresentando correlações melhores que o modelo de Langmuir, os erros presentes nesses modelos foram, na maioria dos casos, maiores que o valor encontrado para os parâmetros dos modelos e, portanto, sem confiabilidade o seu uso.

Verifica-se que nas Tabelas 4.19, 4.20 e 4.21 ocorre a seguinte ordem da capacidade máxima de adsorção ( $q_{máx}$ ) e afinidade ( $b$ ) para as soluções monocomponentes adsorvidas pela *Eichhornia crassipes*, obtidas pelo modelo de Langmuir: Cd(II) > Zn(II) > Cu(II) para ambos os parâmetros. Pagnanelli *et al.* (2003) encontraram a seguinte ordem de capacidade máxima de sorção monocomponente dos íons: Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) utilizando a biomassa *Sphaerotilus natans* (PAGNANELLI *et al.* 2003). Pietrobelli (2007) utilizando a macrófita *Egeria densa*, obteve Cu(II) > Cd(II) > Zn(II) para a capacidade máxima de sorção nas soluções monocomponente. De acordo com Sag & Kutsal (1998), as propriedades iônicas tais como eletronegatividade, potencial de ionização, raio iônico e potencial da redução são os principais indicadores das capacidades relativas de adsorção, porém a ordem das afinidades pode variar de acordo com cada bioissorvente utilizado, com as características do meio e a influência dos íons presentes na solução.

É interessante ressaltar ainda, na adsorção monocomponente desse estudo, os três íons metálicos apresentarem, praticamente, a mesma capacidade máxima de bioissorção, todas em torno de 0,60 mEq.g<sup>-1</sup>; o que pode representar que a fractalidade (homogeneidade) da estrutura da macrófita *Eichhornia*

*crassipes*, indicando assim, que a bioissorção dos cátions metálicos divalentes atingem capacidades máximas de sorção semelhantes nesta biomassa e que o modelo de Langmuir (monocamada) é o que melhor representa os dados de equilíbrio.

Febrianto *et al.* (2009) fizeram um estudo sobre resultados obtidos por vários autores e notaram que apesar de existirem vários modelos de isotermas, Langmuir e Freundlich são as mais utilizadas e com resultados mais precisos para a bioissorção de metais pesados.

Pode-se verificar que o pH ótimo de bioissorção é 5 para a remoção dos íons metálicos Zn(II), Cu(II) e Cd(II) pela macrófita *Eichhornia crassipes*. Bunluesin *et al.* (2007) fizeram um estudo da bioissorção de Cd(II) em processos batelada e contínuo com o pH variando de 1 a 9. As conclusões obtidas foram que a adsorção ideal pela macrófita *Hydrilla verticillata* ocorre em pH 5 para o Cd(II) e que a bioissorção em pH abaixo de 3 é inibida devido a competição entre os íons de cádmio e de hidrogênio pela ocupação dos sítios de sorção.

Resultados semelhantes foram obtidos por Schneider & Rubio (1999), sobre os efeitos do pH na sorção de cobre pelas macrófitas *P. lucens*, *S. hergozi* e *Eichhornia crassipes*, para os quais, a máxima remoção ocorreu entre os pHs 5,5 e 6,5; condição na qual o cobre está em sua forma iônica (Cu(II)); ao contrário de baixos valores de pHs em que o cobre está hidrolisado em espécies neutras ou negativas.

Zhao *et al.* (1999) constataram que a remoção de Zn(II) pela macrófita *Azolla filiculoides* aumentava de acordo com o aumento do pH na faixa de 3 a 6. Assim, Lesage *et al.* (2007) concluíram através de testes e com base em trabalhos de outros autores que a bioissorção de íons metálicos é, em geral, desfavorecida para valores de pHs muito altos e também para os muito baixos.

A comparação dos resultados obtidos por autores que utilizaram outras plantas para remoção dos metais utilizados neste trabalho está apresentada na Tabela 4.22.

**Tabela 4.22 – Comparativo dos parâmetros da Isoterma de Langmuir descrita por outros autores com a utilização de biossorventes, pHs e temperaturas diferentes.**

Biossorvente	Metal	Condições Experimentais		Isoterma de Langmuir			Autor(es)
		pH	T (°C)	q <sub>max</sub> (mEq.g <sup>-1</sup> )	b (L.mEq <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	
<i>Eichhornia crassipes</i>	Cd(II)	5	30	0,667	0,566	0,9801	Este trabalho
	Cu(II)	5	30	0,615	0,444	0,9688	
	Zn(II)	5	30	0,633	0,532	0,9561	
Hydrilla verticillata	Cd(II)	5	25	0,268	163,52	0,997	Bunluesin <i>et al.</i> (2007)
Casca de Eucalipto	Cd(II)	–	20	0,259	1,158	0,956	Ghodbane <i>et al.</i> (2008)
Sargassum filipendula	Cd(II)	5	30	1,26	4,22	0,91	Klen (2006)
	Cu(II)	5	30	2,40	2,66	0,94	
	Zn(II)	5	30	1,28	6,10	0,91	
Bentonita	Cu(II)	5	20	0,444	2,381	0,9804	Kubilay <i>et al.</i> (2007)
	Zn(II)	5	20	0,645	2,256	0,9354	
Myriophyllum spicatum L.	Zn(II)	8	20	0,208	28,776	0,99	Lesage <i>et al.</i> (2007)
Mucor rouxii	Cu(II)	5	30	1,657	–	0,99	Majumdar <i>et al.</i> (2008)
Egeria densa	Cd(II)	5	30	1,28	0,40	0,9640	Pietrobelli (2007)
	Cu(II)	5	30	1,47	3,73	0,9924	
	Zn(II)	5	30	0,92	0,83	0,9733	

#### 4.4.2 – Isotermas de sorção dos sistemas bicomponente

##### 4.4.2.1 – Isoterma de sorção da solução binária Zn(II)–Cu(II)

Nas Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 são apresentadas as isotermas do sistema binário Zn(II)–Cu(II) e nas Figuras 4.20 e 4.21 são apresentados a relação de equilíbrio entre as capacidades de sorção no equilíbrio e a calculada pelo modelo de Langmuir no sistema binário Zn(II)–Cu(II) pela *E. crassipes*. Os valores dos parâmetros obtidos neste sistema binário foram realizados com o método de otimização de parâmetros PSO codificado no software Maple®.

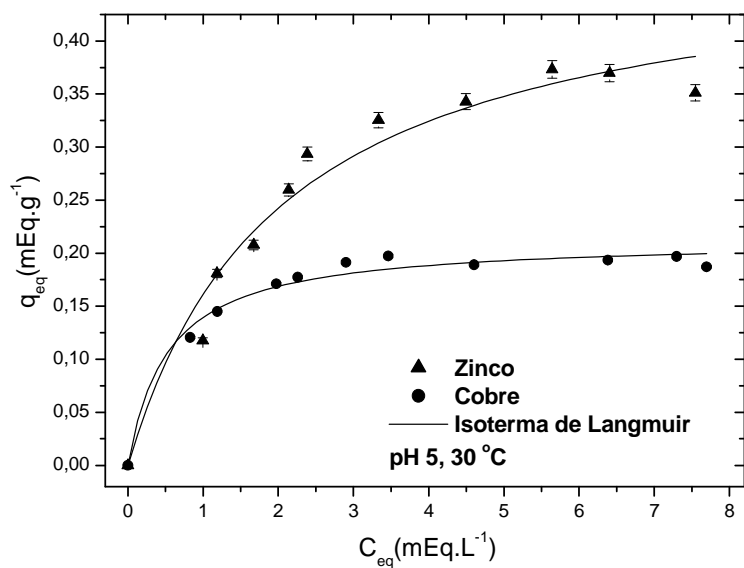


Figura 4.17 – Isoterma de Langmuir para os íons Zn(II) e Cu(II) em sua mistura binária

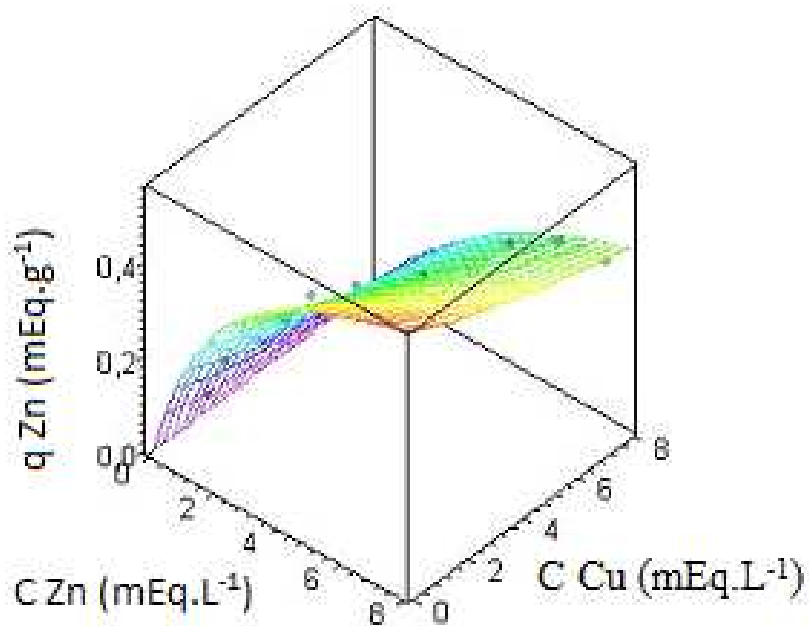


Figura 4.18 – Superfície de resposta da isoterma de Langmuir do sistema binário Zn(II)-Cu(II), função das concentrações dos íons Zn(II) e Cu(II) pela capacidade de biossorção de Zn(II)

