



**Harrison Silva Santana**

**Biadsorção de íons de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pela macrófita aquática *Limnobium spongia***

**Campinas**

**2012**



**Universidade Estadual de Campinas**  
**Faculdade de Engenharia Química – FEQ**  
**Área de Concentração em Engenharia de Processos - ACEP**

**Harrison Silva Santana**

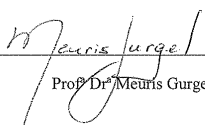
**Bioadsorção de íons de  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  pela macrófita aquática *Limnobium spongia***

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Meuris Gurgel Carlos da Silva

Co-orientadora: Dr<sup>a</sup>. Sirlei Jaiana Kleinübing

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Harrison Silva Santana em 26 de junho de 2012.

  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Meuris Gurgel Carlos da Silva

Campinas  
2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA- BAE - UNICAMP

Santana, Harrson Silva  
Sa59b Bioadsorção de íons de  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$   
pela macrófita aquática *Limnobium spongia* / Harrson  
Silva Santana. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Meuris Gurgel Carlos da Silva  
Coorientador: Sirlei Jaiana Kleinübing.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Metais pesados. 3. Plantas aquáticas.  
I. Silva, Meuris Gurgel Carlos da. II. Kleinübing, Sirlei  
Jaiana. III. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Bioadsorption of  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  by  
macrophyte *Limnobium spongia*

Palavras-chave em Inglês: Adsorption, Heavy metal, Aquatic plants

Área de concentração: Engenharia de Processos

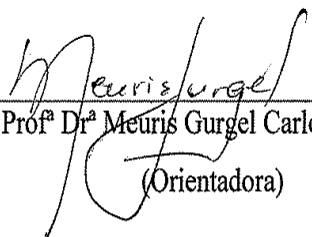
Titulação: Mestre em Engenharia Química

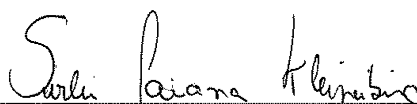
Banca examinadora: Valdinete Lins da Silva, Karen Segala

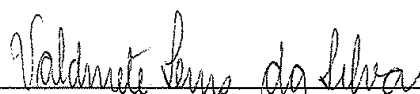
Data da defesa: 26-06-2012

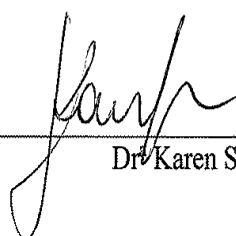
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Harrson Silva Santana e aprovada em 26 de junho de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

  
Profª Drª Meuris Gurgel Carlos da Silva  
(Orientadora)

  
Drª Sirlei Jaiana Kleintübing  
(Co-orientadora)

  
Profª Drª Valdinete Lins da Silva

  
Drª Karen Segala

“Tenho-vos dito isto, para que em mim tenhais paz; no mundo tereis aflições, mas tende bom ânimo, eu venci o mundo.” (João 16:33)

“Avalia-se a inteligência de um indivíduo pela quantidade de incertezas que ele é capaz de suportar.” (Immanuel Kant)

Dedico este trabalho as pessoas mais importantes da minha vida, minha doce e querida mãe, meus amáveis e eternos irmãos e meu amor Elisangela.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares pelo amor, apoio, paciência e dedicação.

À minha co-orientadora Sirlei Jaiana Kleinübing, pela orientação, sugestões e discussões durante as etapas do projeto e principalmente pela sua amizade.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup> Meuris Gurgel Carlos da Silva, pela orientação e oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Issac Xavier, por sempre ter acreditado em mim e incentivado o meu desejo pela carreira acadêmica.

Às Prof<sup>as</sup> Marta Duarte, Ana Maria Bastos e Valdinete Lins por tudo o que vocês me ensinaram.

Ao Prof. Robie Allan Bombardelli da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) por ter concedido as amostras de macrófita.

A todos do Laboratório de Engenharia Ambiental, por todo o auxílio na discussão dos resultados, ensinamentos e conselhos.

À Ana Lucia pela sua amizade e apoio.

Aos meus amigos de mestrado por todo o auxílio com as disciplinas e momentos de descontração.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

À Capes e Unicamp, pelas bolsas concedidas, e a FAPESP pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a bioadsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pela macrófita aquática *Limnobium spongia* em sistema estático. Diagramas de especiação em função do pH, foram simulados usando o *software* HYDRA, de modo a se conhecer as diferentes espécies em meio aquoso, nas condições estudadas. Observa-se que em  $\text{pH} < 5,0$  não ocorre precipitação para todos os íons estudados. A técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) foi utilizada para identificação dos grupos funcionais presentes no bioadsorvente, que poderiam estar envolvidos no processo de bioadsorção. Observou-se que os grupos aminos, amidas e ácidos carboxílicos participam do processo de bioadsorção dos íons metálicos estudados. Para análise da superfície do bioadsorvente nas diferentes condições estudadas foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A técnica de EDX (Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva) acoplada a MEV foi utilizada para caracterizar as espécies naturalmente presentes na macrófita e fazer um mapeamento da distribuição das diferentes espécies metálicas bioadsorvidas. Verificou-se grande quantidade de íons  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , e  $\text{Ca}^{2+}$ , naturalmente presentes na macrófita e redução destes íons após a bioadsorção dos íons metálicos estudados, indicando que o mecanismo de troca iônica pode estar ocorrendo. Modificações químicas da biomassa foram efetuadas a fim de aumentar a sua capacidade de bioadsorção. O tratamento com NaOH (0,1M) provocou uma elevação na capacidade de remoção de 35, 20, 10, 11 e 15% para os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente. Foi realizado um estudo estático (cinético e de equilíbrio) da bioadsorção das diferentes espécies metálicas pela macrófita *L. spongia* nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C. Pelo estudo cinético observa-se que nos primeiros 90 minutos o sistema macrófita/íon metálico entra em equilíbrio para todas as espécies estudadas. As quantidades máximas adsorvidas, de acordo com o modelo de *Langmuir* foram de 0,65; 1,29; 0,69 e 0,83  $\text{mmol g}^{-1}$ , para os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente, na temperatura de 40 °C e 0,83  $\text{mmol g}^{-1}$  para o  $\text{Cu}^{2+}$  na temperatura de 20 °C. Diferentes soluções eluentes foram testadas na dessorção dos diferentes íons metálicos. Foram estudados, ainda, três ciclos de bioadsorção/dessorção, sendo verificado que a macrófita manteve suas características de bioadsorção.

Palavras-chave: Bioadsorção, metais pesados, *Limnobium spongia*.

## ABSTRACT

This study had the objective of evaluating the bioadsorption of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  by macrophyte *Limnobium spongia* in static system. Speciation diagrams as a function of pH were simulated using the software HYDRA, in order to know the various species in the aqueous solutions under the conditions studied. It is observed that at  $\text{pH} < 5.0$ , precipitation does not occur for all ions studied. The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) technique was used to identify the functional groups presented in biosorbent, which could be involved in the bioadsorption process. In order to analyze the biosorbent surface in different conditions, the Scanning Electron Microscopy (SEM) was used. The EDX (Energy Dispersive Spectroscopy X ray) technique coupled with SEM was used to characterize the own species of macrophytes and to map the distribution of the various metal species on the bioadsorbent surface. There was a large amount of  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  ions naturally presented in the macrophyte and the reduction of these ions after bioadsorption, indicating that the ion exchange mechanism may be occurring. Biomass chemical modifications were performed in order to increase by bioadsorption capacity. The treatment with NaOH (0.1 M) caused an increase in the removal capacity of 35, 20, 10, 11 and 15% for  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ , respectively. A bioadsorption static study was conducted (kinetic and equilibrium) of different metal species by macrophyte at temperatures of 20, 30 and 40 °C. The kinetic study shows that in 90 minutes the system macrophyte / metal ion comes into equilibrium for all species. The maximum bioadsorbed amounts, according to the *Langmuir* model, were 0.65, 1.29, 0.69 and 0.83  $\text{mmol g}^{-1}$  for  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ , respectively, at a temperature of 40 °C and 0.83  $\text{mmol g}^{-1}$  for  $\text{Cu}^{2+}$  at 20°C. Different eluents were tested in solutions of different metal ions desorption. Furthermore, the study of three biosorption/desorption cycles were made and it was verified that the macrophyte kept their biosorption characteristics.



## SUMÁRIO

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xiv
Nomenclatura	xv
Sigla	xv
CAPÍTULO 1	1
1. Introdução	1
1.1 Objetivos gerais	3
1.2 Objetivos específicos	3
CAPÍTULO 2	5
2. Revisão bibliográfica	5
2.1 Metais pesados	5
2.2 Bioadsorção de íons metálicos	8
2.3 Bioadsorventes	10
2.3.1 Macrófitas aquáticas	11
2.3.2 <i>Limnobium spongia</i>	13
2.4 Equilíbrio de bioadsorção	15
2.5 Modelos cinéticos de bioadsorção	16
2.6 Dessorção de íons metálicos	18

CAPÍTULO 3	20
3. Materiais e Métodos	20
3.1 Bioadsorvente	20
3.2 Especiação Química dos metais	20
3.3 Soluções de metais	20
3.4 Tratamento químico	21
3.5 Capacidade e porcentagem de bioadsorção e os efeitos das modificações químicas	21
3.6 Composição qualitativa, morfologia de superfície e distribuição dos íons na <i>L.spongia</i>	22
3.7 Determinação dos grupos funcionais	22
3.8 Estudos cinéticos	23
3.9 Estudos de equilíbrio	23
3.10 Estudos de dessorção	23
CAPÍTULO 4	24
4. Resultados e Discussão	24
4.1 Especiação química monocomponente	24
4.2 Tratamentos químicos	25
4.3 Caracterização do bioadsorvente e distribuição dos íons metálicos	28
4.4 Avaliação dos grupos funcionais da <i>L.spongia</i> , <i>in natura</i> , tratada quimicamente e tratada saturada com os metais	32

4.4.1	Identificação dos grupos funcionais presentes na <i>L.spongia</i> , <i>in natura</i> , tratada quimicamente e tratada saturada com os metais	32
4.4.2	Grupos funcionais após a bioadsorção dos íons metálicos	34
4.5	Cinética de bioadsorção dos íons metálicos pela <i>L.spongia</i>	36
4.6	Isotermas de bioadsorção	40
4.7	Dessorção dos íons metálicos	50
4.7.1	Ciclos de bioadsorção/dessorção	51
	<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>53</b>
5.	Conclusões e Sugestões de trabalhos futuros	53
5.1	Conclusões	53
5.2	Sugestões de trabalhos futuros	54
	<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>55</b>
6.	Referências Bibliográficas	55

## Lista de Figuras

Figura 1. Classificação das plantas aquáticas.	12
Figura 2. Macrófita <i>L. spongia</i> .	14
Figura 3. (a) Plantas jovens de <i>L. spongia</i> ; (b) Esteiras flutuantes de <i>L. spongia</i> .	14
Figura 4. Especificação dos íons de: (a) $\text{Cd}^{2+}$ ; (b) $\text{Cu}^{2+}$ ; (c) $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) $\text{Ni}^{2+}$ e (e) $\text{Zn}^{2+}$ .	25
Figura 5. Porcentagem de remoção de: (a) $\text{Cd}^{2+}$ ; (b) $\text{Cu}^{2+}$ ; (c) $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) $\text{Ni}^{2+}$ e (e) $\text{Zn}^{2+}$ .	27
Figura 6. Microscopia Eletrônica de Varredura e EDX (a) <i>L.spongia in natura</i> (b) <i>L.spongia</i> modificada quimicamente, <i>L.spongia</i> modificada saturada com (c) e (d) $\text{Cd}^{2+}$ , (e) e (f) $\text{Cu}^{2+}$ , (g) e (h) $\text{Pb}^{2+}$ , (i) e (j) $\text{Ni}^{2+}$ e (l) e (m) $\text{Zn}^{2+}$ .	31
Figura 7. Espectros de FTIR da <i>L.spongia in natura</i> e modificada quimicamente.	32
Figura 8. Espectros de FTIR da <i>L.spongia</i> modificada saturada com: (a) $\text{Cd}^{2+}$ ; (b) $\text{Cu}^{2+}$ ; (c) $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) $\text{Ni}^{2+}$ e (e) $\text{Zn}^{2+}$ .	35
Figura 9. Cinéticas de bioadsorção e ajustes dos modelos de pseudo primeira e segunda ordem à cinética de bioadsorção de: (a) $\text{Cd}^{2+}$ ; (b) $\text{Cu}^{2+}$ ; (c) $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) $\text{Ni}^{2+}$ e (e) $\text{Zn}^{2+}$ .	37
Figura 10. Difusão intra-partícula do processo de bioadsorção de: (a) $\text{Cd}^{2+}$ ; (b) $\text{Cu}^{2+}$ ; (c) $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) $\text{Ni}^{2+}$ e (e) $\text{Zn}^{2+}$ .	40
Figura 11. Isotermas de bioadsorção para as temperaturas 20, 30 e 40 °C de: (a) $\text{Cd}^{2+}$ ; (b) $\text{Cu}^{2+}$ ; (c) $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) $\text{Ni}^{2+}$ e (e) $\text{Zn}^{2+}$ .	42
Figura 12. Modelo de <i>Langmuir</i> e de <i>Freudlich</i> ajustado à isoterma de equilíbrio à 20°C para: (a) $\text{Cd}^{2+}$ ; (b) $\text{Cu}^{2+}$ ; (c) $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) $\text{Ni}^{2+}$ e (e) $\text{Zn}^{2+}$ .	43
Figura 13. Modelo de <i>Langmuir</i> e de <i>Freudlich</i> ajustado à isoterma de equilíbrio à 30°C para: (a) $\text{Cd}^{2+}$ ; (b) $\text{Cu}^{2+}$ ; (c) $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) $\text{Ni}^{2+}$ e (e) $\text{Zn}^{2+}$ .	44
Figura 14. Modelo de <i>Langmuir</i> e de <i>Freudlich</i> ajustado à isoterma de equilíbrio à 40°C para: (a) $\text{Cd}^{2+}$ ; (b) $\text{Cu}^{2+}$ ; (c) $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) $\text{Ni}^{2+}$ e (e) $\text{Zn}^{2+}$ .	45
Figura 15. Dessorção para os diferentes eluentes e íons metálicos estudados	51

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Principais aplicações industriais e doenças relacionadas à exposição aos metais estudados.	7
Tabela 2. Reagentes para modificação química da <i>L. spongia</i>	21
Tabela 3. Influência dos tratamentos químicos da <i>L. spongia</i> na capacidade bioadsortiva ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) de íons metálicos	26
Tabela 4. Composição elementar da <i>L.spongia</i> nas condições <i>in natura</i> e saturada com os íons metálicos	28
Tabela 5. Comparação das bandas de FTIR para <i>L.spongia in natura</i> e após o tratamento alcalino	33
Tabela 6. Comparação das bandas de FTIR para <i>L.spongia</i> modificada e modificada saturada com os íons metálicos	34
Tabela 7. Parâmetros da taxa de bioadsorção dos íons para os modelos de modelos de pseudo primeira e pseudosegunda ordem	36
Tabela 8. Parâmetros da taxa de bioadsorção dos íons metálicos e seus coeficientes de regressão para o modelo de difusão intrapartícula	39
Tabela 9. Parâmetros dos modelos de isotermas	46
Tabela 10. Capacidade bioadsortiva de íons metálicos em bioadsorventes	48
Tabela 11. Propriedades dos íons metálicos*	50
Tabela 12. Bioadsorção ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) e eluição ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) dos íons metálicos para três ciclos regenerativos.	52

## Nomenclatura

a.C: antes de Cristo

b: constante relacionada com a energia de adsorção ( $L \text{ mmol}^{-1}$ )

C: concentração da espécie química não adsorvida ( $\text{mmol L}^{-1}$ )

$C_0$ : concentração inicial de adsorbato ( $\text{mmo IL}^{-1}$ )

$k_1$ : constante da taxa de adsorção pseudo-primeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ )

$k_2$ : constante da taxa de adsorção pseudo-primeira ordem ( $\text{g (mmol min)}^{-1}$ )

$k_3$ : taxa constante de difusão intrapartícula ( $\text{mmol (g}^{-1} \text{ min}^{-0.5})$ )

m: massa de *Limnobium spongia* (g)

q: quantidade adsorvida da espécie química ( $\text{mmol g}^{-1}$ )

$q_e$ : quantidade adsorvida no equilíbrio de íons metálicos ( $\text{mmolL}^{-1}$ )

$q_m$ : capacidade máxima de adsorvida ( $\text{mmol g}^{-1}$ )

$q_t$ : quantidade de íons metálicos adsorvidos no instante t ( $\text{mmol L}^{-1}$ )

V: volume de solução (L)

## Sigla

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABRELPE: Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

EDX: Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

FTIR: Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

IFAS: Institute of Food and Agricultural Sciences

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

NBR: Norma da ABNT

# CAPÍTULO 1

## 1. Introdução

A contaminação por metais pesados é hoje um dos maiores problemas em áreas industriais, principalmente em locais com elevado número de indústrias nos segmentos de galvanoplastia/eletrodeposição, tratamento de madeira, curtumes, fertilizantes, mineração e operações de moagem.

Metais como o cádmio e o chumbo, que não são essenciais ao organismo humano, não são metabolizados nesse, provocam doenças como anemias, hipertensão, efeitos tóxicos agudos dentre outros sintomas (BRASIL, 1999). Outros metais como o zinco, níquel e cobre, que fazem parte da estrutura de enzimas e são essenciais ao organismo, em concentrações elevadas podem causar graves problemas aos seres humanos como retardo do crescimento, hemorragia gastrointestinal, câncer dentre outras doenças (GARLIPP, 2006).

No Brasil, segundo a Legislação Federal (CONAMA Resolução nº 357 de 17/03/05), o lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderá ser feito, direta ou indiretamente, desde que atendam às condições dispostas na Resolução para as respectivas classes de corpos de água. Os valores máximos admissíveis registrados nesta legislação para despejo dos íons cádmio, cobre, chumbo, níquel e zinco correspondem a  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  para o  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  para o  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{Ni}^{2+}$  e  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  para o  $\text{Zn}^{2+}$ .

Vários são os processos disponíveis para o tratamento de efluentes que contêm metais pesados, destacando-se a precipitação química, a evaporação, a troca iônica, as tecnologias com membranas e os processos de sorção. A precipitação química é a mais utilizada, porém gera uma grande quantidade de lodo, classificado como resíduo perigoso, de acordo com a NBR 10.004, da ABNT.

Além disso, a maioria dos processos convencionais ou apresentam custos elevados ou não atende adequadamente a remoção de metais presentes em baixas concentrações, mas que ainda são prejudiciais ao meio e aos seres vivos. Com isso tem se buscado processos que possam ser

utilizados como tratamento terciário ou de polimento e que sejam eficientes na remoção dos metais até níveis aceitáveis. A bioadsorção tem se apresentado como alternativa viável a essa condição (KLEINÜBING, 2009; VOLESKY e HOLAN, 1995; GUIBAL *et al.*, 1992).

A adsorção consiste na remoção de espécies químicas, presentes em um fluido, pela superfície de um material, denominado adsorvente. Pesquisas no campo da biotecnologia ambiental têm avaliado materiais alternativos para o tratamento de efluentes industriais. A aplicação do processo de bioadsorção requer investigações quanto à viabilidade da regeneração (dessorção) da biomassa, pois desta forma, é possível operar em ciclos (bioadsorção-dessorção) utilizando diversas soluções eluentes (sais, ácidos e bases), evitando trocas sucessivas de biomassa que por sua vez, resultaria em uma economia no que se refere à sua obtenção, além de diminuir a quantidade de resíduo gerado (SEOLATTO, 2005).

Para que o material seja considerado um bioadsorvente atrativo, do ponto de vista técnico e econômico na remoção de íons metálicos, este deve possuir as seguintes características (AL-ASHEH e DUVNJAK, 1995): eficiência e rapidez de remoção (bioadsorção) e liberação (dessorção) de metais; baixo custo de produção e possibilidade de reutilização; tamanho da partícula, forma e propriedades mecânicas (boa resistência mecânica combinada à baixa resistência à transferência de massa para as espécies em solução) adequadas; separação eficiente, rápida e econômica do bioadsorvente da solução, e alta seletividade de bioadsorção e dessorção de metal (VEIT, 2006).

Dentre estes destacam-se as macrófitas aquáticas, as quais apresentam-se atrativas, principalmente, pelas características físicas e climáticas que indicam a viabilidade da implantação dessa macrófitas em climas tropicais, como o brasileiro.

As macrófitas são plantas aquáticas flexíveis às condições ambientais, crescendo desde a superfície aquática até ambientes submersos, tornando sua ocorrência muito ampla. Possuem características tanto de vegetais terrestres quanto aquáticos, resultado de seu processo evolutivo (MARTINS, 2009). As macrófitas apresentam na superfície importantes grupos funcionais como hidroxilas, ácidos carboxílicos, fosfatos entre outros, que participam do processo de bioadsorção (SELATNIA *et al.*, 2004).



Diferentes espécies de macrófitas vêm sendo estudadas na bioadsorção de diferentes íons metálicos e elevada capacidade de remoção pode ser observado (LIMA, 2011; DHIR E SRIVASTARA, 2011; MIRETZKY *et al.*, 2006; ; WANG e QIN, 2006 e SAYGIDEGGER *et al.*, 2005).

A *Limnobium Spongia (L.spongia)*, utilizada neste trabalho, é uma macrófita nativa do sul dos Estados Unidos, que se desenvolve em grandes extensões nos corpos hídricos, ocupando suas superfícies e alterando suas características (MADSEN *et al.*,1998). No entanto, a macrófita *L. spongia* ainda não foi estudada na bioadsorção de íons metálicos.

### 1.1 Objetivos Gerais

Em virtude do exposto no item anterior, o objetivo deste trabalho foi estudar a capacidade de bioadsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , pela macrófita *L. spongia* visando avaliar a utilização dessa biomassa como um novo bioadsorventes de íons metálicos.

### 1.2 Objetivos Específicos

O desenvolvimento da pesquisa envolveu as seguintes etapas:

- Caracterização da macrófita e do complexo macrófita – íons metálicos visando compreender a natureza da bioadsorção e identificação dos grupos funcionais envolvidos no processo;
- Modificações químicas na macrófita com o objetivo de aumentar a capacidade de bioadsorção da mesma;
- Obtenção das cinéticas e isothermas de bioadsorção, em sistema estático, em diferentes temperaturas, para avaliar a capacidade de bioadsorção dos íons metálicos e auxiliar na identificação dos mecanismos presentes na bioadsorção desses íons;
- Estudo de dessorção dos íons pela macrófita, utilizando diferentes eluentes, visando identificar o melhor eluente e verificar quantos ciclos de adsorção/dessorção o bioadsorvente mantém suas propriedades bioadsortivas.

Esse estudo está dividido em seis capítulos.

O capítulo inicial apresenta uma rápida explanação dos temas que serão abordados no trabalho, bem como os objetivos da pesquisa e as descrições das etapas para o desenvolvimento da pesquisa.

No segundo capítulo é apresentada a revisão bibliográfica, abordando assuntos relacionados à pesquisa, tais como: os metais estudados, descrição das suas características, suas aplicações; a bioadsorção de íons metálicos e os bioadsorventes; macrófitas aquáticas, especificamente, a *Limnobium spongia*, suas características, as classificações, o habitat e o crescimento; os modelos cinéticos e de equilíbrio de bioadsorção e a dessorção dos íons metálicos.

No terceiro capítulo encontram-se descritos o material e métodos envolvendo o preparo e tratamento físico e químico da macrófita; preparo das soluções; a caracterização do bioadsorvente; descrição da metodologia experimental da cinética, do equilíbrio e da capacidade de remoção dos íons pelo bioadsorvente; e do processo de dessorção dos íons metálicos presentes na *Limnobium spongia*.

No quarto capítulo são apresentados os dados experimentais e discutidos os resultados relativos à especiação química dos metais; a avaliação do tratamento químico na remoção de íons; a composição elementar, os grupos funcionais e a morfologia do bioadsorvente; os resultados cinéticos, de equilíbrio e de dessorção para as soluções monocomponentes.

No capítulo cinco são apresentadas as conclusões que foram obtidas com o desenvolvimento do trabalho. Também são apresentadas sugestões de trabalhos futuros.

O capítulo seis apresenta as referências que foram utilizadas no desenvolvimento e avaliação do trabalho.

## CAPÍTULO 2

Neste capítulo é apresentada a revisão bibliográfica, abordando assuntos relacionados à pesquisa, tais como: os metais estudados, descrição das suas características, suas aplicações; a bioadsorção de íons metálicos e os bioadsorventes; macrófitas aquáticas, especificamente, a *Limnobium spongia*, suas características, as classificações, o habitat e o crescimento; os modelos cinéticos e de equilíbrio de bioadsorção e a dessorção dos íons metálicos.

### 2. Revisão bibliográfica

Os metais pesados são utilizados de inúmeras maneiras pelo homem, sendo aplicados em diversas indústrias, desde alimentícia até as aeroespaciais. Porém a poluição dos corpos hídricos por metais pesados apresenta-se atualmente como um dos grandes problemas ambientais. Faz-se necessário buscar alternativas para diminuir essa poluição oriunda principalmente de efluentes industriais. Nesse capítulo é apresentada uma sucinta revisão sobre os metais pesados estudados e uma descrição do método de remoção avaliado, a bioadsorção. Também serão apresentados os conceitos relacionados as macrófitas, em especial a *Limnobium spongia*.

#### 2.1 Metais pesados

A contaminação dos corpos hídricos por metais pesados é um dos graves problemas ambientais atualmente. Apesar de alguns serem essenciais para o funcionamento biológico dos seres vivos, em elevadas concentrações podem apresentar toxicidade aos vegetais e animais.

Metais como o zinco, chumbo, cobre entre outros desempenham um importante papel na sociedade desde a antiguidade, sendo que ao longo do tempo foram encontradas diversas aplicações para esses elementos químicos que contribuíram com o desenvolvimento de novas tecnologias, desde a fabricação de ferramentas e armas de metal na idade dos metais até a fabricação de microchips e sondas espaciais nos tempos atuais.

Entretanto, o avanço de tecnologias baseadas na utilização de metais, nem sempre veio acompanhado de responsabilidade ambiental. Efluentes oriundos de processos industriais como galvanoplastia, produção de baterias e pigmentos, podem apresentar concentrações de metais elevadas o suficiente para alterar as características físicas e químicas do ambiente onde são

liberados. Atividades de mineração, agrícolas, efluentes domésticos dentre outras também contribuem fortemente para o aumento da concentração de metais pesados no meio ambiente.

Guilherme *et al.* (2005) estudou as fontes antrópicas de metais pesados nos ecossistemas aquáticos, concluindo que essas fontes são principalmente provenientes de efluentes domésticos, a queima de carvão para geração de energia, a fundição de metais não-ferrosos, a fabricação de ferro e aço, o descarte do lodo de esgoto e as práticas agrícolas. A Tabela 1 apresenta as principais aplicações industriais dos metais estudados segundo Silva (2001) e Duarte e Pasqual (2000) assim como as principais doenças relacionadas à exposição a estes metais conforme Portaria nº 1339 (1999), Monteiro (2009) e Garlipp (2006).

O cádmio é um elemento naturalmente encontrado na natureza, geralmente extraído pela exploração dos minérios de zinco. É um metal branco, brilhante, dúctil e maleável, sendo encontrado mais comumente no estado de oxidação +2 (LEE, 1997). Esse metal é um elemento não-essencial, podendo apresentar grande toxicidade ao organismo, sendo a via oral uma das principais formas de absorção desse elemento (MUSKETT *et al.*, 1979).

Há muito tempo o metal cobre é utilizado pelo homem. Existem relatos que esse metal já era fundido no Oriente Médio por volta de 4000 a.C (GARLIPP, 2006). Os principais minérios são: calcopirita, carbonato básico de cobre, cuprita e bornita. Apresenta vários estados de oxidação, sendo os mais comuns o +1 e o +2 (LEE, 1997). O cobre é um elemento essencial para os seres vivos, estando ligado ao crescimento. Também está relacionado com o transporte de oxigênio em invertebrados e na fotossíntese.

O metal chumbo encontra-se como um dos primeiros elementos químicos utilizado pelo homem. Pode ser extraídos na forma de minério, tais com a galena e anglesite. O chumbo (Pb) é um metal branco-acinzentado. É encontrado normalmente nos estados de oxidação +2 e +4, sendo que a forma +2 apresenta-se como a mais estável (LEE, 1997).

O níquel (Ni) é um metal prateado de ocorrência natural na crosta terrestre. É dúctil, maleável, razoavelmente duro e brilhante. Apresenta como estado de oxidação mais frequente o +2, mas pode ser também encontrado na forma +3 e +4. O metal níquel pode ser obtido pelos minerais milerita e pentlandita e também a partir da garnierita ou silicato hidratado de níquel e magnésio (SILVA, 2001). É um metal essencial, fazendo parte da estrutura de metaloenzimas,

podendo ser encontrado em ossos, pele, músculos e fígado. O organismo necessita de níquel em baixas concentrações para a correta funcionalidade das atividades metabólicas. Acima dessas concentrações passa a apresentar toxicidade.