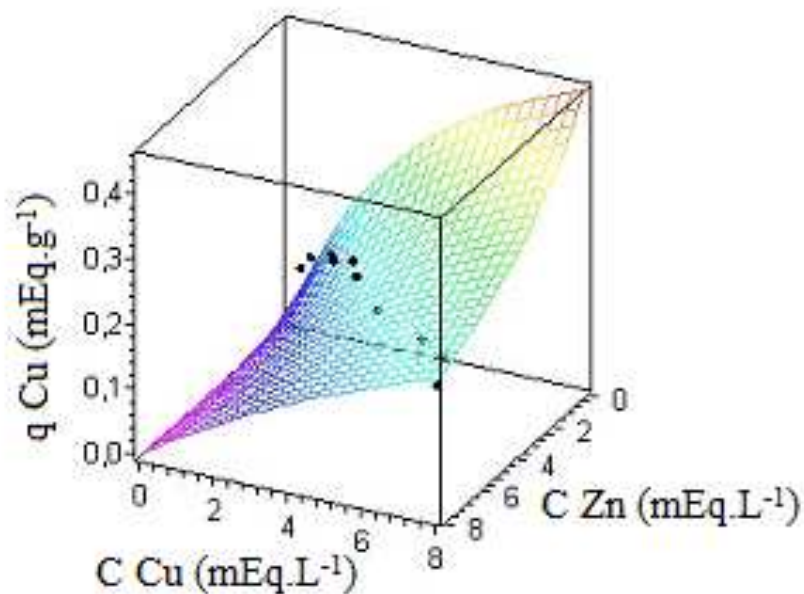
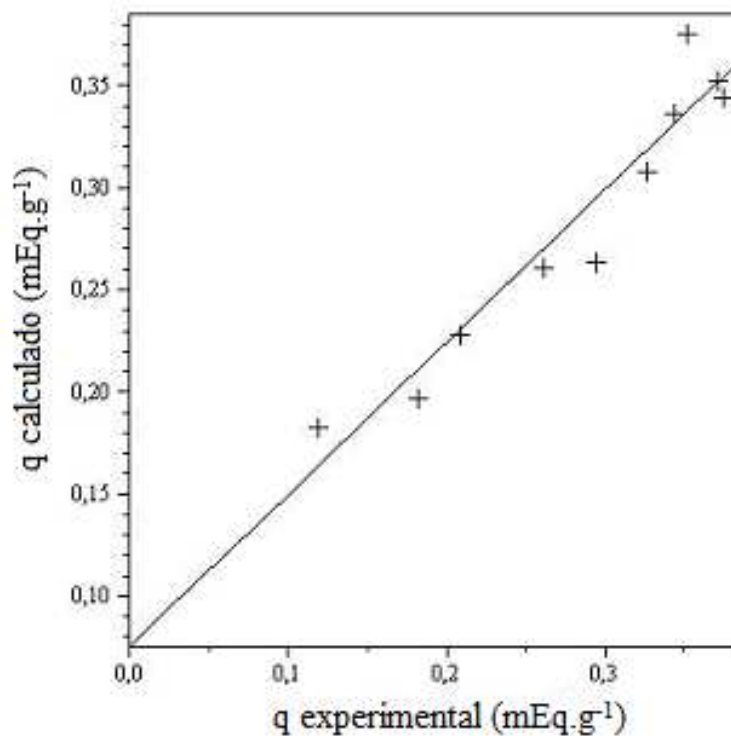


Figura 4.19 – Superfície de resposta da isoterma de Langmuir do sistema binário Zn(II)–Cu(II), função das concentrações dos íons Zn(II) e Cu(II) pela capacidade de bioissorção de Cu(II)



Resíduo = 0,003257812762

Figura 4.20 – Relação de equilíbrio entre as capacidades de bioissorção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o íon Zn(II) no sistema binário Zn(II)–Cu(II)



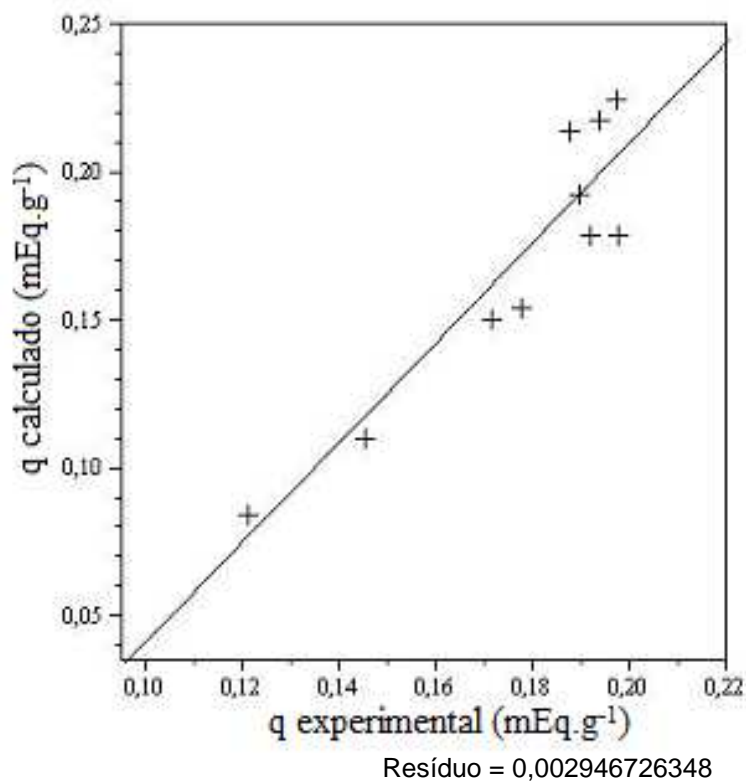


Figura 4.21 – Relação de equilíbrio entre as capacidades de bioadsorção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o íon Cu(II) no sistema binário Zn(II)–Cu(II)

Na Tabela 4.23 estão os dados referentes ao sistema binário Zn(II)–Cu(II).

Tabela 4.23 – Parâmetros da isoterma de Langmuir na bioadsorção bicomponente dos íons Zn(II) e Cu(II)

Sistema binário Zn(II) – Cu(II)		
Parâmetro	Zn(II)	Cu(II)
$q_{\max}$	$0,4897 \pm 0,034$	$0,2133 \pm 0,006$
<b>b</b>	$0,4903 \pm 0,093$	$1,8855 \pm 0,2986$
$R^2$	0,9922	
<b>Função Objetivo</b>	0,00542	

Nas Figuras 4.17 a 4.21 e na Tabela 4.23, observa-se que o íon Zn(II) obteve preferência em relação ao Cu(II), na adsorção desse sistema bicomponente por ter atingido um valor maior da capacidade máxima de sorção. Tal característica pode ser atribuída em função da afinidade com as propriedades

existentes na estrutura do biossorvente em questão e pela questão de, o Zn(II) possuir maior potencial de ionização do que o Cu(II). Liu *et al.* (2004) utilizando a bactéria *Thiobacillus thiooxidans* obtiveram resultado semelhante no sistema binário Zn(II)-Cu(II). Valdman *et al.* (2001), utilizando a alga marinha *Sargassum sp.*, em pH 4,5, obtiveram o mesmo resultado. Porém Klen (2006) utilizando a mesma alga marinha, constatou a preferência pelo Cu(II) ao invés do Zn(II), atribuindo esse fator à eletronegatividade maior que o Cu(II) tem em relação ao Zn(II).

Se compararmos a capacidade de adsorção encontrada nos sistemas monocomponentes, em torno de  $0,6 \text{ mEq.g}^{-1}$ , com as encontradas nessa binária Zn(II)-Cu(II), pode-se verificar a presença da homogeneidade do modelo de Langmuir (monocamada), visto que, quando são somadas as capacidades máximas de sorção (como se fossem um único metal), o valor tende aos mesmos encontrados nos sistemas monocomponente. Esse fato também pode ser verificado nas Figuras 4.18 e 4.19 quando analisa-se somente a face da superfície de resposta que possui a capacidade de sorção em função da concentração do mesmo metal, ou seja, para a Figura 4.18 é a face que possui  $q_{\text{eq Zn(II)}}$  em função da concentração de Zn(II) e para a Figura 4.19, a face  $q_{\text{eq Cu(II)}}$  em função da concentração de Cu(II).

Outro fator que remete à confiabilidade desse modelo proposto é o alto valor da correlação ( $R^2$ ) e o baixíssimo valor da sua Função Objetivo obtida pelo método PSO juntamente com o software Maple®. Estes fatores são melhores verificados nas Figuras 4.20 e 4.21, em que a relação de equilíbrio entre a capacidade de adsorção proposta pelo modelo de Langmuir e a capacidade de adsorção encontrada experimentalmente apresenta um desvio baixo.

#### 4.4.2.2 – Isoterma de sorção da solução binária Cu(II)–Cd(II)

Nas Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 são apresentadas as isotermas de Langmuir do sistema binário Cu(II)–Cd(II) e nas Figuras 4.25 e 4.26 são apresentados a relação de equilíbrio entre as capacidades de sorção no equilíbrio e a calculada pelo modelo de Langmuir no sistema binário Cu(II)–Cd(II) pela *E. crassipes*. Os

valores obtidos neste sistema binário também foram realizados com o método de otimização de parâmetros PSO codificado no software Maple®.

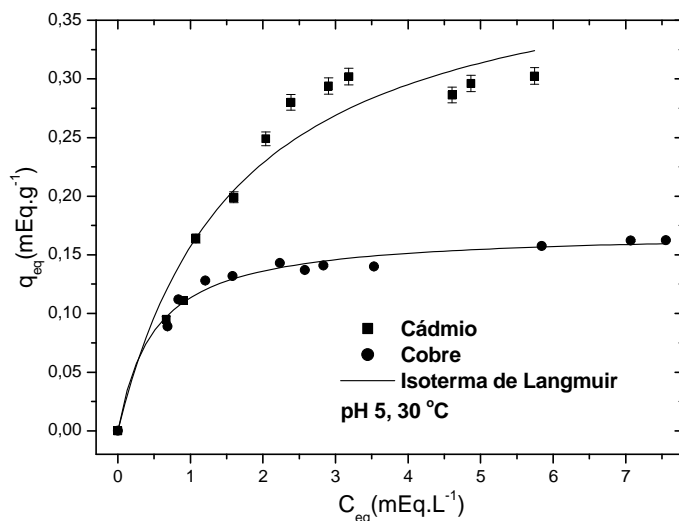


Figura 4.22 – Isoterma de Langmuir para os íons Cu(II) e Cd(II) em sua mistura binária

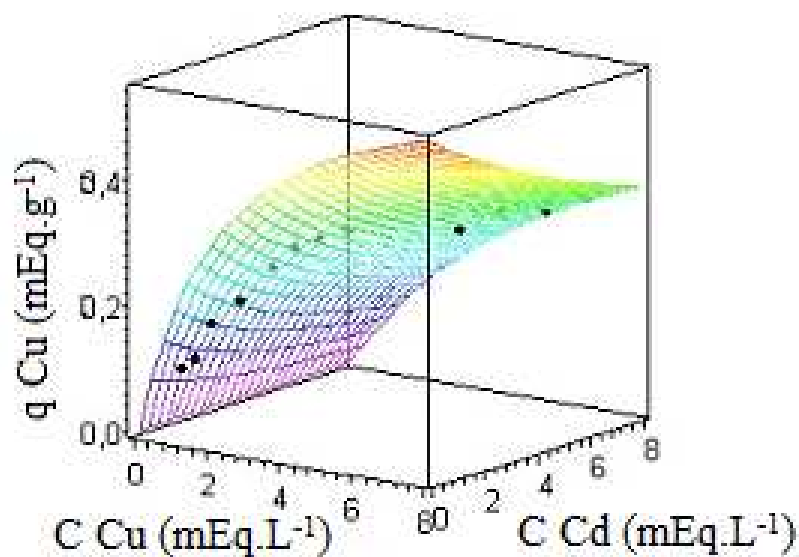


Figura 4.23 – Superfície de resposta da isoterma de Langmuir do sistema binário Cu(II)-Cd(II), função das concentrações dos íons Cu(II) e Cd(II) pela capacidade de bioadsorção de Cu(II)