Tabela 1. Principais aplicações industriais e doenças relacionadas à exposição aos metais estudados.

<b>Metal</b>	<b>Aplicações</b>	<b>Doenças Associadas</b>
Cádmio	Revestimento em galvanoplastia Utilizado como pigmentos Tratamento de borracha Baterias Fungicidas Ligas metálicas	Transtornos do nervo olfatório Bronquite e Pneumonite Fibrose Pulmonar Crônica Enfisema intersticial
Cobre	Componentes eletrônicos Agricultura Ligas metálicas Pintura Materiais e equipamentos que necessitem de resistência à corrosão	Hematúria Hemorragia gastrointestinal Hemólise intravascular Metahemoglobinemia
Níquel	Ligas ferrosas e não-ferrosas Construção civil Ligas de cobre-níquel Galvanoplastia Ligas elétricas e magnéticas	Carcinogênicos Alergias Náuseas, vômitos, dores de cabeça e diarreia
Chumbo	Aditivo em ligas de cobre Baterias de chumbo Pigmentos em tintas Fabricação de vidros de altos índices de refração Projéteis de arma de fogo	Anemias Hipotireoidismo Encefalopatia tóxica aguda e crônica Hipertensão arterial Insuficiência renal Infertilidade masculina
Zinco	Galvanoplastia Metalurgia Ligas metálicas Tintas e cerâmicas Herbicidas	Retardo do crescimento Problemas na maturação sexual Anorexia Perda de peso e do apetite Queda de cabelo

Fonte: (SILVA, 2001; DUARTE e PASQUAL, 2000) e (Portaria nº 1339, 1999; MONTEIRO, 2009; GARLIPP, 2006)

O zinco (Zn) é um metal branco azulado. Ocorre no ambiente no estado de oxidação +2, sendo encontrado na natureza principalmente sob a forma de sulfetos, associado ao chumbo, cobre, prata e ferro. Seus minérios incluem a esfarelita, esmitsonita, hemimorfita dentre outros. Em baixas concentrações esse metal é um elemento essencial ao organismo, mas como outros metais, em determinadas quantidades apresentam toxicidade. Tem importância estrutural e funcional em diversas enzimas e proteínas, participando de muitas reações do metabolismo celular. O zinco também participa da estabilização das membranas estruturais e da proteção celular (MAFRA e COZZOLINO, 2004).

## 2.2 Bioadsorção de íons metálicos

O processo de bioadsorção consiste na remoção de íons metálicos, em solução aquosa, através de uma ligação física ou química a uma biomassa específica. Essa remoção pode ser através de diferentes mecanismos como troca iônica, complexação, adsorção física e química e precipitação (DAVIS *et al.*, 2003; VOLESKY e HOLAN, 1995; GUIBAL *et al.*, 1992).

A ligação entre os íons e a biomassa, ocorre através de uma interação físico-química entre estes íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. Grupos funcionais como ácidos carboxílicos, carbonílicos, sulfônicos, hidroxilas e fosfatos contribuem de forma significativa para a bioadsorção dos metais (YUN, 2004; DAVIS *et al.*, 2003; AHALYA *et al.*, 2003).

Uma revisão da literatura mostra que os metais pesados podem ser removidos de forma eficiente e com baixo custo por materiais biológicos como algas, fungos, bactérias e em especial em plantas aquáticas como as macrófitas.

A concentração desses metais em plantas aquáticas pode ser superior a 100 000 vezes a sua concentração na água o qual estão associadas (CARDWELL *et al.*, 2002). Os experimentos de Sivaci *et al.* (2004) sobre a bioadsorção de cádmio a partir de água utilizando a espécie de macrófita *Myriophyllum*, mostraram que essa planta é tolerante ao estresse de Cd até 8 ou 16 mg L<sup>-1</sup>.

Augustynowicz *et al.* (2010) mostraram que a macrófita *Callitriche cophocarpa* é uma acumuladora de cromo. Essa macrófita foi exposta a concentrações de cromo que variavam de 50

a 700  $\mu\text{M}$ . Os resultados apontaram que esta espécie é promissora para ser utilizada no processo de fitoremediação de cromo (VI), bem como para fins de remediação de águas residuais.

Módenes *et al.* (2009) avaliaram a capacidade de bioadsorção da macrófita aquática *Egeria densa* seca na remoção do íon zinco. Os testes cinéticos demonstraram uma rápida remoção do zinco, com o tempo de equilíbrio em torno de 45 minutos e taxa de remoção superior a 70%. No estudo do equilíbrio, verificaram que o modelo de *Langmuir* ajustou-se melhor aos dados experimentais, com capacidade máxima de remoção de  $0,92 \text{ meq g}^{-1}$  em pH 5.

Limons (2008) estudou a remoção de matéria orgânica, nutrientes e metais pesados dos efluentes de indústrias de processamento de mandioca, pela biomassa seca da macrófita *Salvinia* sp. Como bioadsorvente a *Salvinia* sp mostrou-se muito eficiente, sendo capaz de adsorver até 76,70% de íons de  $\text{Zn}^{2+}$ , 99,79% de  $\text{Cu}^{2+}$  e 100% de íons  $\text{Cd}^{2+}$ , em resíduos líquidos industriais contendo pequena concentração de metais pesados. Os ensaios com as isotermas de adsorção de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  indicaram que a capacidade de bioadsorção do cobre e zinco foram aproximadamente de 0,7 e 0,5  $\text{meq g}^{-1}$  em pH 5, sendo que o melhor ajuste ocorreu com a isoterma de Sips.

Tratamentos ou modificações podem ser aplicados ao bioadsorventes visando melhorar resistência, seletividade, afinidade e aumentar sua eficiência de remoção dos íons metálicos no processo de bioadsorção.

Os tratamentos físicos incluem aquecimento, congelamento, secagem, autoclave entre outros. Esse tipo de tratamento visa, entre outros objetivos, não permitir a proliferação de microorganismos na superfície do bioadsorvente, diminuindo a sua capacidade de bioadsorção, facilitar a armazenagem do bioadsorvente e não danificar os poros desse (CAVALCANTE, 2003). O tratamento químico consiste em uma lavagem com detergentes, uso de solventes orgânicos, bases ou ácidos. A finalidade desse tratamento é a alteração das características da superfície do bioadsorvente e de grupos funcionais presente no material, resultando na remoção ou tornando mais acessíveis os grupos funcionais do bioadsorvente, elevando a capacidade bioadsortiva (WANG e CHEN, 2009).

Saygideger *et al.* (2005) avaliou a bioadsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  pela macrófita *Lemna minor* L, em três diferentes condições: *Lemna minor* L *in natura*, *Lemna minor* L pré-tratada acidamente ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e *Lemna minor* L pré-tratada alcalinamente (NaOH). Os autores concluíram

que a máxima capacidade de bioadsorção foi apresentada pela macrófita pré-tratada alcalinamente. Os valores obtidos nessa condição foram de 83, 69 e 59 mg g<sup>-1</sup> para o Cd, Cu e Ni, respectivamente.

Miretzky e Munôz (2011) investigaram a eficiência da macrófita *Eichhornia crassipes* tratada com solução de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso, concluindo que o tratamento aumentou em 78 % a bioadsorção de Zn<sup>2+</sup> por este bioadsorvente.

A temperatura também é um fator que pode alterar a capacidade de bioadsorção das macrófitas. A remoção de Ni, Zn e Cr pela macrófita *Alternanthera philoxeroides* foi avaliada por Wang e Qin (2006), nas temperaturas de 4, 20 e 40 °C. Os resultados mostraram que a capacidade máxima era obtida na temperatura igual a 40 °C, sendo que eles obtiveram os valores de 20,45; 11,25 e 19,78 mg g<sup>-1</sup> para o Cr, Ni e Zn, respectivamente.

Li *et al.* (2011) estudando a bioadsorção de chumbo pela macrófita *Enteromorpha prolifera* nas temperaturas de 5, 25 e 30 °C, mostraram que a máxima capacidade de bioadsorção era obtida a pH igual a 5 e temperatura de 25 °C, sendo seu valor igual a 134,8 mg g<sup>-1</sup>.

Lima (2011) concluiu que a macrófita *Lemna minor* tratada alcalinamente apresenta potencial para descontaminação de efluentes contendo íons de Cr<sup>3+</sup>, com uma capacidade máxima de bioadsorção de 11,66 mg g<sup>-1</sup>, na temperatura de 30 °C e, para temperaturas acima de 25 °C, uma remoção de 70 % de cromo, indicando que o processo de remoção do íon Cr<sup>3+</sup> pela *Lemna minor* é viável.

## 2.3 Bioadsorventes

Alguns materiais de origem biológica, tais como bactérias, fungos, algas, macrófitas entre outros, são conhecidos por possuírem propriedades de sequestro de metais, podendo ser utilizados para diminuir a concentração de metais pesados de partes por milhões para partes por bilhões (WANG e CHEN, 2009).

O processo de remoção de íons metálicos por materiais bioadsorventes apresenta-se mais eficiente utilizando biomassas inativas, devido principalmente à conservação dos sítios ativos presente na superfície do material, não havendo necessidade de nutrientes para as atividades



metabólicas da célula, armazenamento por extensos períodos à temperatura ambiente entre outras (FAROOQ *et al.*, 2010; BRADY e TOBIN, 1994).

Um dos grandes desafios da bioadsorção é a escolha adequada do tipo de biomassa utilizada no processo. Essa deve ser prontamente disponível e de baixo custo, apresentar elevada capacidade de ligação e selectividade com os metais pesados. Apesar de muitos bioadsorventes apresentarem capacidade de ligação com os metais, apenas aqueles que apresentam estas características descritas podem ser utilizados num processo de bioadsorção em larga escala (WANG e CHEN, 2009; KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998). Dentre estes biomateriais destacam-se as macrófitas.

### **2.3.1 Macrófitas aquáticas**

As macrófitas são plantas aquáticas muito flexíveis em relação às condições ambientais, crescendo desde a superfície aquática até ambientes submersos, o que torna sua ocorrência muito ampla. Elas possuem características tanto de vegetais terrestres quanto aquáticos, resultado de seu processo evolutivo (ESTEVES, 1988).

As principais alterações anatômicas que possibilitaram aos vegetais a adaptação ao meio aquático foram à redução dos tecidos de sustentação, estômatos reduzidos e cloroplastos localizados na parte superior das folhas. Essas alterações modificam significativamente as macrófitas, especialmente em relação à resistência das sementes e esporos a inundações e dissecação, possibilitando curto ciclo reprodutivo, juntamente com altas taxas de reprodução e alta produtividade (POMPÊO, 2001 citado por TARVIDO, 2007).

Segundo classificação proposta por Irgang *et al.* (1984), as plantas aquáticas são divididas em flutuantes livres, flutuantes fixas, submersas fixas, submersas livres, emergentes, anfíbias e epífita (Figura 1).

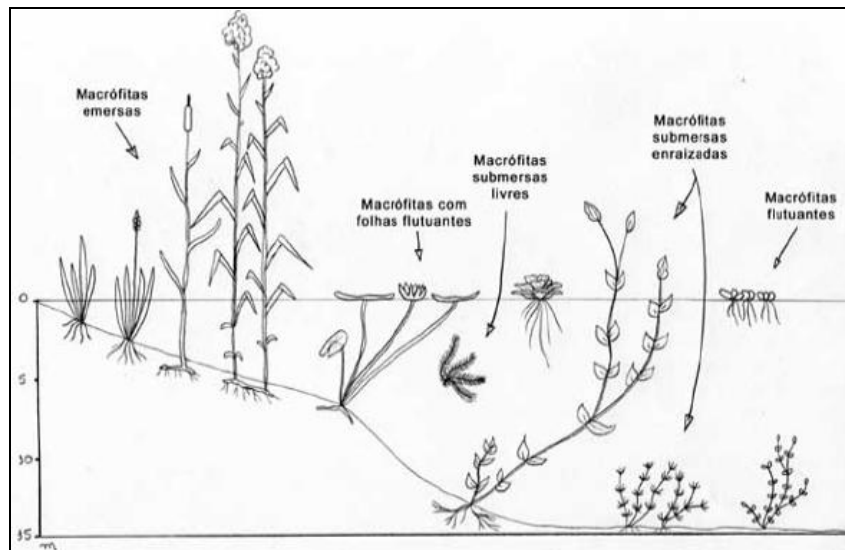


Figura 1. Classificação das plantas aquáticas. Fonte: [http://www.ufscar.br/~probio/perfil\\_m.jpg](http://www.ufscar.br/~probio/perfil_m.jpg), 2011).

Em relação ao crescimento e desenvolvimento das plantas aquáticas, Kiersch *et al.* (2004), enfatizam a influência dos elementos fósforo e nitrogênio, além de ratificar o papel do aumento das concentrações desses elementos na quantidade desses vegetais nos corpos hídricos.

Olguín *et al.* (2005) estudaram os efeitos de fatores ambientais e de nutrientes nos mecanismos de remoção do chumbo pela *Salvinia mínima*. Concluíram que os mecanismos de remoção de chumbo são principalmente uma função da presença de certos nutrientes, especialmente fosfatos, e com dependência secundária sobre as condições ambientais.

Marcondes *et al.* (2003) afirmam que as principais causas dos ambientes hídricos tornarem-se infestados por plantas aquáticas são o excesso de nutrientes, provenientes de fontes como o esgoto doméstico, a erosão de terras agrícolas, os resíduos industriais e a decomposição de plantas e de outros organismos. Valitutto *et al.* (2006) estudaram a influência do crescimento das macrófitas *S. auriculata*, *P. stratiotes*, *E. crassipes* e *E. azurea* nos reservatórios de Santana e Vigário, no estado do Rio de Janeiro e concluíram que a presença em grandes quantidades de macrófitas nesses reservatórios é prejudicial por causar a redução da velocidade do fluxo e níveis de água, que comprometem a geração de energia elétrica.

Porém a presença de macrófitas aquáticas em corpos hídricos pode indicar o nível de contaminação desses, visto que podem atuar como bioindicadoras, estando relacionadas com o estágio sucessional e o estágio trófico do ecossistema aquático (LAVARDA, 2010). Melzer

(1999) demonstrou que as plantas aquáticas podem avaliar o estado trófico de lagos ou zonas do mesmo.