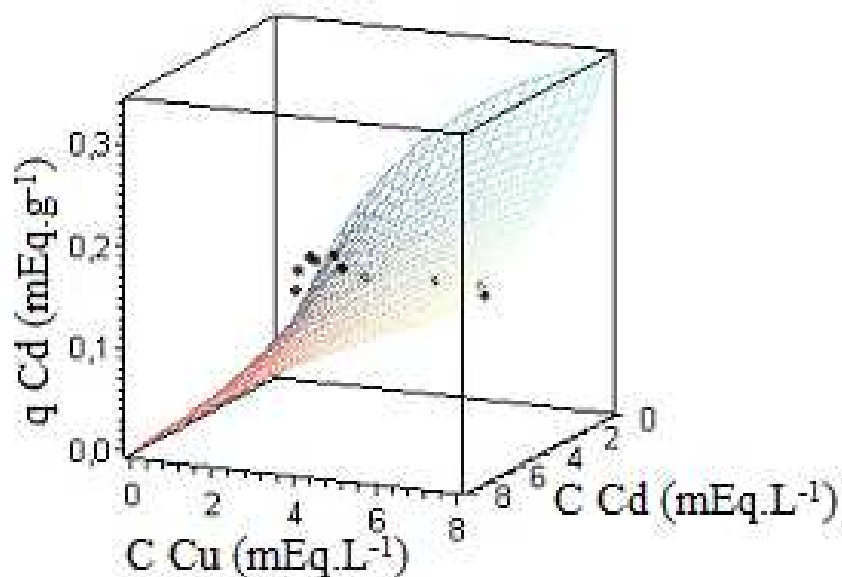


Figura 4.24 – Superfície de resposta da isoterma de Langmuir do sistema binário Cu(II)–Cd(II), função das concentrações dos íons Cu(II) e Cd(II) pela capacidade de bioissorção de Cd(II)

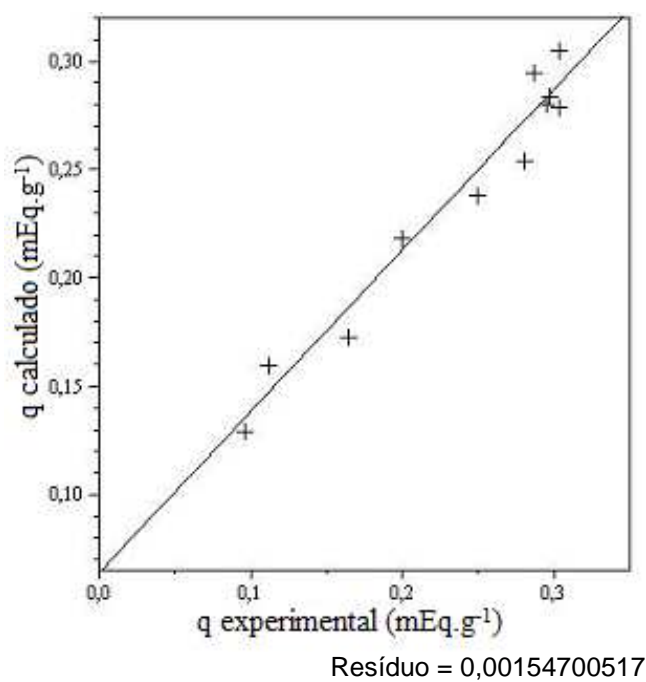


Figura 4.25 – Relação de equilíbrio entre as capacidades de bioissorção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o íon Cu(II) no sistema binário Cu(II)–Cd(II)

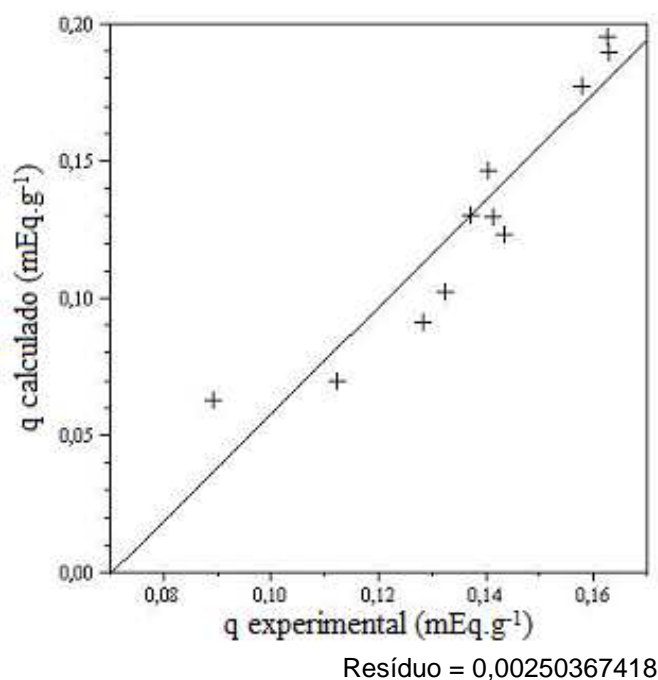


Figura 4.26 – Relação de equilíbrio entre as capacidades de biossorção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o íon Cd(II) no sistema binário Cu(II)–Cd(II)

Na Tabela 4.24 estão os dados referentes ao sistema binário Cu(II) – Cd(II).

Tabela 4.24 – Parâmetros da isoterma de Langmuir na biossorção bicomponente dos íons Cu(II) e Cd(II)

Parâmetro	Sistema binário Cu(II)–Cd(II)	
	Cu(II)	Cd(II)
$q_{\max}$	0,4176 ± 0,0378	0,1702 ± 0,004
<b>b</b>	0,6029 ± 0,1444	1,9984 ± 0,2496
$R^2$	0,9876	
<b>Função Obetivo</b>	0,00644	

Nesse sistema binário Cu(II)-Cd(II), verifica-se a preferência do íon Cu(II) em relação ao Cd(II) quando se analisa as Figuras 4.22 a 4.26 e a Tabela 4.24. O valor da capacidade máxima de biossorção obtida pelo modelo de Langmuir foi aproximadamente 0,42 mEq.g<sup>-1</sup> para o Cu(II) enquanto que, para o Cd(II), foi de aproximadamente 0,17 mEq.g<sup>-1</sup>. Isso pode ser explicado, devido ao raio iônico do Cd(II) ser maior que o do Cu(II), dificultando assim a sua adsorção nos sítios

ativos da biomassa. Klen (2006), utilizando a alga marinha *Sargassum*, obteve resultados semelhantes, nos quais a biomassa tinha preferência pelo Cu(II) ao invés do Cd(II).

Assim como os resultados encontrados na binária Zn(II)-Cu(II), nesse sistema a somatória das capacidades máximas de remoção resulta em valores próximos aos obtidos nos sistemas monocomponentes, podendo indicar que o mecanismo da adsorção ocorre em monocamadas, ou seja, o modelo de Langmuir é o que melhor descreve esses dados. Também de forma análoga ao sistema Zn(II)-Cu(II), é possível realizar essa verificação nas superfícies de resposta (Figura 4.23 e 4.24).

O alto valor da correlação ( $R^2$ ) e o baixo valor da Função Objetivo obtida pelo método PSO juntamente com o software Maple® para essa binária, indicam também que o modelo de Langmuir se adequou aos dados de equilíbrio. A proximidade da relação de equilíbrio entre a capacidade de adsorção proposta pelo modelo de Langmuir e a capacidade de adsorção encontrada experimentalmente pode ser verificada nas Figuras 4.25 e 4.26.

### 4.4.2.3 – Isoterma de sorção da solução binária Zn(II)–Cd(II)

Nas Figuras 4.27, 4.28 e 4.29 são apresentadas as isotermas de Langmuir do sistema binário Zn(II)–Cd(II) e nas Figuras 4.30 e 4.31 são apresentados a relação de equilíbrio entre as capacidades de sorção no equilíbrio e a calculada pelo modelo de Langmuir no sistema binário Zn(II)–Cd(II) pela *E. crassipes*. Os valores obtidos neste sistema binário foram realizados com o método de otimização de parâmetros PSO codificado no software Maple®.

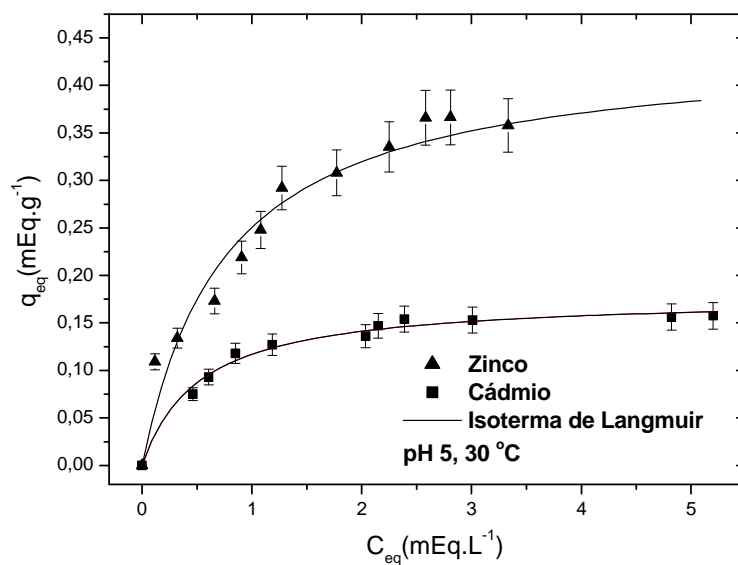


Figura 4.27 – Isoterma de Langmuir para os íons Zn(II) e Cd(II) em sua mistura binária