Além de serem utilizadas como bioindicadores, as macrófitas desempenham um importante papel no ecossistema, atuando como grandes produtoras de matéria orgânica e como controladoras da dinâmica de nutrientes no ecossistema. Elas podem reter nutrientes através de suas raízes liberando-os para a coluna de água através da excreção e da decomposição (MIRETZKY *et al.*, 2004).

As raízes e os caules das macrófitas constituem um ambiente habitado por algas e invertebrados, atuando com refúgio para alguns peixes. Devido à interação das macrófitas e desses organismos com o meio, a composição da água dessas partes pode apresentar características físicas, químicas e biológicas diferentes do restante do corpo hídrico. (SÁNCHEZ-BOTERO *et al.*, 2003).

### **2.3.2 *Limnobium spongia***

A *L. spongia* (Figuras 2 e 3), é uma planta aquática nativa do sul dos Estados Unidos, sendo encontrada mais frequentemente nas lagoas e lagos da Flórida. É ocasionalmente encontrada crescendo nas águas rasas das lagoas, lagos, valas ou pântanos (GLEASON *et al.*, 1991 citado por MADSEN *et al.*, 1998).

Apresenta dois tipos de crescimento: o flutuante e o enraizado. As plantas mais jovens são flutuantes (Figura 3a), com folhas em forma de coração na superfície da água. Tais folhas são engrossadas por um tecido esponjoso de ar na parte inferior. As mais antigas são geralmente enraizada na lama. Suas folhas são finas e longas. O caule pode ter até 15,24 cm na forma oval, longa lâmina ou subcircular, a cerca de 2,75 de comprimento e largura, a base pode ser dentada ou não (IFAS, 2010).

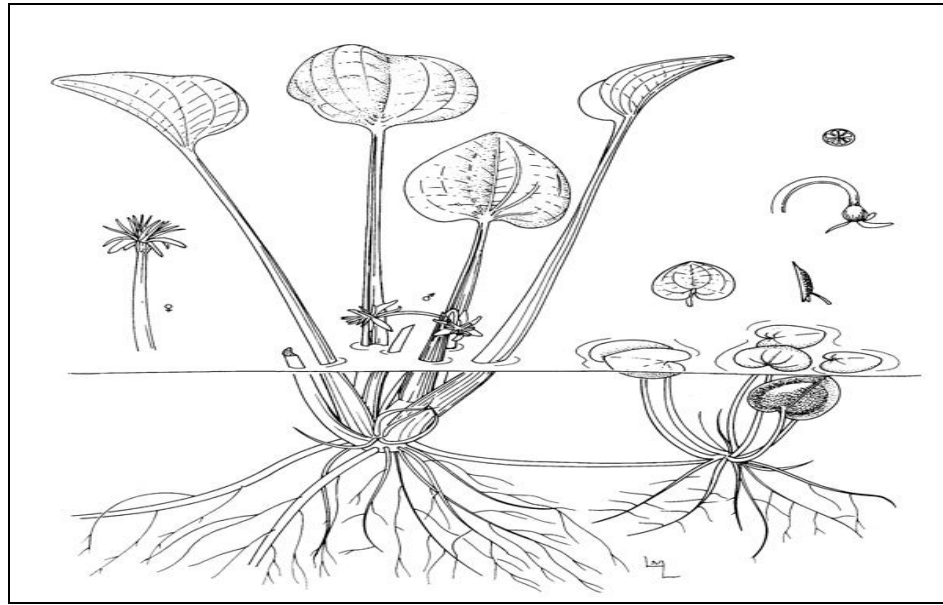


Figura 2. Macrófita *L. spongia*. Fonte: IFAS, Center for Aquatic and Invasive Plants, University of Florida, 1990.

Apesar de ser uma planta nativa, a *L. spongia* pode produzir extensas esteiras flutuantes e criar situações indesejadas em corpos hídricos, como o bloqueio da navegação e alteração da qualidade da água, prejudicando peixes, o habitat dos animais selvagens e o uso recreativo (Figura 3b) (MADSEN *et al.*,1998). Quando observados a distância, estes tapetes podem ser erroneamente identificados como aguapé.



(a)



(b)

Figura 3. (a) Plantas jovens de *L. spongia*; (b) Esteiras flutuantes de *L. spongia*. Fonte: IFAS, Center for Aquatic and Invasive Plants, University of Florida, Kerry Dressler, 1997 e 2001.

## 2.4 Equilíbrio de bioadsorção

Equilíbrios de bioadsorção fornecem informações importantes sobre a variação da concentração da espécie química na fase fluida e a sua concentração no bioadsorvente a uma temperatura constante. Os dados de equilíbrio são usualmente descritos por equações isotérmicas, as quais possuem parâmetros que expressam as propriedades de superfície e afinidade da espécie química (HO *et al.*, 2002). Dentre os modelos utilizados destacam-se os de *Langmuir*, *Freudlich*, *Dubinin-Radushkevich* (D-R) entre outros.

O modelo proposto por Irving *Langmuir* em 1918 (Equação 1) supõe que a adsorção ocorre em sítios superficiais e que cada sítio adsorve uma única molécula, não existindo forças de interação entre as moléculas adsorvidas. O modelo possui duas constantes  $q_m$  e  $b$ . A capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) está relacionada à quantidade de sítios ativos. A constante  $b$  está relacionada com a energia de adsorção, sendo que elevados valores dessa indicam forte afinidade do íon pelos sítios ativos.

$$q = \frac{q_m b C}{1 + b C} \quad (1)$$

Sendo:

$q$ : quantidade adsorvida da espécie química ( $\text{mmol g}^{-1}$ );

$C$ : concentração da espécie química não adsorvida ( $\text{mmol L}^{-1}$ );

$q_m$ : capacidade máxima de adsorvida ( $\text{mmol g}^{-1}$ );

$b$ : constante relacionada com a energia de adsorção ( $\text{L mmol}^{-1}$ ).

A isoterma de *Freudlich* (1906) (Equação 2) admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos com energias diferentes. Nesse modelo o adsorvente possui uma cobertura superficial infinita, e a adsorção pode ocorrer em multicamadas. A isoterma de Freundlich é caracterizada por duas constantes  $K_F$  e  $n$ , relacionadas com a capacidade e a intensidade de adsorção, respectivamente.

$$q = K_F C^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Sendo:

$K_F$ : capacidade de adsorção ( $\text{mmol g}^{-1}$ );

$n$ : intensidade de adsorção.

A isoterma de D-R (1960) (Equação 3) está relacionada à estrutura porosa do adsorvente. Essa isoterma rejeita a hipótese de uma superfície homogênea e potencial constante de adsorção. Na isoterma de D-R aparecem duas constantes  $\beta$  e  $\varepsilon$ . Aquela está relacionada à energia livre de adsorção, enquanto  $\varepsilon$  é o potencial de Polanyi que está relacionado à concentração de equilíbrio da espécie química.

$$\ln q = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (3)$$

Sendo:

$\beta$ : constante relacionada à energia livre de adsorção ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ );

$\varepsilon$ : potencial de Polanyi, dado pela Equação 4 e energia livre é determinada pela Equação 5:

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C} \right) \quad (4)$$

Sendo:

$R$ : constante dos gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ );

$T$ : Temperatura (K).

$$E = (-2\beta)^{-\frac{1}{2}} \quad (5)$$

## 2.5 Modelos cinéticos de bioadsorção

Para um maior entendimento do processo de bioadsorção, além de se compreender as propriedades de equilíbrio, também é necessário conhecer as mudanças das características físicas e químicas do processo com o tempo, avaliando a taxa na qual os íons metálicos são transferidos da solução para a superfície do adsorvente, através da cinética de bioadsorção. O trabalho de revisão recentemente publicado por Gupta e Bhattacharyya (2011) sobre esse processo cinético, destaca que existem três etapas universalmente reconhecidas no processo de adsorção em

superfície sólidas, (i) transporte do adsorbato para a superfície externa do adsorvente, (ii) passagem através do filme líquido aderido na superfície e (iii) interação com os átomos da superfície, seja através de interação química ou física.

Diferentes modelos são utilizados para se estudar o processo cinético. Neste trabalho foram considerados os modelos de Lagergren (pseudo primeira ordem), de Ho e Mckay (pseudosegunda ordem) e o de difusão intrapartícula.

Os modelos de Lagergren e de Ho e Mckay consideram que a difusão externa é dominante na taxa de adsorção, ou seja, a resistência a transferência de massa ocorre na camada externa do adsorvente. O modelo de pseudo primeira ordem de Lagergren é representado pela Equação 6. O modelo proposto por Ho e McKay é dado pela Equação 7.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \Rightarrow q_t(t) = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

Sendo:

$k_1$ : constante da taxa de adsorção pseudo-primeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ );

$q_e$ : quantidade adsorvida no equilíbrio de íons metálicos ( $\text{mmol L}^{-1}$ );

$q_t$ : quantidade de íons metálicos adsorvidos no instante  $t$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ ).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \Rightarrow q_t(t) = q_e \frac{q_e k_2 t}{q_e(k_2 t) + 1} \quad (7)$$

sendo:

$k_2$ : constante da taxa de adsorção pseudo-primeira ordem, ( $\text{g (mmol min)}^{-1}$ )

Considerando que a transferência de massa é controlada pela difusão intrapartícula, a taxa de adsorção é uma função dependente da raiz quadrada do tempo e é descrita pela Equação 8:

$$q_t = k_3 t^{0.5} \quad (8)$$

sendo:

$k_3$ : taxa constante de difusão intrapartícula ( $\text{mmol (g}^{-1} \text{min}^{-0.5})$ ).

## 2.6 Dessorção de íons metálicos

Bioadsorventes apresentam-se como uma fonte eficiente e de baixo custo na remoção de metais pesados. Porém para serem utilizados industrialmente no tratamento de efluentes industriais, esses bioadsorventes necessitam ser regenerado após a bioadsorção através do processo de dessorção. Nesse processo obtém-se uma solução concentrada de metal. A recuperação dos bioadsorventes pode ser realizada utilizando vários agentes eluentes e usando diferentes mecanismos de dessorção para liberar o metal adsorvido imobilizado para a solução (ALDOR *et al.*, 1995).

Eluentes ácidos, orgânicos e sais são comumente utilizados para a regeneração de bioadsorventes. Eluentes ácidos vêm se mostrando eficiente na remoção de íons de bioadsorventes saturados (HERRERO *et al.*, 2008; DENG *et al.* 2007; CHEN e YANG, 2005; ALDOR *et al.* 1995;). Hashim *et al.* (2008) estudaram a reutilização da *Sargassum baccularia* na bioadsorção de cobre durante cinco ciclos de adsorção/dessorção, utilizando HCl e EDTA como eluentes, concluindo que ambos apresentam elevadas eficiências de remoção do cobre da biomassa, porém em ambos os eluentes ocorreu a redução da capacidade bioadsortiva.

Entretanto nos estudos de reutilização do bioadsorvente *Nostoc sp.* utilizando HCl, a eluição do chumbo foi maior que 90 %, sem contudo diminuir de forma significativa a capacidade de bioadsorção (GUPTA *et al.*, 2008). Resultados semelhantes foram obtidos por Grimm *et al.* (2008) na bioadsorção do cobre pelo bioadsorvente *Fucus vesiculosus*, apresentando eluições maiores que 90 %, mas mantendo as suas propriedades bioadsortivas.

Eluentes como EDTA podem apresentar altas porcentagens de remoção de íons metálicos de biomassa. No trabalho de Deng *et al.*, (2007) essa porcentagem foi maior que 80 % para o íon chumbo na alga *Cladophora fascicularis*. Cloreto de cálcio também apresentou elevada eficiência na recuperação de níquel da biomassa *Canna indica* (YADAV *et al.*, 2010). Na alga *Sargassum filipendula* as porcentagens de eluição obtidas utilizando esse eluente foram superiores a 96 % e 90 % para cobre e níquel, respectivamente (KLEINÜBING, 2009).

Apesar da escolha dos eluentes ser de considerável importância para a eficiência da dessorção, outros parâmetros devem ser avaliados nesse processo, como razão sólido-líquido, pH, concentração do eluente entre outros.



Segundo Aldor *et al.* (1995) a razão sólido-líquido, massa de bioadsorvente saturado por volume de solução eluente, apresenta-se como um parâmetro chave na eficiência de eluição. Ela afeta de forma simultânea o pH no equilíbrio de dessorção e a concentração de íon na solução. Eles concluíram também que quando o pH é mantido constante, essa razão possui pequena influência na recuperação do metal, mas ainda controla a razão de concentração. No trabalho de Davis *et al.* (2000) foi observado que a razão sólido-líquido afeta de forma diferente a eficiência de eluição dependendo do eluente estudado. Para o eluente HCl, a eficiência foi independente dessa razão na faixa estudada. Para sais de cálcio, o aumento da razão sólido-líquido ocasiona um decréscimo na eficiência de dessorção.

A eficiência da eluição também é dependente do pH, sendo que essa varia de acordo com o eluente utilizado e metal estudado. No trabalho de Davis *et al.* (2000) os sais de cálcio apresentaram melhor performance em pH inicial de 3. Enquanto nos estudos de Deng *et al.* (2007), foram obtidas elevadas porcentagens de eluição a pH igual a 5.

O aumento da concentração do eluente pode ocasionar significativas elevações na eficiência de eluição. Martins *et al.* (2006) observaram que para eluentes ácidos, como o HNO<sub>3</sub> e HCl, o aumento da concentração pode representar um aumento na eluição do chumbo de até 30 %. A eluição do cádmio da biomassa *Mastocarpus stellatus* apresentou um aumento de 20 % quando a concentração de HNO<sub>3</sub> variava de 0,01 a 0,9 mmol L<sup>-1</sup>.

## CAPÍTULO 3

Neste capítulo encontram-se descritos o material e métodos envolvendo o preparo e tratamento físico e químico da macrófita; preparo das soluções; a caracterização do bioadsorvente; descrição da metodologia experimental da cinética, do equilíbrio e da capacidade de remoção dos íons pelo bioadsorvente; e do processo de dessorção dos íons metálicos presentes na *Limnobium spongia*.

### 3. Materiais e Métodos

Os experimentos de bioadsorção dos íons metálicos foram conduzidos em banho finito utilizando-se a macrófita *L.spongia*.

#### 3.1 Bioadsorvente

O bioadsorvente *L.spongia* foi cultivado no Centro de Tecnologia em Aquicultura e Meio Ambiente/Engenharia de Pesca/Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste). Após ser coletada, a macrófita foi lavada, recebeu tratamento térmico a 55°C por 24 h. Após o tratamento térmico, o material foi triturado e separado no diâmetro médio de 0,61 mm. Além deste tratamento foi realizado também o tratamento químico em parte do material.