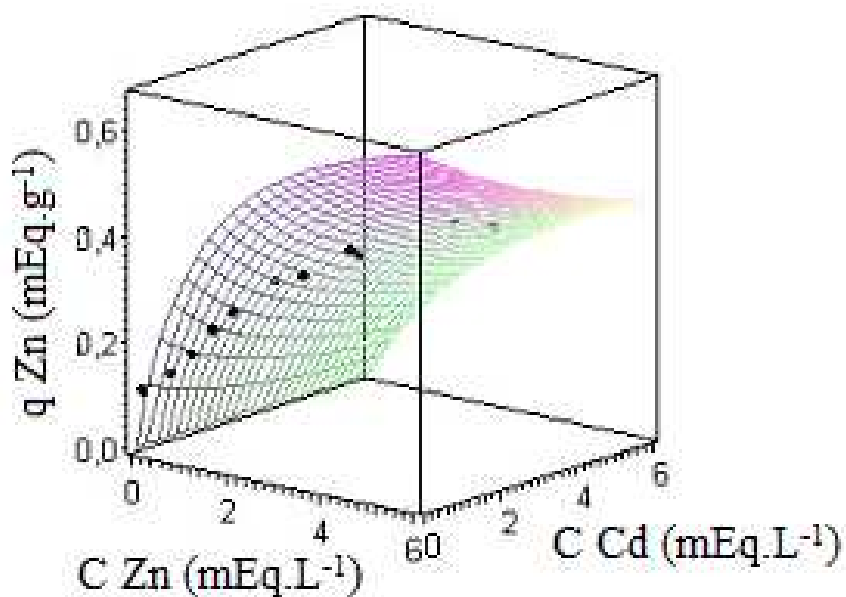


Figura 4.28 – Superfície de resposta da isoterma de Langmuir do sistema binário Zn(II)-Cd(II), função das concentrações dos íons Zn(II) e Cd(II) pela capacidade de biossorção de Zn(II)

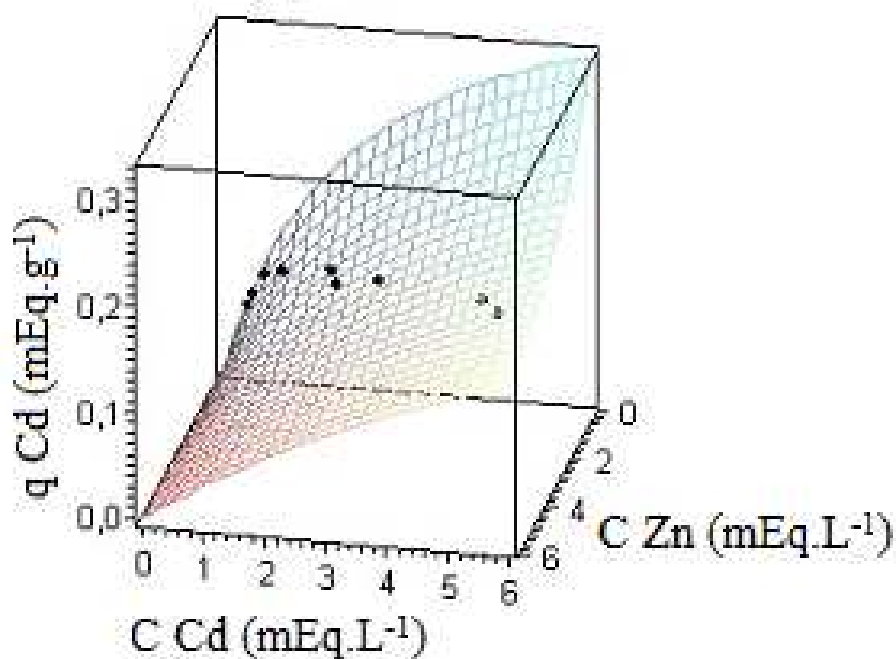
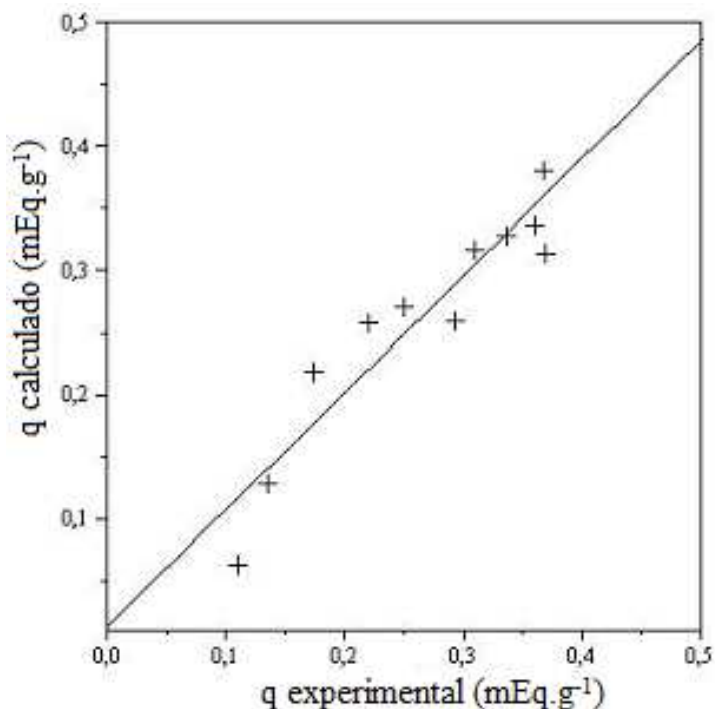


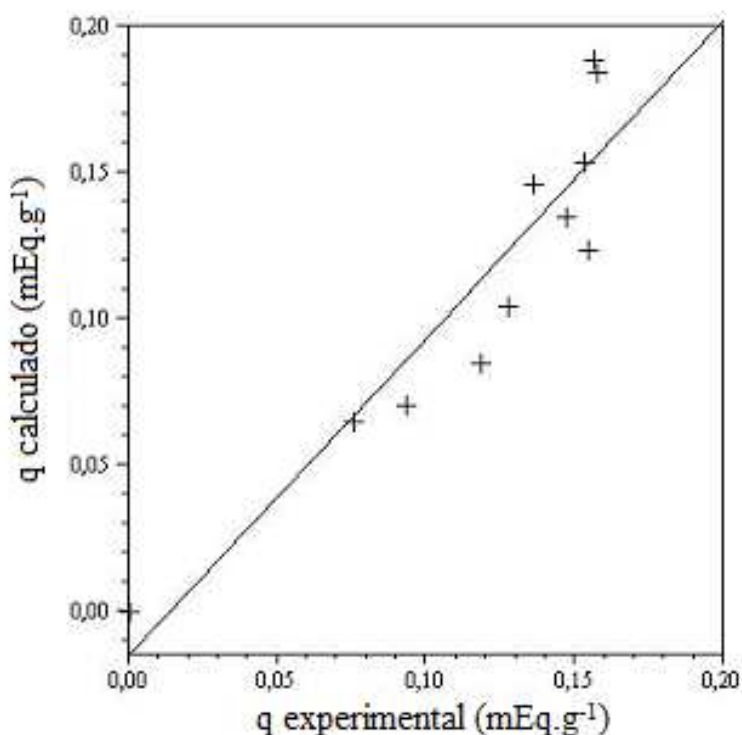
Figura 4.29 – Superfície de resposta da isoterma de Langmuir do sistema binário Zn(II)–Cd(II), função das concentrações dos íons Zn(II) e Cd(II) pela capacidade de bioissorção de Cd(II)



Resíduo = 0,00777672597

Figura 4.30 – Relação de equilíbrio entre as capacidades de bioissorção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o íon Zn(II) no sistema binário Zn(II)–Cd(II)





Resíduo = 0,00442895660

Figura 4.31 – Relação de equilíbrio entre as capacidades de bioadsorção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o íon Cd(II) no sistema binário Zn(II)–Cd(II)

Na Tabela 4.25 estão os dados referentes ao sistema binário Zn(II) – Cd(II).

Tabela 4.25 – Parâmetros da isoterma de Langmuir na bioadsorção bicomponente dos íons Zn(II) e Cd(II)

Sistema binário Zn(II)–Cd(II)		
Parâmetro	Zn(II)	Cd(II)
$q_{\max}$	0,4690 ± 0,033	0,1779 ± 0,005
<b>b</b>	1,1251 ± 0,2231	1,9182 ± 0,2180
$R^2$	0,9895	
<b>Função Objetivo</b>	0,05873	

Verifica-se a preferência do íon Zn(II) em relação ao íon Cd(II) quando se analisa as Figuras 4.27 a 4.31 e a Tabela 4.25. O valor da capacidade máxima de bioadsorção obtida pelo modelo de Langmuir foi maior para o Zn(II) do que para o Cd(II). Assim como na solução binária Cu(II)-Cd(II), devido ao raio iônico do

Cd(II) ser maior que o do Zn(II), dificultando assim a sua adsorção nos sítios ativos da biomassa. Nesse mesmo sistema binário, um comportamento semelhante de sorção foi obtido por Yan & Viraraghavan (2003), onde os autores verificaram uma maior preferência de biossorção pelo íon Zn(II) em relação à presença do íon Cd(II) com a biomassa do fungo *Mucor rouxii*, em pH 5,0. Klen (2006) utilizando a alga marinha *Sargassum*, obteve resultados semelhantes também, nos quais a biomassa tinha preferência pelo Zn(II) ao invés do Cd(II).

Nessa binária pôde-se verificar mais uma vez que os resultados encontrados nas binárias Zn(II)-Cu(II) e Cu(II)-Cd(II) nos remetem que o mecanismo da adsorção ocorre em monocamadas, ou seja, o modelo de Langmuir é o que melhor se ajusta na descrição desses dados, pois para os três sistemas binários, a somatória das capacidades máximas de remoção resultou em valores próximos aos obtidos nos sistemas monocomponentes. Também de forma análoga aos outros sistemas, é possível realizar essa verificação nas superfícies de resposta (Figura 4.28 e 4.29).

Esse modelo apresentou um desvio um pouco maior em relação aos outros dois, porém os seus valores de correlação ( $R^2$ ) e da Função Objetivo são favoráveis, indicando também que o modelo de Langmuir se adequou aos dados de equilíbrio nessa binária. A proximidade da relação de equilíbrio entre a capacidade de adsorção proposta pelo modelo de Langmuir e a capacidade de adsorção encontrada experimentalmente pode ser verificada nas Figuras 4.30 e 4.31.

#### 4.4.3 – Isotermas de sorção do sistema tricomponente

Na Figura 4.32 e na Tabela 4.26 são apresentadas as isotermas de Langmuir do sistema ternário Zn(II)–Cu(II)–Cd(II) individualmente analisadas e os valores dos parâmetros obtidos pela isoterma de Langmuir, respectivamente. Os parâmetros obtidos neste sistema ternário foram realizados com o método de otimização de parâmetros PSO codificado no software Maple®.