#### 3.2 Especificação Química dos metais

A especificação química, que determina a faixa de pH para os ensaios, foi realizada para as soluções aquosas com cada íon metálico, utilizando o *software Hydra* e *Medusa* (PUIGDOMENECH, 2004). As simulações do comportamento das espécies em soluções foram feitas para uma concentração molar dos íons igual a 2 mmol L<sup>-1</sup>, originadas de sais de nitrato.

#### 3.3 Soluções de metais

Soluções sintéticas de metais pesados foram preparadas a partir de sais nitratos dos íons metálicos avaliados ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) marca VETEC. O pH das soluções foi ajustado a 4,5 utilizando ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  (0,1 M). A concentração dos íons metálicos foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica.

### 3.4 Tratamento químico

Com o objetivo de elevar a capacidade de bioadsorção da *L. spongia* foi realizado um tratamento químico com diferentes reagentes. Esses e suas respectivas concentrações estão apresentados na Tabela 2.

O bioadsorvente (2g) foi colocado em contato com as soluções dos reagentes (200 mL) em pH igual a 4,5, com tempo de contato de 24 h, a temperatura de 24 °C e agitação de 200 rpm. Após o tratamento, a macrófita foi filtrada e levada a estufa a temperatura de 55 °C.

Tabela 2. Reagentes e concentrações para modificação química da *L. spongia*.

Reagente	Concentração
NaOH	0,1 M
HCl	0,1 M
HCl + CaCl <sub>2</sub>	0,1 M (cada)
CaCl <sub>2</sub>	0,1 M
Formaldeído	0,02%
Formaldeído	0,2%

### 3.5 Capacidade e porcentagem de bioadsorção e os efeitos das modificações químicas

Após se realizar as modificações químicas da *L. Spongia* foi avaliado o seu efeito na capacidade de adsorção dos íons metálicos.

Os ensaios foram realizados em batelada, onde 0,2 g de biomassa foi colocada em contato com 100 mL de soluções dos íons metálicos na concentração de 2 mmol L<sup>-1</sup> (pH 4,5) sob temperatura de 24 °C por 24 h e agitação de 200 rpm. As amostras foram filtradas e as soluções foram removidas para análise.

A capacidade de bioadsorção foi determinada pela Equação 9. Enquanto a porcentagem de remoção foi obtida pela Equação 10:

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (9)$$

$$\%_{\text{remoção}} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} 100 \quad (10)$$

Sendo:

$C_i$ : concentração inicial de cada íon metálico na solução ( $\text{mmol L}^{-1}$ );

$C_f$ : concentração do íon metálico após o contato com a *L. Spongia* ( $\text{mmol L}^{-1}$ );

$V$ : volume da solução (L);

$m$ : massa de *L. Spongia* (g).

### **3.6 Composição qualitativa, morfologia de superfície e distribuição dos íons na *L.spongia***

Para se avaliar a composição qualitativa dos constituintes químicos presente na *L. spongia* nas formas *in natura*, tratada e tratada saturada com os íons metálicos, a morfologia e a distribuição dos íons metálicos na superfície após o processo de bioadsorção foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Detector de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), utilizando o equipamento LEO Electron Microscopy, modelo (MEV) Leo 440i e modelo (EDX) 6070.

### **3.7 Determinação dos grupos funcionais**

A identificação dos grupos funcionais presentes na *L. spongia* e a ocorrência de modificações químicas após a bioadsorção dos íons metálicos foi realizada por análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), considerando a variação das frequências de vibrações.

Essa identificação dos grupos funcionais é possível, visto que as ligações químicas possuem frequências de vibrações específicas, que por sua vez dependem da geometria molecular, das massas dos átomos e do acoplamento vibrônico.

Os espectros foram obtidos para a *L. spongia in natura*, *L. spongia* tratada quimicamente e *L. spongia* tratada saturada com os íons metálicos.

### 3.8 Estudos cinéticos

Os ensaios cinéticos foram realizados com soluções monocomponente em  $\text{mmol L}^{-1}$  em sistema estático (banho finito). As soluções contendo os íons metálicos (500 mL, pH 4,5) a uma concentração de  $2 \text{ mmol L}^{-1}$  foram colocadas em contato com *L. spongia* (0,5 g) à temperatura ambiente e agitação de 200 rpm por 7 h. Alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo pré-estabelecidos. Em seguida as amostras foram filtradas e a concentração do metal analisada.

Os modelos de pseudo primeira ordem (Equação 6), pseudosegunda ordem (Equação 7) e modelo de difusão intra-partícula (Equação 8) foram utilizados para se ajustar aos dados experimentais obtidos. O ajuste foi efetuado por regressão não linear utilizando o software Origin 6.0.

### 3.9 Estudos de equilíbrio

Para a obtenção dos dados de equilíbrio foi utilizado o método estático, no qual um conjunto de soluções (100 mL) com diferentes concentrações dos íons metálicos (0,3-6  $\text{mmol L}^{-1}$ ), foram colocadas em contato com 0,1 g do bioadsorvente, sob agitação de 200 rpm e pH 4,5. As temperaturas estudadas foram 20, 30 e 40 °C. O tempo de contato das soluções metálicas com o bioadsorvente foi de 4 h. A capacidade de bioadsorção foi calculada pela Equação 9. Os ensaios foram realizados utilizando o equipamento *Incubated Shake*, modelo SI-600R.

Os modelos da Isoterma de *Langmuir* (Equação 1), *Freundlich* (Equação 2) e *Dubinin-Radushkevich (D-R)* (Equação 3-5) foram utilizados para ajustar os dados de experimentais. O ajuste também foi realizado por regressão não linear utilizando o software Origin 6.0.

### 3.10 Estudos de dessorção

Após a saturação da biomassa com os íons foi realizado o estudo dessorativo. Os eluentes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 M),  $\text{CaCl}_2$  (0,1 M e pH 4,5; 1,0 M e pH 3) e HCl (0,1 M) foram utilizados para se avaliar e determinar o melhor eluente, considerando eficiência e número de ciclos do processo bioadsorção/dessorção. Os ensaios foram realizados em batelada, onde 0,1 g de macrófita modificada saturada com os íons metálicos foi colocada em contato com as soluções dos eluentes (100 mL) sob temperatura de 24 °C por 24 h e agitação de 200 rpm constante. As amostras foram filtradas e as soluções foram removidas para análise da concentração dos íons.

## CAPÍTULO 4

Neste capítulo são apresentados os dados experimentais e discutidos os resultados relativos à especiação química dos metais; a avaliação do tratamento químico na remoção de íons; a composição elementar, os grupos funcionais e a morfologia do bioadsorvente; os resultados cinéticos, de equilíbrio e de dessorção para as soluções monocomponentes.

### 4. Resultados e Discussão

#### 4.1 Especiação Química Monocomponente

A Figura 4 apresenta a especiação química em função do pH para os íons metálicos estudados.

De acordo com os diagramas de especiação, observa-se que as espécies químicas na forma +2 apresentam-se em maior quantidade para valores de pH abaixo de 5, com destaque para o chumbo que apresenta também uma espécie na forma de  $\text{PbNO}_3^+$ .

Para o metal cádmio, em pH superior a 8, ocorre a precipitação na forma de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  e uma conseqüente diminuição de  $\text{Cd}^{2+}$ . Comportamento semelhante ocorre com o  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , precipitando como hidróxidos acima dos pHs 6,5 e 5,5, respectivamente.

Para o metal  $\text{Cu}^{2+}$ , observa-se a formação de precipitado de  $\text{CuO}$  em pH superiores a 5,0. Para o zinco, em pH acima de 5,0 ocorre a presença de  $\text{ZnOH}^+$  até próximo a 7, quando a espécie  $\text{ZnO}$  começa a aparecer.

Com este resultado pode-se definir o valor de pH para que não houvesse a competição do íon  $\text{H}^+$  com os íons metálicos, no caso da redução do valor do pH, e também a precipitação dos íons, dificultando a avaliação do processo de bioadsorção pela superfície da *L. spongia*. Nesse trabalho fixou-se o valor do pH em 4,5 para garantir que o processo de remoção com todos os metais estudados ocorresse somente por bioadsorção.

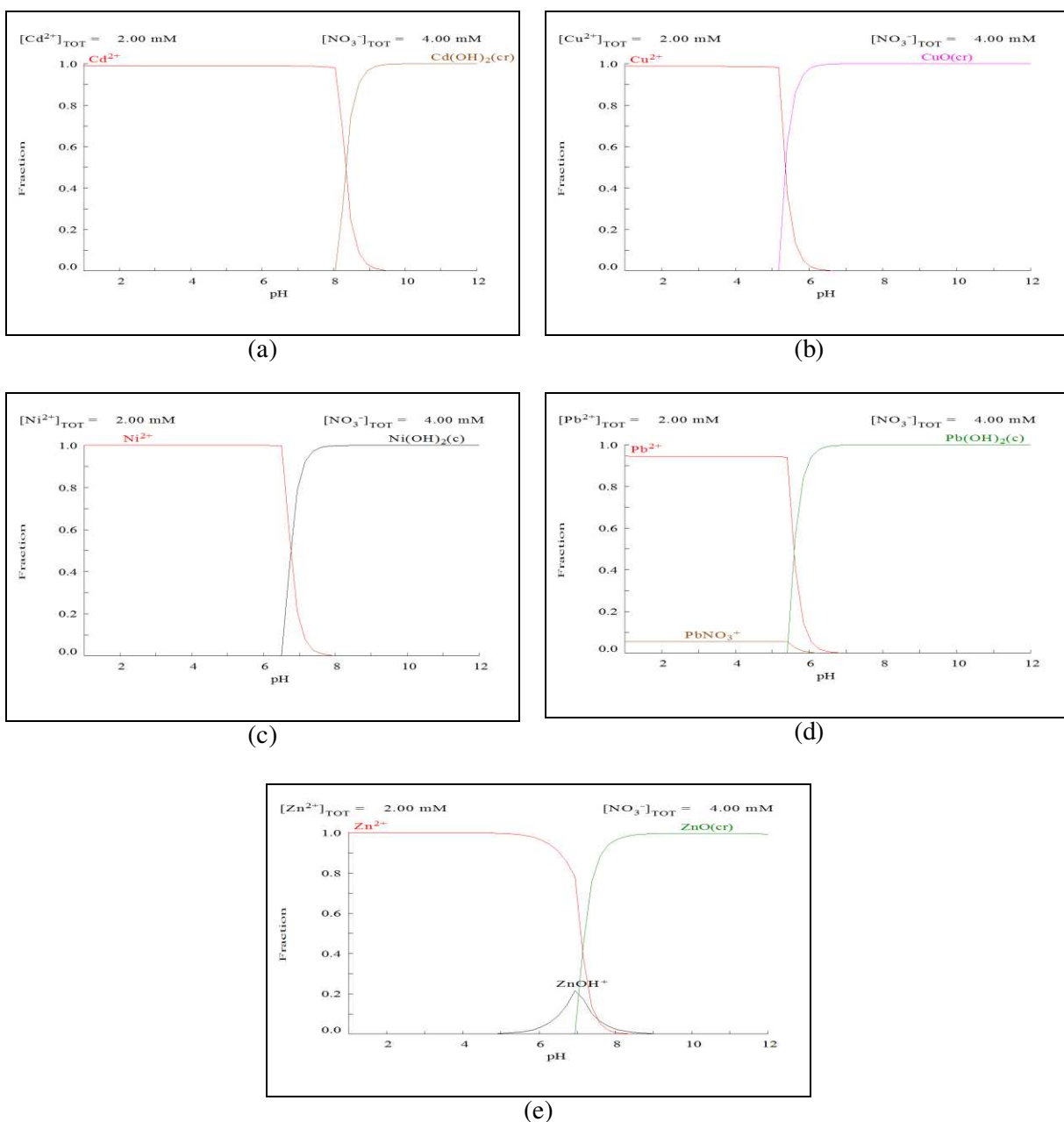


Figura 4. Especiação dos íons de: (a)  $\text{Cd}^{2+}$ ; (b)  $\text{Cu}^{2+}$ ; (c)  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d)  $\text{Ni}^{2+}$  e (e)  $\text{Zn}^{2+}$ .

## 4.2 Tratamentos químicos

Na Tabela 3 e na Figura 5 estão apresentados os resultados da capacidade e da % de remoção para cada íon metálico. Pode-se observar que o tratamento com NaOH (0,1 M) apresentou os maiores valores para a capacidade de bioadsorção, enquanto que os tratamentos

com HCl (0,1 M), HCl (0,1 M) + CaCl<sub>2</sub> (0,1 M), CaCl<sub>2</sub> (0,1 M), 0,02 % formaldeído e 0,2 % formaldeído reduziram a capacidade de bioadsorção para todos os íons.

Tabela 3. Influência dos tratamentos químicos da *L. spongia* na capacidade bioadsortiva (mmol g<sup>-1</sup>) de íons metálicos.

Tratamento	q <sub>Cd</sub>	q <sub>Cu</sub>	q <sub>Ni</sub>	q <sub>Pb</sub>	q <sub>Zn</sub>
<i>in natura</i>	0,431	0,388	0,532	0,731	0,569
NaOH	<b>0,644</b>	<b>0,750</b>	<b>0,655</b>	<b>0,804</b>	<b>0,660</b>
HCl	0,097	0,209	0,371	0,224	0,224
HCl + CaCl <sub>2</sub>	0,006	0,184	0,204	0,236	0,157
CaCl <sub>2</sub>	0,086	0,218	0,204	0,205	0,223
0,02% formaldeído	0,248	0,386	0,404	0,803	0,389
0,2% formaldeído	0,265	0,296	0,365	0,541	0,411

Estudos com algas indicam que a modificação ácida, pode causar a dissolução de constituintes da parede celular, bem como de sólidos orgânicos, com subsequente diminuição da capacidade de remoção de íons metálicos (CHEN e YANG, 2005).

Tratamentos com cloreto de cálcio podem ter contribuído para a ocupação dos sítios de adsorção com íons de cálcio, reduzindo a quantidade de sítios ativos na superfície do adsorvente (DAVIS *et al.*, 2003).

O uso de formaldeído pode ter ocasionado ligações entre os grupos funcionais existentes no bioadsorvente como ocorre de forma similar com alguns bioadsorventes, como a alga *Sargassum sp.* Esse comportamento resulta em uma ligação estável entre as cadeias de biopolímero da alga com a cadeia carbônica de formaldeído, que apesar de proporcionar uma menor perda de massa do bioadsorvente, não melhora a capacidade de bioadsorção (CHEN e YANG, 2005; BAI e ABRAHAM, 2002). O tratamento com formaldeído pode também diminuir a área superficial do bioadsorvente, reduzindo a interação entre os íons metálicos e o bioadsorvente (RINCÓN *et al.*, 2005; BAI e ABRAHAM, 2002).