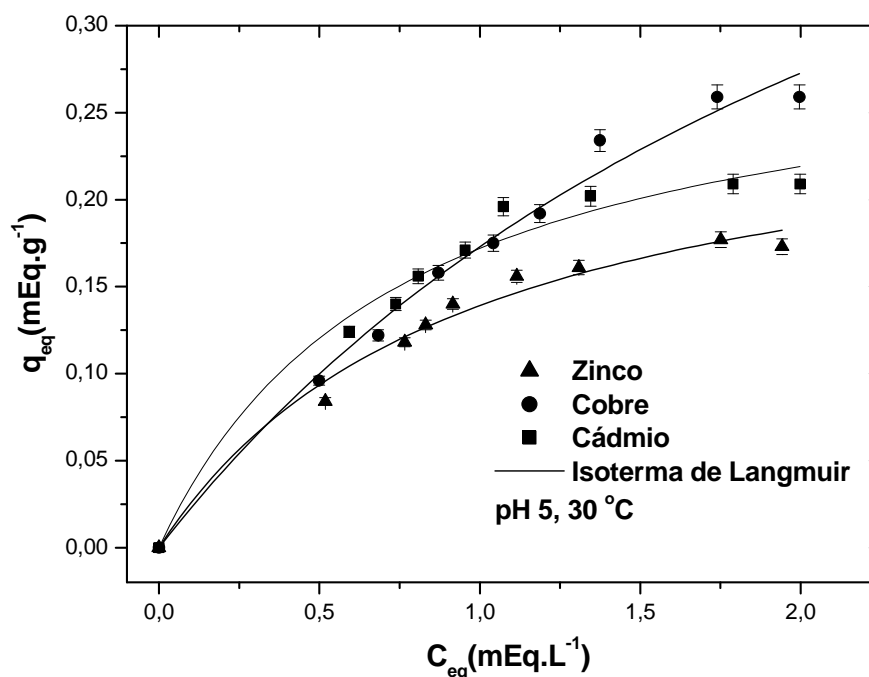


Figura 4.32 – Isotherma de Langmuir para os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) em sua mistura ternária

Tabela 4.26 – Parâmetros da isoterma de Langmuir na bioissorção tricomponente dos íons Zn(II) Cu(II) e Cd(II)

Solução ternária Zn(II)-Cu(II)-Cd(II)			
Parâmetro	Zn(II)	Cu(II)	Cd(II)
$q_{\text{máx}}$	$0,2722 \pm 0,021$	$0,6458 \pm 0,067$	$0,3014 \pm 0,017$
$b$	$1,046 \pm 0,1757$	$0,3656 \pm 0,057$	$1,3298 \pm 0,184$
$R^2$	0,9957		
Função Objetivo	0,00863		

As Figuras 4.33 a 35 apresentam as relações de equilíbrio entre as capacidades de bioissorção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) no sistema tricomponente.

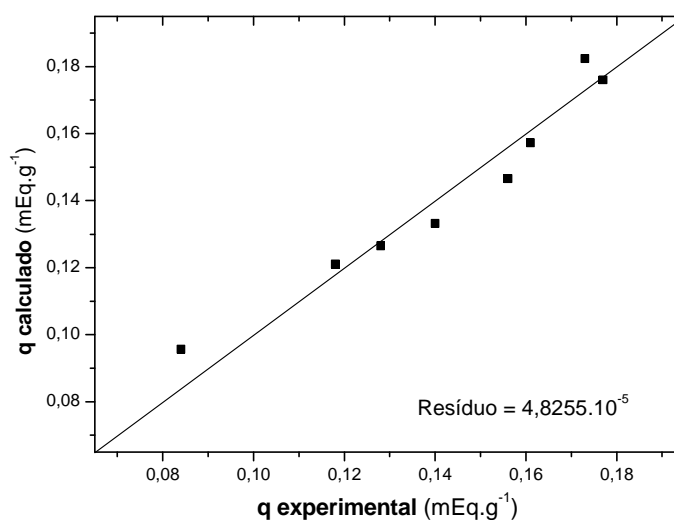


Figura 4.33 – Relação de equilíbrio entre as capacidades de bioissorção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o íon Zn(II) no sistema ternário

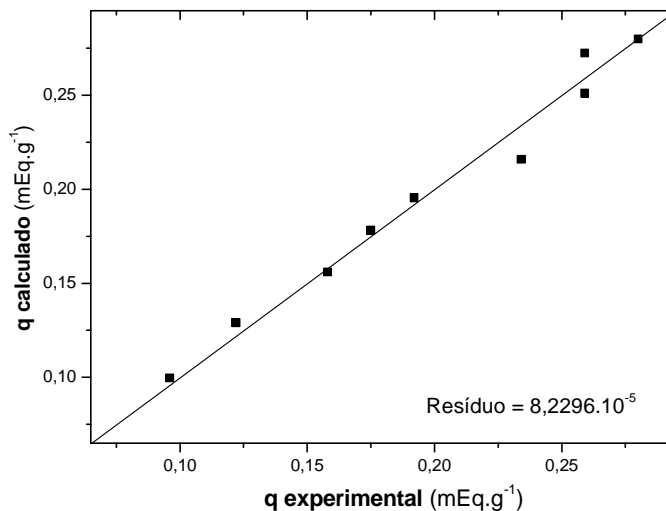


Figura 4.34 – Relação de equilíbrio entre as capacidades de biossorção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o íon Cu(II) no sistema ternário

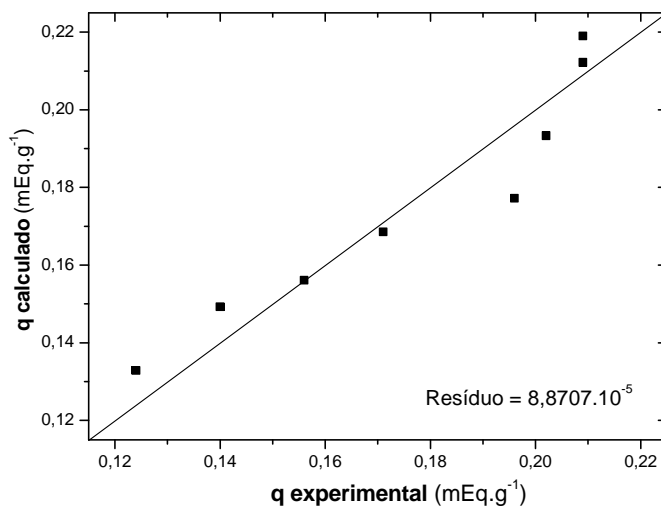


Figura 4.35 – Relação de equilíbrio entre as capacidades de biossorção experimental e calculada pela isoterma de Langmuir para o íon Cd(II) no sistema ternário

Por meio da Figura 4.32 e da Tabela 4.26, é possível verificar que a preferência de adsorção dos íons metálicos Zn(II), Cu(II) e Cd(II), se analisados individualmente, quando em mistura ternária, seguem a seguinte ordem decrescente: Cu(II) > Cd(II) > Zn(II). Nesse sistema, o íon Cu(II) apresentou a sua capacidade de biossorção muito superior ao Zn(II) e ao Cd(II), pois analisando as suas propriedades físico-químicas em relação aos outros íons, o

Cu(II) possui maior eletronegatividade, menor raio iônico e potencial de redução mais elevado; fatos que podem ter sido diferenciais durante a biossorção desses íons metálicos pela macrófita *Eichhornia crassipes*.

A correlação ( $R^2$ ) e o baixo valor da Função Objetivo apresentadas na Tabela 4.26 e os baixos valores de resíduos entre a relação das capacidades de sorção calculadas e experimentais apresentados nas Figuras 4.33 a 35 indicam também, que o modelo de Langmuir se adequou aos dados de equilíbrio.

Outros autores realizaram estudos com soluções multicomponentes e outras biomassas, como por exemplo, Kratochvil & Volesky (2000), que utilizando a alga marinha *Sargassum* avaliaram a capacidade de biossorção dos íons Zn(II), Cu(II), Cd(II), Ca(II) e Fe(II) e obtiveram a seguinte ordem de afinidade pela alga: Cu(II) > Ca(II) > Cd(II) > Zn(II) > Fe(II). Sheng *et al.* (2004) em estudos com as algas *Sargassum sp.* e *Padina sp.* obtiveram, sob condições semelhantes, a seqüência de afinidade geral como: Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Zn(II) > Ni(II) para a *Padina sp.*, enquanto que para a *Sargassum sp.* a ordem foi Pb(II) > Zn(II) > Cd(II) > Cu(II) > Ni(II). No estudo de Saeed *et al.* (2005), foi avaliada a capacidade de biossorção dos mesmo íons metálicos do presente estudo, em pH 5,0, pela biomassa de *Cicer arietinum*, obtendo semelhante ordem de afinidade: Cu(II) > Cd(II) > Zn(II). Klen (2006) obteve a seguinte ordem na biossorção ternária dos mesmo íons metálicos: Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) e sugere que o íon Cd(II) foi o que apresentou menor sorção por apresentar maior raio iônico, porém o autor conclui que a biossorção do metal pode não seguir necessariamente as tendências gerais em relação às propriedades físico-químicas e que existe uma série de outros fatores que combinados tornam essa área de estudo mais complexa e desafiadora.

A afinidade da *Eichhornia crassipes* pelo íon Cd(II) ser maior do que pelo íon Zn(II) pode ser explicada pela maior mobilidade em solução que o íon Cd(II) apresenta em relação ao Zn(II) conforme demonstrado por Passos *et al.* (2008) em estudos de mobilidade dos metais em sedimentos.

## 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 – Conclusões

Neste trabalho se avaliou a capacidade de remoção dos íons metálicos Cádmio(II), Cobre(II) e Zinco(II) bem como a temperatura de secagem da planta, o tamanho da partícula na adsorção e a temperatura de agitação, em processo batelada, pela biomassa seca da macrófita aquática *Eichhornia crassipes*. Em 30 °C de temperatura de secagem da planta, obteve-se maior remoção; assim, é possível secar a planta em temperatura ambiente, exposta aos raios solares, tornando-se um fator importante na redução dos gastos do tratamento de efluentes, principalmente quando o volume a ser tratado é grande. Quanto ao tamanho das partículas, não se verificou nenhuma influência na taxa de remoção dos íons metálicos, nas diferentes granulometrias. Esta situação é viável para o processo de adsorção, tendo em vista a economia de custos. A temperatura ótima de sorção também foi de 30°C, favorável às condições reais dos efluentes industriais, que contém metais pesados.

A cinética de biossorção mostrou uma acentuada remoção dos íons nos primeiros minutos para os pHs estudados, porém em pH 5, o equilíbrio foi atingido mais rapidamente, se comparado com o teste cinético sem ajuste de pH, visto que a redução do tempo de equilíbrio, que era de 6 h para todos os íons (Cd, Cu e Zn), passou a ser: 45 min para o Cd(II), 1 h para o Cu(II) e 2 h para o Zn(II).