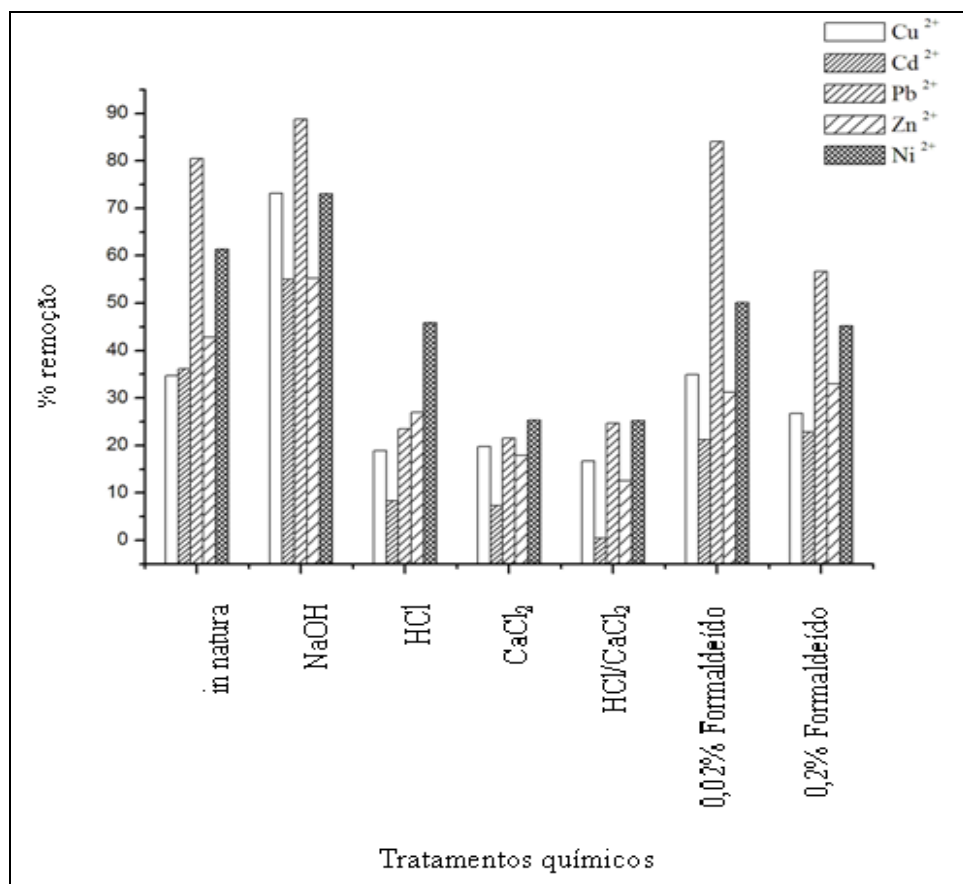


Figura 5. Porcentagem de remoção de: (a) Cd<sup>2+</sup>; (b) Cu<sup>2+</sup>; (c) Pb<sup>2+</sup>; (d) Ni<sup>2+</sup> e (e) Zn<sup>2+</sup>.

O tratamento com reagentes alcalinos pode ter facilitado à liberação dos grupos funcionais do bioadsorvente, tais como -COOH e -OH, que levam a um aumento da capacidade bioadsortiva (CHEN e YANG, 2005).

Os resultados apresentados na Tabela 3 são confirmados com a análise da porcentagem de remoção dos íons metálicos como mostra a Figura 5. O aumento da remoção apresentado na Figura 5 foi 35%, 20%, 10%, 11 e 15% para os íons Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, respectivamente, comparado ao bioadsorvente *in natura*. Desta forma foi definido o tratamento da macrófita com NaOH.

### 4.3 Caracterização do bioadsorvente e distribuição dos íons metálicos

A composição elementar da *L.spongia* nas condições *in natura*, tratada com NaOH e tratada saturada com os íons metálicos está apresentada na Tabela 4. Pode-se verificar qualitativamente a presença de íons de Na, Mg, Al, Si, K, Ca e Fe na macrófita *in natura*. Para a macrófita tratada foi observado um aumento da porcentagem destes elementos, com exceção do K. Provavelmente esse aumento deve-se a uma maior interação dos grupos funcionais presentes na macrófita com esses elementos após o tratamento alcalino.

Após a saturação com os metais estudados, observou-se uma redução significativa de alguns íons naturalmente presentes na macrófita. Destacando os elementos Na e Mg que desaparecem após a saturação da biomassa com os diferentes metais estudados. Estes resultados são qualitativos e quando associados aos resultados obtidos por MEV e FTIR indicam que o processo também pode estar ocorrendo por mecanismo de troca iônica.

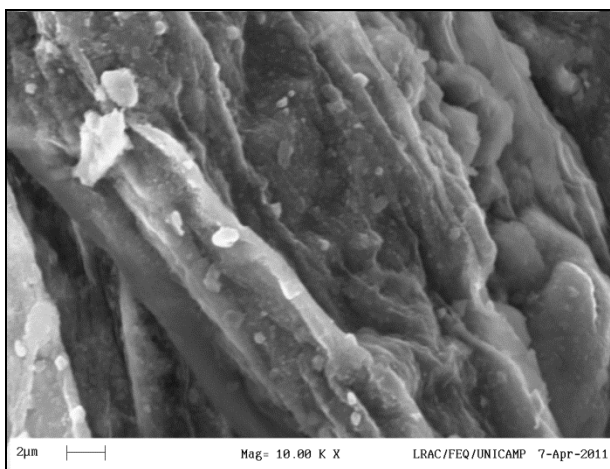
Tabela 4. Composição elementar da *L.spongia* nas condições *in natura*, tratada com NaOH e tratada saturada com os íons metálicos.

Elementos	Composição elementar (%)						
	<i>in natura</i>	Tratada	Cd	Cu	Pb	Ni	Zn
Na	8,35	16,52	-	-	-	-	-
Mg	10,53	16,94	-	-	-	-	-
Al	6,20	16,27	7,65	17,28	2,13	9,73	8,78
Si	5,91	16,28	8,08	19,58	2,53	14,5	8,26
K	50,54	-	-	2,74	2,24	6,74	10,93
Ca	11,75	17,60	9,10	2,52	5,17	13,6	12,2
Fe	6,62	16,33	6,36	11,68	2,62	8,35	5,37
Cd	-	-	68,8	-	-	-	-
Cu	-	-	-	44,38	-	-	-
Ni	-	-	-	-	85,3	-	-
Pb	-	-	-	-	-	44,6	-
Zn	-	-	-	-	-	-	57,4

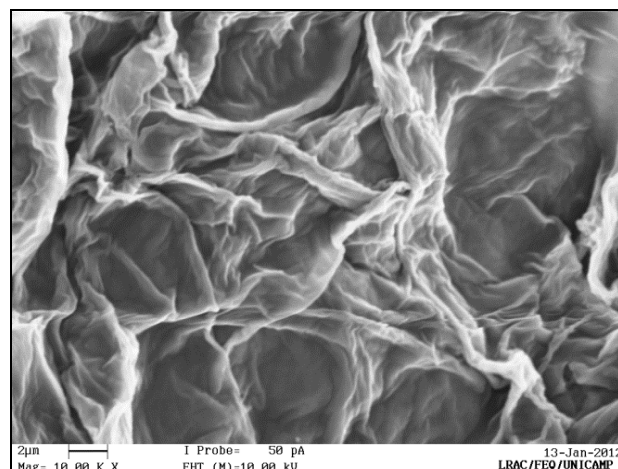
A Figura 6 apresenta os resultados obtidos por MEV para a macrófita *in natura*, tratada quimicamente e tratada saturada com os íons metálicos. Essa técnica é muito utilizada para se estudar as características dos bioadsorventes, além de indicar alterações na morfologia desses, após o processo de bioadsorção.

Podem ser observadas microcristais na superfície da macrófita *in natura* (Figura 6a), provavelmente resultado da deposição de sais cristalinos ou devido à presença do elemento silício. Segundo Chan e Yang (2005) a existência de óxidos de silício pode causar a presença de microcristais na superfície. Após a modificação alcalina, como mostra a Figura 6b, não foram verificadas as presenças destas microestruturas. Segundo Le Troedec *et al.*, (2008) o tratamento alcalino remove alguns constituintes da superfície de fibras tornando-as mais lisas e mais compactas, o que pode também ter ocorrido com esta macrófita *L.spongia*.

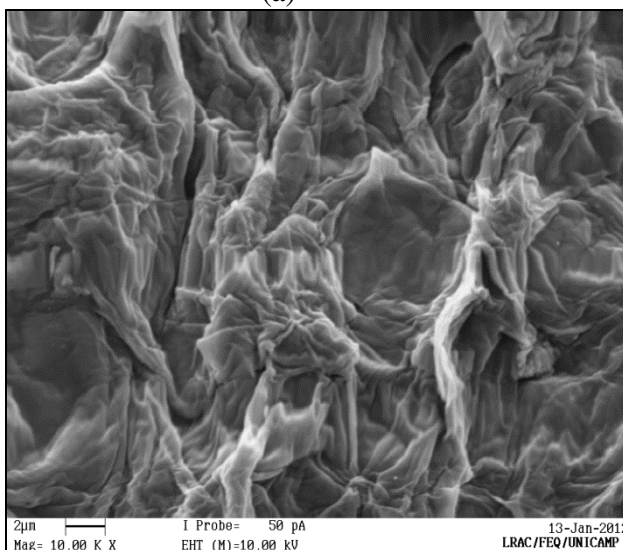
Pela Figura 6 (c,e,g,i,l) verifica-se que a superfície da macrófita tratada torna-se mais compacta após o processo de bioadsorção dos íons metálicos, indicando a interação desses íons com o bioadsorvente. Processo semelhante foi observado também por Lee *et al.* (2011). Na Figura 6 (d,f,h,j,m), que mostra os resultados com EDX, verifica-se uma distribuição homogênea dos íons metálicos na superfície da macrófita, evidenciando que o processo de bioadsorção ocorre em toda a superfície.



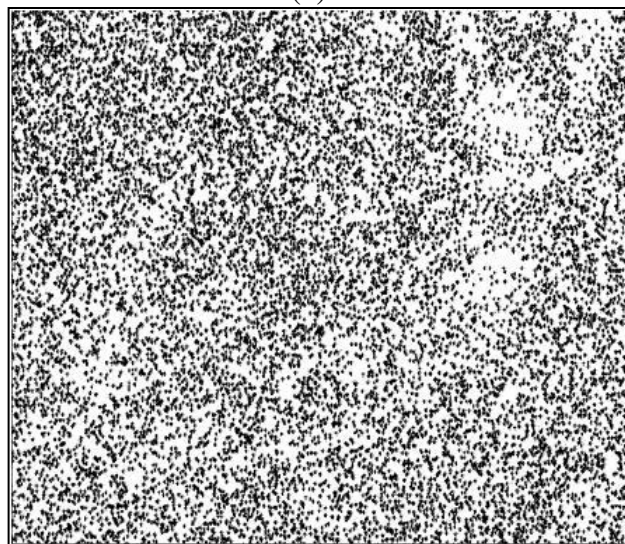
(a)



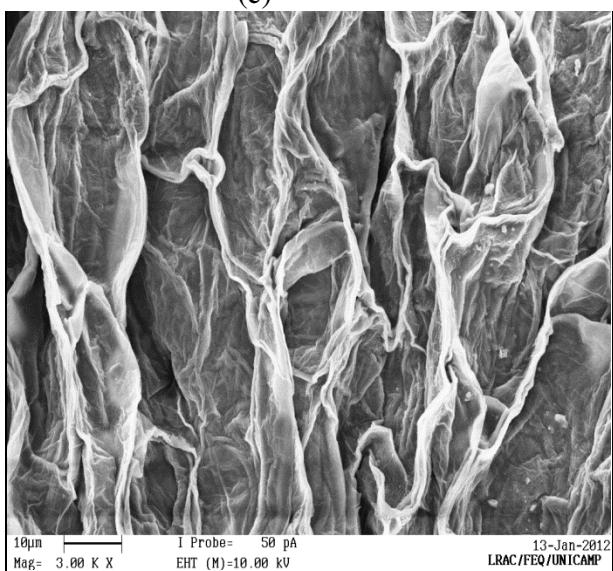
(b)



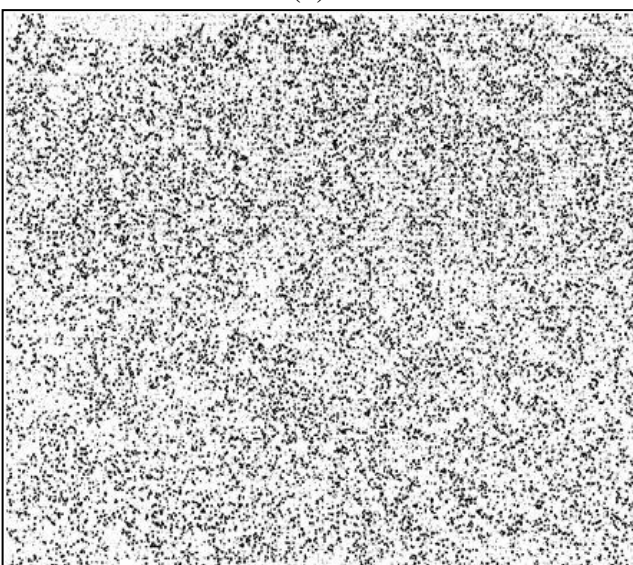
(c)



(d)



(e)



(f)