Na avaliação dos modelos cinéticos de adsorção, o de pseudo-segunda ordem ajustou-se melhor aos dados cinéticos, se comparado com o de pseudo-primeira ordem, tanto na adsorção dos três íons em sistemas monocomponente quanto na sorção em sistemas binário e ternário, indicando assim, que esta é a cinética de biossorção mais aconselhável para a macrófita *E. crassipes*.

Por meio dos dados de equilíbrio, foram testadas 6 isotermas, das quais a isoterma de Langmuir se ajustou melhor aos dados de equilíbrio para os três íons metálicos mono, bi e tricomponentes, sugerindo que a biossorção ocorre em monocamadas. No estudo monocomponente, em pH 5 foram obtidos os maiores

valores de  $q_{\max}$ , atingindo 0,667; 0,615 e 0,633  $\text{mEq.g}^{-1}$ , para Cd(II), Cu(II) e Zn(II), respectivamente. Isso sugeriu que o pH 5 é o pH ótimo de bioadsorção, nas condições estudadas.

Com os dados de equilíbrio dos sistemas binários foram realizadas a construção da isoterma de Langmuir e a sua superfícies de resposta, obtida com o método PSO juntamente com o software Maple®. Os valores de  $q_{\max}$  encontrados nos sistemas binários foram de aproximadamente: 0,49  $\text{mEq.g}^{-1}$  para o Zn(II) e 0,21  $\text{mEq.g}^{-1}$  para Cu(II) na solução binária Zn(II)–Cu(II); 0,42 e 0,17  $\text{mEq.g}^{-1}$  para Cu(II) e Cd(II), na binária Cu(II)–Cd(II), respectivamente; e, 0,47  $\text{mEq.g}^{-1}$  para o Zn(II) e 0,18  $\text{mEq.g}^{-1}$  para o Cd(II) na solução binária Zn(II)–Cd(II).

Para o sistema ternário foram obtidas capacidades máximas de adsorção de aproximadamente: 0,27; 0,65 e 0,30  $\text{mEq.g}^{-1}$  para os íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II), respectivamente. Isso indicou que a preferência de bioadsorção da macrófita *Eichhornia crassipes* é dada por: Cu(II) > Cd(II) > Zn(II).

O método PSO juntamente com o software Maple®, se mostrou uma ferramenta importante na otimização dos parâmetros da isoterma de Langmuir para a bioadsorção multicomponente dos íons Zn(II), Cu(II) e Cd(II) pela *E. crassipes*.

Os resultados obtidos neste estudo, apresentam a biomassa da macrófita aquática *Eichhornia crassipes* com grande potencial na remoção de íons Cd (II), Cu(II) e Zn(II) de efluentes líquidos.

### 5.2 – Sugestões

Como sugestão de trabalhos futuros, pode-se realizar a bioadsorção de íons metálicos em misturas multicomponentes ou efluentes reais, em sistemas contínuos, constituídos de leito de fluxo ascendente, para tratamento de efluentes industriais, podendo abranger várias combinações e proporções das misturas multicomponentes.



## 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHLUWALIA, S. S.; GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, n. 98, p. 2243-2257. 2007.

AHMED, S.A., ITO, M., UEKI, K. Water Quality as Affected by Waterhyacinth Decomposition after 2,4 D and Ametryne Application. **Weed Research**, v. 25, p.286-293. 1980.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURAN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818-824. 2004. DOI: 10.1590/S0100-40422004000500023

ALVES, L. **Metais pesados**. Equipe Brasil Escola. Disponível em: <<http://www.brasilecola.com/quimica/metais-pesados.htm>>. Acesso em: 27 jun. 2009.

\_\_\_\_\_. **Oxidação e redução**. Brasil Escola. Química, físico-química. Disponível em: <http://www.brasilecola.com/quimica/oxidacao-reducao.htm>. Acesso em: 13 set. 2009.

ARAÚJO, V. S.; SANTOS, J. P.; ARAÚJO A. L. C. Monitoramento das águas do Rio Mossoró/RN, no período de Abril/2005 a Julho/2006. **Holos**, ano 23, p.4-41. 2007.

AVILA-CAMPOS, M. J. **Metais pesados e seus efeitos**. Disponível em: <[http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/metais\\_pesados\\_e\\_seus\\_efeitos.htm](http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/metais_pesados_e_seus_efeitos.htm)>. Acesso em: 27 jun. 2009.

BIZARRO, V. G. **Teor e biodisponibilidade de cádmio em fertilizantes fosfatados**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

BONOMO, R. C. F. **Termodinâmica, modelagem e simulação do processo de adsorção e dessorção de BSA e  $\beta$ -Lactoglobulina em cromatografia de interação hidrofóbica**. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

BRAILE, P. M. ; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. CETESB, 1993.

BRANCO, S. M. **Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária**. 3. ed., São Paulo, Convênio CETESB/ACETESB, 1986.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Trata das condições e padrões de lançamento de efluentes. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 17 Mar. 2005. s.p.

BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G. Ultrafiltração como processo de tratamento para o reúso de efluentes de laticínios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 2, p. 134-138. 2007. DOI: 10.1590/S1413-41522007000200004

BUENO, F. S. **Minidicionário de língua portuguesa**/ Francisco da Silveira Bueno, São Paulo, FTD, 1996, 703 p.

BUNLUESIN, S.; KRUATRACHUE, M.; POKETHITIYOOK, P.; UPATHAM, S.; LANZA, G. R. Batch and Continuous Packed Column Studies of Cadmium Biosorption by *Hydrilla verticillata* Biomass. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 103, n. 6, p. 509–513. 2007. DOI: 10.1263/jbb.103.509

BRADY, D.; DUNCAN, J. R. Bioaccumulation of metal cations by *Saccharomyces cerevisiae*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 41, p. 149-154. 1994.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114-122. 2008.

BROOKS, R. R. **Plants that hyperaccumulate heavy metals**, Cab International, New York, 1998, 392 p.

CALFA, B.A.; TOREM, M.L. Biorreagentes: aplicações na remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos por bioissorção/bioflotação. **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 3, p. 537-542. 2007.

CALLAHAN, M. A.; SLIMAK, M. W.; GABLE, N. W. Water-related fate of 129 priority pollutants. **U.S. Environmental Protection Agency**, Office of Water Planning and Standards, Washington, 1979.

CARACIOLO, M. P. **Multi-Ring: Uma nova topologia para otimização por enxame de partículas (PSO)**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de Pernambuco, 2008.

CARVALHO, L. H.; ALVES, T. S.; LEAL, T. L.; LIRA, H. L. Efeitos das condições de preparação e de modificação de superfície de membranas de PEUAPM na separação água/óleo. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p. 72-78. 2009.

CHAVES, E. V. **Absorção de metais pesados de solos contaminados do aterro sanitário e pólo industrial de Manaus pelas espécies de plantas *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* e *Caesalpinia echinata***. 2008. Tese de Doutorado (Biotecnologia) – Universidade Federal do Amazonas, Amazonas, 2008.

CHONG, K.H.; VOLESKY, B. Description of two-metal biosorption equilibrium by Langmuir type models. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 47, n. 4, p. 451-460, 1995.

CHURCHILL, S. A.; WALTERS, J. V.; CHURCHILL, P. F. Sorption of heavy metals by prepared bacterial cell surfaces. **Journal Environmental Engineering**, v. 121, p. 706-711. 1995.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**, 1ª ed., São Paulo: Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, 1981.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CLEMENT, K. A.; **Louisiana zinc-rich painting system and specification procedure**. J. Protect. Coat. Lining, v. 2, N.5, pp. 30-3, 1985.

COBBET, C. S. Phytochelatins and their roles in heavy metal detoxification. **Plant Physiology**, v. 123, p. 825-832, 2000.

COOK, C. D. K. **Aquatic plant book**. The Hague, SPB Academic Publ., 1996, 228 p.

COSSICH, E. S. **Biossorção de Cromo (III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum sp.*** Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

COSSIO, F. Y. **Lagunas de estabilización: teoría, diseño, evaluación y mantenimiento**. Opas (Organización Panamericana de la Salud)/OMS (Organización Mundial de la Salud), 1993.

CRISPIM, S. C. L. **Remoção de Cálcio(II) em solução aquosa por meio de carvões ativados submetidos a tratamentos superficiais**. Tese de Doutorado – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

CRUZ, C.C.V.; COSTA, A.C.A.; HENRIQUES, C.A.; LUNA, A.S. Cadmiun biosorption by *S. fluitans*: Treatment, resilience and uptake relative to other *Sargassum spp.* and brown algal. **Water Quality Research Journal of Canda**, v. 39, n. 3, p. 183-189. 2004.

DANG, V. B. H.; DOAN, H. D.; DANG-VU, T.; LOHI, A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 211–219. 2009. DOI:10.1016/j.biortech.2008.05.031.

DELITE, F. S. **Resposta antioxidativa de aguapé sob estresse por cádmio**. Tese de Doutorado (Centro de Energia Nuclear na Agricultura) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

DEMIRBAS, A. A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 220-229. 2008.

DKIMAGES. ***Eichhornia crassipes***. Disponível em: <<http://www.dkimages.com/discover/DKIMAGES/Discover/Home/Plants/Ornamental-Groups/Aquatic-Plants/Pontederiaceae/Eichhornia/Eichhornia-crassipes/Eichhornia-crassipes-2.html>>. Acesso em: 13 mai. 2009.

DOMINGOS, V.D.; BOARO, C. S. F.; CATANEO, A. C.; LOBO, T. F.; MARTINS, D.. Efeito do cobre na atividade da enzima pirogalol peroxidase em plantas de

Myriophyllum aquaticum cultivadas em solução nutritiva. **Planta daninha**, v. 23, n. 2, p. 375-380. 2005.

DUARTE, R. P. S.; PASQUAL A. Avaliação do Cádmiio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na Agricultura**, v. 15, n. 1. 2000.

DUTRA, A. J. B.; SOBRAL, L. G. S.; LEMOS, F. A.; SANTOS, F. H. S. O processo eletroquímico como alternativa para o tratamento de efluentes cianídricos. **Revista Escola de Minas**, v. 55, n. 4, p. 267-272. 2002. DOI: 10.1590/S0370-44672002000400007

DWIVEDI, S.; SRIVASTAVA, S.; MISHRA, S.; DIXIT, B.; KUMAR, A.; TRIPATHI, R.D. Screening of native plants and algae growing on fly-ash affected areas near National Thermal Power Corporation, Tanda, Uttar Pradesh, India for accumulation of toxic heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 359–365. 2008. DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.01.081

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; FORNARI, M. M. T.; MÓDENES, A. N.; PALÁCIO, S. M.; TRIGUEROS, D. E. G.; BORBA, F. H.; KROUMOV, A. D. Electrocoagulation efficiency of the tannery effluent treatment using aluminium electrodes. **Water Science and Technology**, v. 60, p. 2173-2185. 2009.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; THOMÉ, L. P.; PALÁCIO, S. M.; TRIGUEROS, D. E. G.; OLIVEIRA, A. P.; SZYMANSKI, N. Study of the bioaccumulation kinetic of lead by living aquatic macrophyte *Salvinia auriculata*. **Chemical Engineering Journal**, v. 150(2-3), p. 316–322. 2009. DOI: 10.1016/j.cej.2009.01.004

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; SILVA, E. A.; RIZZUTTO, M. A.; PALÁCIO, S. M.; MÓDENES, A. N.; SZYMANSKI, N.; MARTIN, N.; KROUMOV, A. D. Chromium ions phytoaccumulation by three floating aquatic macrophytes from a nutrient medium. **World Journal Microbiology Biotechnology**, v.24, p. 3063–3070. 2008. DOI: 10.1007/s11274-008-9853-9

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de Liminologia**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 602 p.