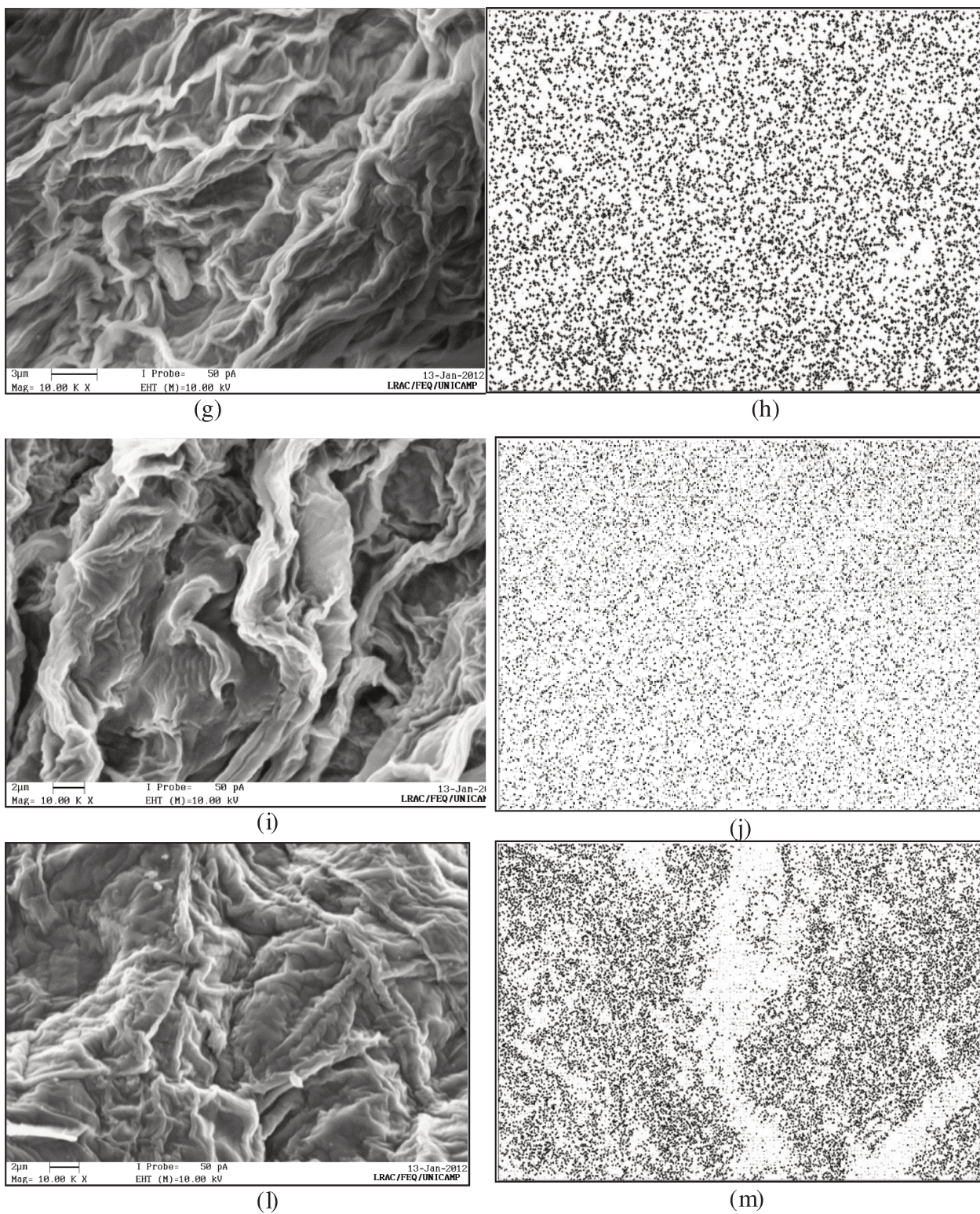


Figura 6. MEV e EDX (a) *L.spongia in natura* (b) modificada quimicamente, modificada saturada com (c) e (d)  $\text{Cd}^{2+}$ , (e) e (f)  $\text{Cu}^{2+}$ , (g) e (h)  $\text{Pb}^{2+}$ , (i) e (j)  $\text{Ni}^{2+}$  e (l) e (m)  $\text{Zn}^{2+}$ .

#### 4.4 Avaliação dos grupos funcionais da *L.spongia*, *in natura*, tratada quimicamente e tratada saturada com os metais

A análise de FTIR foi utilizada para se averiguar alterações nas frequências vibracionais nos grupos funcionais presentes no bioadsorvente (CHEN e YANG, 2005). Esta técnica permitiu identificar os grupos funcionais responsáveis pela bioadsorção dos metais (Selatnia *et al.*, 2004).

##### 4.4.1 Identificação dos grupos funcionais da *L.spongia in natura* e tratada quimicamente

A Figura 7 apresenta os resultados de FTIR para a macrófita *in natura* e tratada com NaOH.

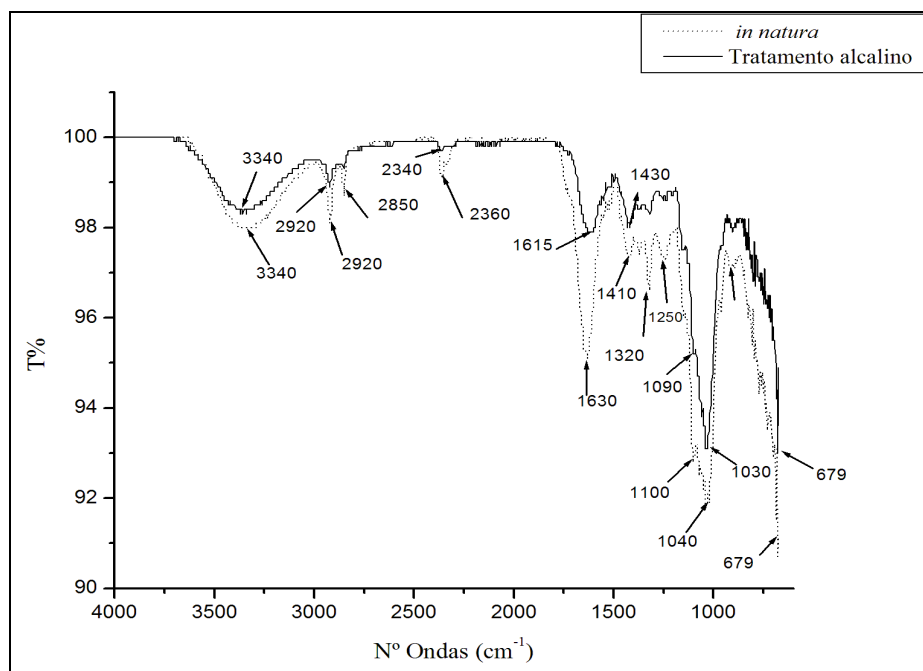


Figura 7. Espectros de FTIR da *L.spongia in natura* e modificada quimicamente.

Pela análise dos espectros, para a macrófita *in natura*, as seguintes bandas e os respectivos grupos funcionais foram identificados:

- A banda  $3340\text{ cm}^{-1}$  é atribuída aos grupos alcoóis (-OH) e grupos aminos (-NH<sub>2</sub>) (SHENG *et al.*, 2004; GUIBAUD *et al.*, 2003; SILVERSTEIN e WEBSTER, 1916);

- A banda  $2920\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração (-CH<sub>2</sub>) (SAYGIDEGER *et al.*, 2005; GUIBAUD *et al.*, 2003;);
- A banda  $2850\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento (C-H) (YOONAIWONG *et al.*, 2011; SELATNIA *et al.*, 2004;);
- A banda  $2360\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao grupo (-COO) (SAYGIDEGER *et al.*, 2005);
- A banda  $1630\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento (C-N) e (C=O) dos grupos aminos presentes nas proteínas, amidas e de ácidos carboxílicos (SELATNIA *et al.*, 2004; GNANASAMBANDAM e PROCTOR, 2000; SILVERSTEIN e WEBSTER, 1916);
- A banda  $1320\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento (C-O) (PANDA *et al.*, 2008);
- A banda  $1040\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento (C-O) em alcoóis e fenóis e ao estiramento (-COO) (SHA *et al.*, 2010).

A Tabela 5 apresenta as alterações ocorridas na macrófita *L.spongia* após o processo de tratamento químico. Verifica-se que após a modificação química ocorre à diminuição significativa da banda  $2850\text{ cm}^{-1}$ , indicando que o grupo (C-H) está participando ativamente do processo de modificação química. Essa mesma diminuição após o tratamento alcalino, foi observada também por Le Troedec *et al.* (2008).

Tabela 5. Comparação das bandas de FTIR para *L.spongia in natura* e após o tratamento alcalino.

Grupos funcionais	<i>in natura</i>	Tratamento alcalino
-OH, -NH	$3340\text{ cm}^{-1}$	$3340\text{ cm}^{-1}$
-CH <sub>2</sub>	$2920\text{ cm}^{-1}$	$2920\text{ cm}^{-1}$
-CH	$2850\text{ cm}^{-1}$	-
COO	$2360\text{ cm}^{-1}$	$2340\text{ cm}^{-1}$
C=O, C-N	$1630\text{ cm}^{-1}$	$1615\text{ cm}^{-1}$
C-O	$1320\text{ cm}^{-1}$	$1320\text{ cm}^{-1}$
COC, OH	$1040\text{ cm}^{-1}$	$1030\text{ cm}^{-1}$
-SH, -PO <sub>4</sub>	$679\text{ cm}^{-1}$	$679\text{ cm}^{-1}$

A banda  $2360\text{ cm}^{-1}$  sofreu alteração para  $2340\text{ cm}^{-1}$ , indicando que o grupo (-COO) participa do processo de tratamento químico, devido a formação de um complexo com o íon Na<sup>+</sup>. No trabalho de Saygideger *et al.* (2005) foi observado o surgimento dessa banda na *Lemna minor* *L* somente no tratamento alcalino, corroborando com a hipótese de que esse grupo desempenha

um papel importante no processo de modificação dessas macrófitas quando são utilizados reagentes alcalinos.

Após o tratamento químico ocorreu à alteração da banda  $1630\text{ cm}^{-1}$  para  $1615\text{ cm}^{-1}$ . Essa modificação pode estar relacionada à associação do grupo carboxílico a íons de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , como descrito nos trabalhos de Lee *et al.*, (2011) e de Chen e Yang (2005).

Observa-se também o deslocamento da banda  $1040\text{ cm}^{-1}$  para  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Essa alteração também foi observada por Abdallah *et al.* (2010) no tratamento alcalino de bioadsorvente.

#### 4.4.2 Grupos Funcionais após a bioadsorção dos íons metálicos

Na Tabela 6 encontram-se as alterações nas bandas para a *L.spongia* ocasionadas pela bioadsorção dos íons avaliados (Figura 8 (a-e)). A banda relacionada aos grupos alcoóis e aminos foi observada tanto na macrófita modificada como após o processo de bioadsorção. A banda  $2920\text{ cm}^{-1}$  apresentou elevada diminuição na sua intensidade para a macrófita tratada saturada, indicando que o grupo metileno presente participa do processo de bioadsorção.

Tabela 6. Comparação das bandas de FTIR para *L.spongia* modificada e modificada saturada com os íons metálicos.

Grupos funcionais	Tratamento alcalino	Cd	Cu	Pb	Ni	Zn
-OH, -NH	$3340\text{ cm}^{-1}$	$3340\text{ cm}^{-1}$	$3340\text{ cm}^{-1}$	$3340\text{ cm}^{-1}$	$3340\text{ cm}^{-1}$	$3340\text{ cm}^{-1}$
-CH <sub>2</sub>	$2920\text{ cm}^{-1}$	-	-	-	-	-
-CH	-	-	-	-	-	-
COO	-	-	-	-	-	-
C=O, C-N	$1615\text{ cm}^{-1}$	$1600\text{ cm}^{-1}$	$1640\text{ cm}^{-1}$	$1590\text{ cm}^{-1}$	$1620\text{ cm}^{-1}$	$1630\text{ cm}^{-1}$
C-O	-	-	-	-	-	-
COC, OH	$1030\text{ cm}^{-1}$	$1030\text{ cm}^{-1}$	$1030\text{ cm}^{-1}$	$1030\text{ cm}^{-1}$	$1030\text{ cm}^{-1}$	$1030\text{ cm}^{-1}$
-SH, -PO <sub>4</sub>	$679\text{ cm}^{-1}$	$675\text{ cm}^{-1}$	$675\text{ cm}^{-1}$	$675\text{ cm}^{-1}$	$675\text{ cm}^{-1}$	$675\text{ cm}^{-1}$

A Tabela 6 mostra que a banda  $1615\text{ cm}^{-1}$  relacionada ao estiramento (C=O) e (C-N) desloca-se para  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $1590\text{ cm}^{-1}$ ,  $1620\text{ cm}^{-1}$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente. Esses deslocamentos podem ser associados à interação desses grupos com os íons metálicos estudados, evidenciando que está ocorrendo no processo de bioadsorção o mecanismo de troca iônica entre o íon  $\text{Na}^+$  e esses íons. Essa hipótese pode ser confirmada analisando a porcentagem de íons  $\text{Na}^+$  e esses íons dado pela análise de EDX.



Observa-se que ocorre a diminuição significativa daquele ao ocorrer o processo de bioadsorção, enquanto a porcentagem dos metais estudados eleva-se. Analisando as alterações na banda 679  $\text{cm}^{-1}$  observa-se a alteração desta para 675  $\text{cm}^{-1}$  para todos os metais, indicando a participação deste grupo no processo de bioadsorção.