FEBRIANTO, J.; KOSASIHA, A. N.; SUNARSOB, J; JUA, Y. -H.; INDRASWATI, N.; ISMADJIA, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616–645. 2009. DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.06.042

FELIX, F.F. **Comportamento do cobre aplicado no solo por calda bordalesa**. Dissertação de Mestrado – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

FERREIRA, J. M.; MELO, J. C. S.; CONRADO, L. S.; VILAR, E. O.; CAVALCANTI, E. B.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. Estudo da remoção do cádmio em efluentes de indústrias petroquímicas utilizando a *Saccharomyces*

*cerevisiae*. **Congresso**: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005, Salvador, BA.

FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B.; ABREU, C. A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: Legis Summa, 2001.

FERREIRA FILHO, S. S.; MARGUTI, A. L.; PIVELI, R. P. Produção de lodo e comportamento químico de sais de ferro empregados no pós-tratamento de esgoto sanitário por precipitação química. **Engenharia Sanitária e Ambiental** v. 14, n. 1, p. 49-58. 2009. DOI: 10.1590/S1413-41522009000100006

FIGUEIRA, M. M.; VOLESKY, B.; AZRIAN, K.; CIMINELLI, V.S.T. Biosorption column performance with a metal mixture. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 20, p. 4320-4326, 2000.

FINCATO, F.; WALBER, M.; SCHNEIDER, I.A.H. **Remoção do corante Rodamina B de efluentes do tingimento de águas por adsorção na biomassa do macrófito aquático *Salvinia sp.*** In: 2º ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 1998, Florianópolis, SC. Adsorção 98, UFSC, Florianópolis, 1998, p.357-364.

FOCO, M. L. R.; TERÁN, F. J. C. Avaliação do efeito da condutividade na eletrocoagulação-flotação aplicada ao tratamento físico-químico de águas residuárias. **Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 28, n. 2, p. 99-106. 2007.

FOUST, S. A.; WENZEL, A.; CLUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L. **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª Ed. Rio de Janeiro: Editora AS, 1982.

GARBISU, C.; ITZIAR, A. Phytoextraction: a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 229-236. 2001.

GASI, T. M. T. **Opções para tratamento de esgotos de pequenas comunidades**. São Paulo: CETESB, 1988.

GHODBANE, I.; NOURI, L.; HAMD AOUI, O.; CHIHA, M. Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 148–158. 2008. DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.06.079

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**. São Paulo: Reynaldo Gomide, 1980.

GONÇALVES, C. V. **Alometria foliar, biomassa e fitoacumulação de cromo em *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms**. Dissertação de Mestrado (Instituto de Biociências) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

GONZALES, L. V. **Troca iônica**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Operações Unitárias. Disponível em: <http://www.remco.com/ix.htm>. Acesso em: 15 set. 2009.

GOPAL, B.; SHARMA, K. P. Aquatic weed control versus utilization. **Economic Botany**, v. 35, p.135-142. 1979.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232. 2006.

GUPTA, S.; BABU, B. V. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 352-365. 2009. DOI: 10.1016/j.cej.2009.01.013

HENRY, R. **Ecótonos nas Interfaces dos Ecossistemas Aquáticos**. São Carlos: RiMa Editora, p. 177-192. 2003.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465. 1999.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004.

HOLM, L. R.; YEO, R. The biology, control and utilization of aquatic weeds, Part I. **Weeds Today**, p. 7-13. 1980.

JOLY, A. B. **Botânica: introdução à taxonomia vegetal**. 13<sup>a</sup> ed. São Paulo: Editora Nacional, 2002. 634 p.

JÚNIOR CAVALCANTE, C. L. **Separação de misturas por adsorção: os fundamentos ao processamento em escala comercial**. Tese (concurso público professor titular, Departamento de Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1998.

KANEKO, K. Determination of pore size and pore distribution – Adsorbents and catalysis. **Journal of Membrane Science**, v. 96, p. 59-89. 1994.

KAPOOR, A. & VIRARAGHAVAN, T. Fungal biosorption – an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review. **Bioresourcse Technology**, v. 53, p.195-206. 1995.

KACZALA, F.; MARQUES, M.; HOGLAND W. Lead and vanadium removal from a real industrial wastewater by gravitational settling/sedimentation and sorption onto *Pinus sylvestris* sawdust. **Bioresourcse Technology**, v. 100, p. 235–243. 2009. DOI:10.1016/j.biortech.2008.05.055

KAROL, P. J.; NAKAHARA, H.; PETLEY, B. W.; VOGT, E. On the claims for discovery of elements 110, 111, 112, 114, 116 and 118. **Pure and Applied Chemistry - IUPAC**, v. 75, n. 10, p. 1601-1611. 2003.

KENNEDY, J.; EBERHART, R.C. **Particle swarm optimization**. Em: Proceedings of IEEE International Conference on Neural Networks, p. 1942-1948. 1995.

KISSMANN, K.G. **Plantas Infestantes e Nocivas**. São Paulo: Ed. BASF, 1991. 608p.

KLEN, M. R. F. **Estudo do Equilíbrio da Biossorção Monocomponente e Multicomponente dos íons Cobre, Zinco e Cádmio pela Biomassa Pré-Tratada de Alga Marinha *Sargassum filipendula***. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Multicomponent biosorption in fixed beds. **Water Research**, v. 34, n. 12, p. 3186-3186. 2000.

KUBILAY, S.; GÜRKAN, R.; SAVRAN, A.; SAHAN, T. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. **Adsorption**, v. 13, p. 41–51. 2007. DOI: 10.1007/s10450-007-9003-y

LEE, B. Insects for controlling water weeds. **Rural Research**, Red Cliffe, v. 105, p. 25-29. 1979.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5ª ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2000. 527 p.

LESAGE, E.; MUNDIA, C.; ROUSSEAU, D.P.L.; VAN DE MOORTELE, A.M.K.; LAING, E.; MEERS, G. D.; TACK, F.M.G.; PAUW, N. D.; VERLOO, M. G. Sorption of Co, Cu, Ni and Zn from industrial effluents by the submerged aquatic macrophyte *Myriophyllum spicatum* L. **Ecological Engineering**, v. 30, p. 320–325. 2007. DOI:10.1016/j.ecoleng.2007.04.007

LIMONS, R. S. **Avaliação do potencial de utilização da macrófita aquática seca *Salvinia sp.* no tratamento de efluentes de fecularia**. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

LIU, H. L.; CHEN, B. Y.; LAN, Y. W.; CHENG, Y. C. Biosorption of Zn (II) and Cu (II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*, **Chemical Engineering Journal**, v. 97, p. 195-201. 2004.

LORENZI, H. **Plantas daninhas do Brasil – terrestres, aquáticas, parasitas e tóxicas**. 3ª ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum de Estudos da Flora, 2000.

MAHAMADI, C.; NHARINGO, T. Competitive adsorption of Pb<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> and Zn<sup>+2</sup> ions onto *Eichhornia crassipes* in binary and ternary systems. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 859-864. 2010. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.08.097

MAJUMDAR, S. S.; DAS, S. K.; SAHA, T.; PANDA, G. C.; BANDYOPADHYOY, T.; GUHA, A. K. Adsorption behavior of copper ions on *Mucor rouxii* biomass through microscopic and FTIR analysis. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 63, p. 138–145. 2008. DOI:10.1016/j.colsurfb.2007.11.022

MARTINS, F. B.; ROCHA, J. S. M.; ROBAINA, A. D.; KURTZ, S. M. J.; KURTZ, F. C.; GARCIA, S. M.; SANTOS, A. H. O; DILL, P. R. J.; NOAL, T. N. Zoneamento ambiental da sub-bacia hidrográfica do arroio. **Revista Cerne**, v. 11, p.315-322. 2005.

MASON H. J.; DAVISON, A. G.; WRIGHT, A. L.; GUTHRIE, C. J.; FAYERS, P. M.; VENABLES, K. M.; SMITH, N. J.; CHETTLE, D. R.; FRANKLIN, D. M.; SCOTT, M. C. Relations between liver cadmium, cumulative exposure, and renal function in cadmium alloy worker. **Br J Ind Med**, v. 45, n. 12, p. 793-802. 1988.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E., **Comportamento de cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH**. Tese (Livre Docência) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1994.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6<sup>a</sup> ed., Editora McGraw-Hill, 2001, 1114 p.

MEDEIROS, J. A. C. C. **Enxame de partículas como ferramenta de otimização em problemas complexos de engenharia nuclear**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

MEDEIROS, R. M. L.; SRUR, A. U. O. S.; PINTO, C. L. R. Estudo da biomassa de aguapé, para a produção do seu concentrado protéico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 2, p. 226-230. 1999.

MEES, J. B. R. **Uso do aguapé (*Eichhornia crassipes*) em sistema de tratamento de efluente de matadouro e frigorífico e avaliação de sua compostagem**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2006.

MELLIS, E.V. **Adsorção e dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn, em solo tratado com lodo de esgoto**. Tese de Doutorado – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

METCALF & EDDY. INC. **Wastewater Engineering: Treatment, disposal and reuse**. New York: McGraw Hill, 1991.

MISHRA, V. K.; TRIPATHI, B. D. Accumulation of chromium and zinc from aqueous solutions using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*), **Journal Hazardous Materials**, 2008. DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.09.020

MÓDENES, A. N.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R. Cadmium biosorption by non-living aquatic macrophytes *Egeria densa*. **Water Science & Technology**, v. 60, n. 2, p. 293–300. 2009. DOI:10.2166/wst.2009.178

MOORE, J.W.; RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in natural waters**. New York: Springer-Verlag, 1984. 328p.



MOREIRA, A. S. **Biossorção utilizando água marinha (sargassum sp.) aplicada ao meio orgânico.** Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos.** Dissertação de Mestrado – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 2004.

MOTTA, F. S.; COSTA, S.S.P. Possibilidades Energéticas do Vegetal aquático “Baronesa”, *Eichhornia crassipes* (MART) Solms. **Revista Pernambucana de Tecnologia**, v. 4, n. 1, p. 9-38. 1984.

MURALEEDHARAN, T. R.; IYENGAR, L.; VENKOBACHAR, C. Biosorption: na attractive alternative for metal removal and recovery. **Current Science**, n. 61, n. 6, p. 379-385. 1991.

OFTER, R.; YERACHMIEL, A.; SHMUEL, Y. Marine macroalgae as biosorbents for cadmium and nickel in water. **Water Environment Research**, v. 75, p. 246-253. 2003.

OLIVEIRA, J.A.; CAMBRAIA, J.; CANO, M.A.O.; JORDÃO, C.P. Absorção e acúmulo de Cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de Aguapé e de Salvinia. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v. 13, n. 3, p. 329-341, 2001.

PAGNANELLI, F.; ESPOSITO, A.; TORO, L., VEGLIO, F. Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical modelo. **Water Research**, n. 37, p. 627–633. 2003.

PASSOS, E. A.; GARCIA, C. A. B.; ALVES, J. P. H.; COSTA, A. C. S. Avaliação da mobilidade de metais traço em sedimentos usando extração seqüencial. **Sociedade Brasileira de Química – SBQ**. 31<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2008.

PERSON, O. C., BOTTI, A. S. E FÉRES M. C. L. C. Repercussões clínicas da deficiência de zinco em humanos. **Arquivos de Medicina ABC**, v. 31, n. 1, p.46-52. 2006.

PIETROBELLI, J.M.T.A. **Avaliação do Potencial de Biossorção dos Íons Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pela Macrófita *Egeria densa*.** Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2007.

PIETROBELLI, J.M.T.A.; MÓDENES, A.N.; FAGUNDES-KLEN, M.R.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R. Cadmium, copper and zinc biosorption study by non-living *Egeria densa* biomass. Springer Science. **Water Air Soil Pollut**, v. 202, p. 385-392. 2009. DOI: 10.1007/s11270-009-9987-x

PINHEIRO, C. H. R. **Zn, Ni, Cr, Cu, Fe e S em lodo de esgoto: comportamento químico, adsorção e proposta de tratamento.** Tese de Doutorado (Instituto de Geociências) – Universidade de São Paulo, 2007.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de Coco Verde (Cocos nucifera)**. Dissertação de Mestrado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PITELLI, R. A. Macrófitas aquáticas no Brasil na condição de problemáticas. In **Workshop sobre o controle de plantas aquáticas**. Brasil, p. 12-15, 1998.

POLISEL, K. C. **Desempenho de lagoas de maturação utilizando macrófitas aquáticas e chicaneamento**. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos. **Fundamentos e Princípios Físico-Químicos**. Disponível em: <[http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com\\_content&task=view&id=188&Itemid=450](http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=188&Itemid=450)>. Acesso em: 27 ago. 2009.

POTT, V. J.; POTT, A. **Plantas aquáticas do Pantanal**. Brasília: EMBRAPA, 2000. 404 p.

RAMALHO, R. S. **Introduction to wastewater treatment process**, Academic Press - Faculty of Science and Engineering, Laval University, Quebec, Canada, 1983.

RÉGIS, G. C.; BIDÓIA, E. D. Tratamento eletroquímico de efluente de indústria química utilizando eletrodos de aço e TiRuO<sub>2</sub>. **HOLOS Environment**, v. 6, n. 1, p. 1-7. 2006.

REILLY, C. **Metal contamination of food**. London: Elsevier Applied Science, 1991. p. 131-151.

RIZK, M. C.; GIMENES, M. L.; LENZI, E. Aplicação de precipitação química, troca metálica e reagente Fenton no tratamento de efluentes fotográficos. **Acta Scientiarum Technology**, v. 29, n. 1, p. 29-35. 2007.

RIZZINI, C.T. **Tratado de fitogeografia do Brasil**: aspectos ecológicos, sociológicos e florísticos. 2<sup>a</sup> ed. Editora Âmbito Cultural Edições. 1997.

RODRIGUES, R.F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 21-26. 2006.

RUBIO, J.; SCHNEIDER, I. A. H.; RIBEIRO, T.; COSTA, C. A.; KALLFEZ, C. A. Plantas aquáticas: sorventes naturais. **Ciência Hoje**, v. 35, n. 205, p. 68-71. 2004.

RUDZINSKI, W. & PLAZINSKI, W. **Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces**: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudosecond order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport. *J. Phys. Chem.*, v. 110B, p. 16514-16525, 2006.

RUPP, M. T. C. **Utilização de zeólitas no tratamento de efluentes inorgânicos**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.

RUSSO, M. T. **Aspectos autoecológicos do processo de redução do nitrato em *Eichhornia crassipes* (Mart) Solms**. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1983.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Wiley-Interscience, 1984. 464 p.

SAEED, A.; MUHAMMED, I.; AKHTAR, M. W. Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni e Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). **Journal Hazardous Materials**, n. 117, p. 65-73. 2005. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.09.008

SAG, Y.; KUTSAL, T. The Simultaneous Biosorption of Cu (II) and Zn (II) on *Rhizopus arrhizus*: Application of the Adsorption Models. **Hydrometallurgy**, v. 50, p. 297-314, 1998.

SANDALIO, L. M.; DALURZO, H. C.; GÓMEZ, M. C.; ROMERO- PURTAS, M. C.; DEL RIO, L. A. Cadmium- induced changes in the growth and oxidative metabolism of pea plants. **Journal of experimental botany**, Oxford, v. 52, p. 2115-2126, 2001.

SCHIEWER, S.; VOLESKY, B. Modeling proton-metal ion Exchange in biosorption. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 12, p. 3049-3058. 1995.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SCHNEIDER, I. A. H. **Biossorção de metais pesados com biomassa de macrófitas aquáticas**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J.: Sorption of heavy metal ions by the non-living biomass of freshwater macrophytes. **Environmental Science and Technology**, v. 33, p. 2213–2217. 1999. DOI: 10.1021/es981090z

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO J. Plantas Aquáticas: Adsorventes Naturais para a Melhoria da Qualidade das Águas. **XIX Prêmio Jovem Cientista**, 2003 – Água: Fonte de Vida. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Escola de Engenharia – PPGEM. Porto Alegre, RS, 2003.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation process principles**. New York: John Wiley eSons, 1998.

SEED, M. T. E. Effect of pH on the nature of competition between *Eichhornia crassipes* and *Pistia stratiotes*. **J. Aquat. Plant Manage**, v. 16, p. 53-57. 1978.

SELVAGE, A. M. & LEE. PAINEL DE CONTROLE. **O uso do cobre no mundo**. IBRAM Instituto Brasileiro de Mineração. 2007. [www.ibram.org.br/003/00301009.asp](http://www.ibram.org.br/003/00301009.asp). Acesso em: 07 out. 2009.

SEKHAR, K. C.; KAMALA, C. T.; CHARY, N. S.; ANJANEYULU, Y. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. **International Journal of Mineral Processing**, v. 68, p. 37-45. 2003.

SHENG, P. X.; TING, Y.; CHEN, I. P.; HONG, L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorption capacity and investigation of mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, p. 131-141. 2004.

STRANO, C. V. **Produção e caracterização de concentração protéica do aguapé**. Dissertação de Mestrado – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 1986.

TAG EL-DIN, A.R. Utilization of water-hyacinth hay in feeding of growing sheep. **Indian Journal of Agricultural Sciences**, v. 61, n. 1, p. 49-50. 1992.

TAN, K.H. **Environmental soil science**. 2ª ed. New York: Marcel Dekker Inc., 2000.

TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. **Ambientebrasil – Portal ambiental**. [www.ambientebrasil.com.br/composer.php](http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php). Acesso em: 15 out. 2009.

THOMÉ, L. C. P. **Bioacumulação de íons de Pb<sup>+2</sup> na macrófita *Salvinia auriculata***. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

TRIGUEROS, D. E. G.; MÓDENES, A. N.; KROUMOV, A. D. Modeling biodegradation kinetics on benzene and toluene and their mixture. **Bioautomation**, v. 7, p. 9–22. 2007.

TRIGUEROS, D. E. G. **Avaliação da cinética de biodegradação dos compostos tóxicos: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno (BTEX) e Fenol**. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de biossorbentes para a remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

VALDMAN, E. E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F. L. P.; LEITE, S. G. F. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum sp.* **Process Biochemistry**, v. 36, p. 869-873. 2001.

VERMA, V.K.; TEWARI, S.; RAI, J.P.N. Ion exchange during heavy metal biosorption from aqueous solution by dried biomass of macrophytes. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1932–1938. 2008. DOI:10.1016/j.biortech.2007.03.042

VIDAL, C. M. S.; CAMPOS, J. R. Coagulação associada à microfiltração para o tratamento avançado de esgoto sanitário. **Ambiência**, v. 5, n. 1. 2009.

VIEIRA, R. S. **Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada**. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, 2008.

VOLESKY, B. **Biosorption of heavy metals**, Boca Raton, Flórida: CRC Press, 1990. 396 p.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption**, Saint-Lambert, Quebec: BV-Sorbex, Inc., 2004. 326 p.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z.R. Biosorption of Heavy Metals. **Biotechnology Progress**, v. 11, p. 235-250. 1995.

WEBERLING, F.; SCHWANTES, H. O. **Taxionomia Vegetal**. São Paulo: Editora Pedagógica e Universitária – EPU, 1986.

WELTER, R. A. **Estudo de equilíbrio dos sistemas binários e ternário de troca iônica dos íons cobre, cádmio e cálcio pelo biopolímero Alginato**. Dissertação de mestrado (Departamento de Termofluidodinâmica) – Universidade Estadual de Campinas, 2009.

WOLVERTON, B. C.; McDONALD, R. C. Nutritional composition of water hyacinths grow on domestic sewage. **Economic Botany**, v. 32, n. 4, p. 363-370. 1978.

WU, C.-H. Studies of the equilibrium and thermodynamics of the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  onto as-produced and modified carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, p. 338–346. 2007. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.02.077

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T. Heavy-metal removal from aqueous solutions by fungus *Mucor rouxii*. **Water Research**, v. 37, p. 4486-4496, 2003.

ZEITOUNI, C. F. **Eficiência de espécies vegetais como fitoextratoras de cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco de um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico**. Dissertação de mestrado (Gestão de Recursos Agroambientais) – Instituto Agrônômico, 2003.

ZHAO, M., DUNCAN, J.R., VAN HILLE, R.P. Removal and recovery of zinc from solution and electroplating effluent using *Azolla filiculoides*. **Water Resources**, v. 33, n. 6, p. 1516–1522. 1999. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00338-8

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)