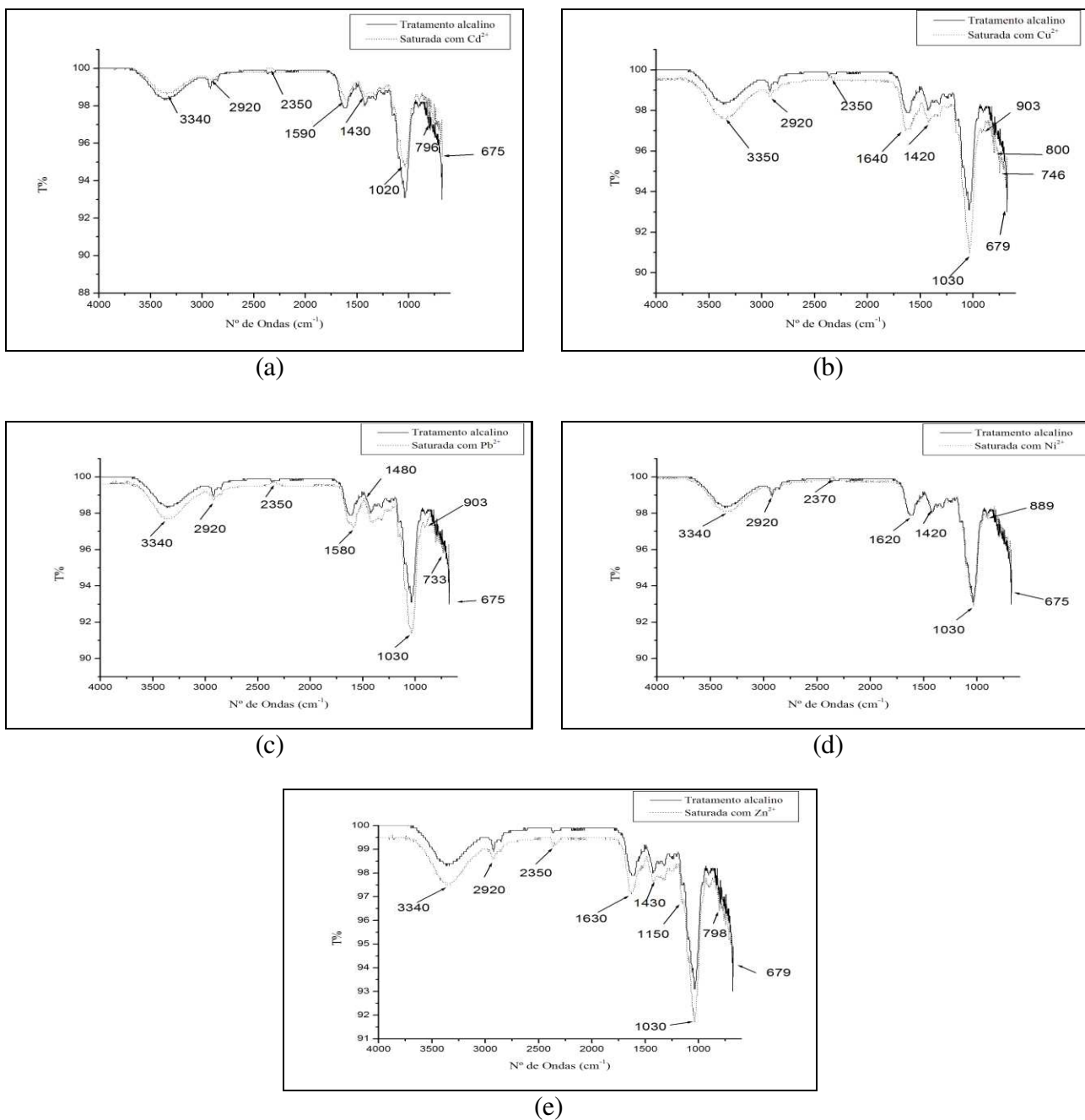


Figura 8. Espectros de FTIR da *L.spongia* modificada saturada com: (a)  $\text{Cd}^{2+}$ ; (b)  $\text{Cu}^{2+}$ ; (c)  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d)  $\text{Ni}^{2+}$  e (e)  $\text{Zn}^{2+}$ .

#### 4.5 Cinética de bioadsorção dos íons metálicos pela *L.spongia*

A Figura 9 (a-e) apresenta as cinéticas de bioadsorção dos íons metálicos estudados. Observa-se que após 90 minutos o sistema macrófita/íon metálico entra em equilíbrio para todas as espécies químicas, indicando a rapidez do processo.

Os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intra-partícula foram utilizados para se ajustarem aos dados experimentais. As curvas estão mostradas na Figura 9 (a-e). A Tabela 7 apresenta os parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos de pseudo primeira e pseudossegunda ordem, sendo os valores em negrito os melhores ajustes obtidos.

Tabela 7. Parâmetros da taxa de bioadsorção dos íons para os modelos de pseudo primeira e pseudossegunda ordem.

Metal	$q_e$ (mmol g <sup>-1</sup> )	1º ordem			2º ordem		
		$q_e^*$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e^*$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g mmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$
Cd <sup>2+</sup>	0,432	0,428	0,132	0,949	0,446	0,502	<b>0,960</b>
Cu <sup>2+</sup>	0,590	0,565	0,060	0,981	0,613	0,127	<b>0,993</b>
Pb <sup>2+</sup>	0,628	0,621	0,100	<b>0,981</b>	0,660	0,200	0,980
Ni <sup>2+</sup>	0,303	0,312	0,178	<b>0,966</b>	0,324	0,970	0,941
Zn <sup>2+</sup>	0,390	0,383	0,11	0,954	0,401	0,466	<b>0,984</b>

Os valores de  $R^2$  indicam que ambos os modelos se ajustaram de maneira satisfatória aos dados experimentais cinéticos, sendo que o cobre foi melhor ajustado (0,981 e 0,993). Para esse metal os valores de  $q_e^*$  obtidos pelos modelos foram de 0,565 e 0,613 mmol g<sup>-1</sup> em contraste com o valor experimental da quantidade bioadsorvida no equilíbrio que foi de 0,590 mmol g<sup>-1</sup>. Observa-se que o modelo de pseudossegunda ordem apresentou melhor concordância com o valor de  $q_e$ .

Em relação ao cádmio, os valores de  $R^2$  (0,949 e 0,960) indicam que o modelo de pseudossegunda ordem se ajusta melhor aos dados experimentais cinéticos. Porém ao analisar-se os valores de  $q_e^*$  (0,428 e 0,446 mmol g<sup>-1</sup>), para os modelos de pseudo primeira ordem e

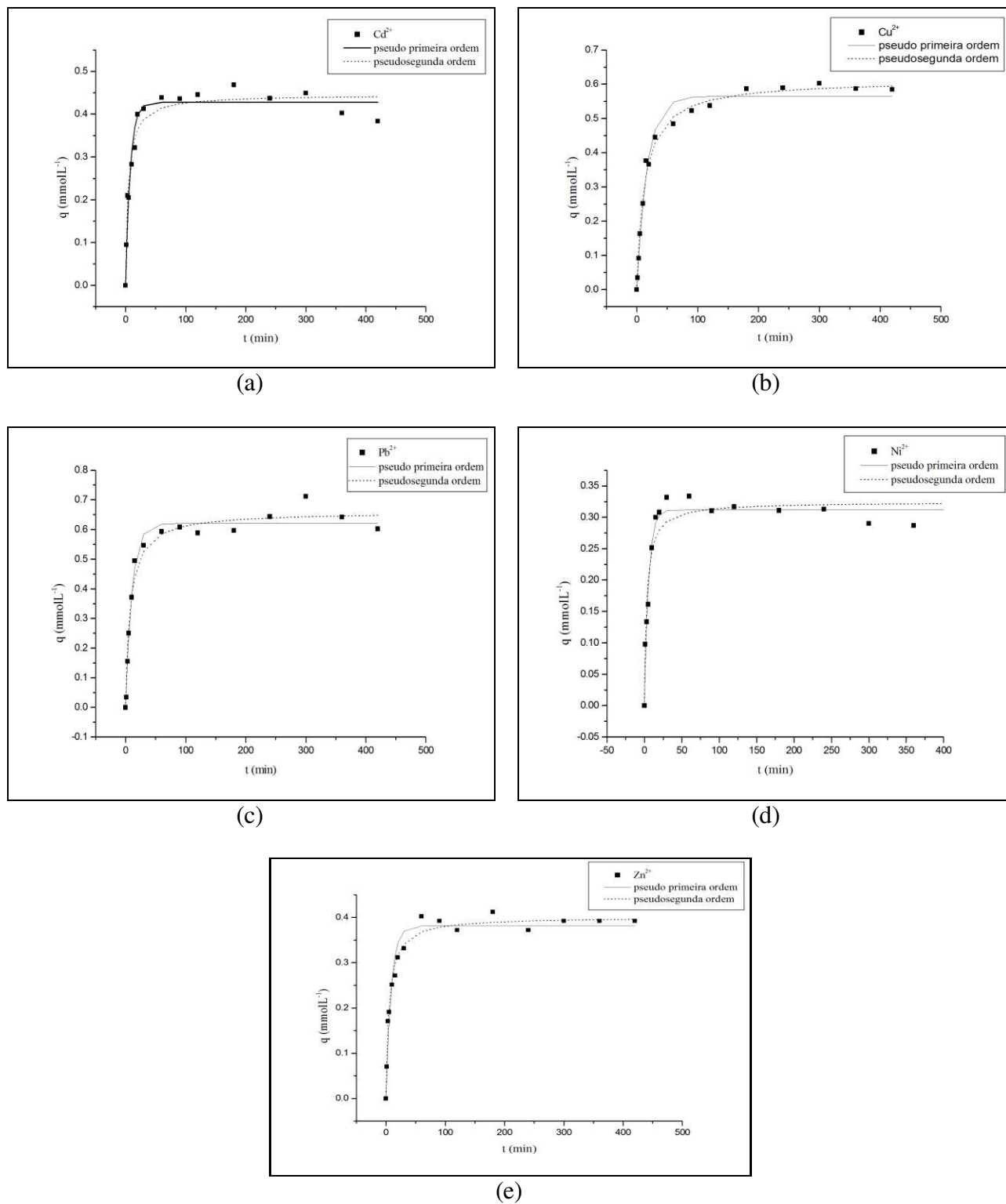


Figura 9. Cinéticas de bioadsorção e ajustes dos modelos de pseudo primeira e segunda ordem à cinética de bioadsorção de: (a)  $\text{Cd}^{2+}$ ; (b)  $\text{Cu}^{2+}$ ; (c)  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d)  $\text{Ni}^{2+}$  e (e)  $\text{Zn}^{2+}$ .

pseudossegunda ordem, verifica-se que o primeiro apresenta melhor concordância com o valor experimental  $q_e$  de  $0,432 \text{ mmol g}^{-1}$ .

Para a cinética de bioadsorção do chumbo, os valores do coeficiente de regressão foram semelhantes para ambos os modelos (0,981 e 0,980) demonstrando que ambos os modelos podem ser utilizados para se ajustarem aos dados cinéticos. Em relação à quantidade adsorvida no equilíbrio ( $0,628 \text{ mmol g}^{-1}$ ), o modelo de pseudo primeira apresentou melhor concordância, apresentando um valor de  $0,621 \text{ mmol g}^{-1}$ .

Pelos valores de  $R^2$  observa-se que o modelo de pseudo primeira ordem se ajustou melhor aos dados cinéticos do níquel, representado cerca de 96 % dos dados cinéticos. Esse apresentou um valor para a capacidade adsorvativa no equilíbrio ( $q_e^*$ ) de  $0,312 \text{ mmol g}^{-1}$  com uma boa concordância com a obtida experimentalmente  $q_e$  ( $0,303 \text{ mmol g}^{-1}$ ).

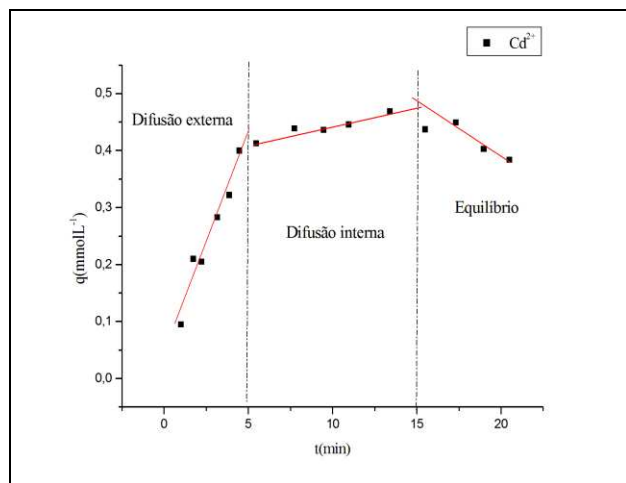
O íon zinco apresenta comportamento semelhante ao cádmio, com valores de  $R^2$  (0,954 e 0,984), com um melhor ajuste do modelo de pseudossegunda ordem. Ao analisar a quantidade adsorvida no equilíbrio, observa-se que o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou o valor de maior concordância ( $0,383 \text{ mmol g}^{-1}$ ) em relação ao valor experimental de  $0,390 \text{ mmol g}^{-1}$ .

A Figura 10 (a-e) apresenta a variação da capacidade bioadsorvativa em função da raiz quadrada do tempo. Observa-se que os dados não passam pela origem para todos os metais, indicando que a difusão intrapartícula não é a etapa controladora do processo na região de difusão externa. Para obtenção da taxa constante de difusão intrapartícula foi considerado apenas as regiões de difusão interna. Os valores encontram-se na Tabela 8, bem como os coeficientes de regressão.

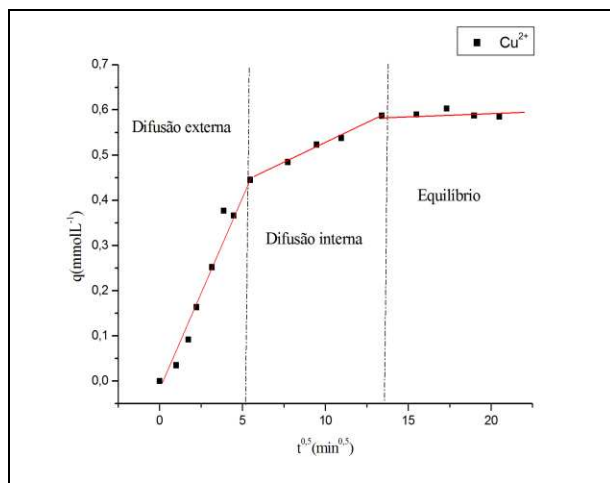
Os valores elevados de  $R^2$  para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  (0,960, 0,990, respectivamente) indicam que na difusão interna, a difusão intrapartícula pode ser uma etapa limitante. No entanto, esse modelo não se ajustou de maneira satisfatória aos dados experimentais cinéticos do Pb, Ni e Zn nessa região, indicando que a difusão intra-partícula não é uma etapa limitante do processo na região de difusão interna.

Tabela 8. Parâmetros da taxa de bioadsorção dos íons metálicos e seus coeficientes de regressão para o modelo de difusão intrapartícula.

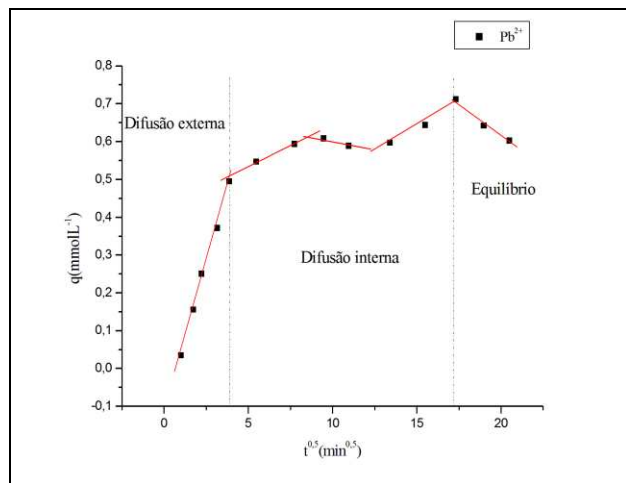
Metal	Difusão intrapartícula	
	$k_3$ ( $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ )	$R^2$
Cd	0,007	0,960
Cu	0,018	0,990



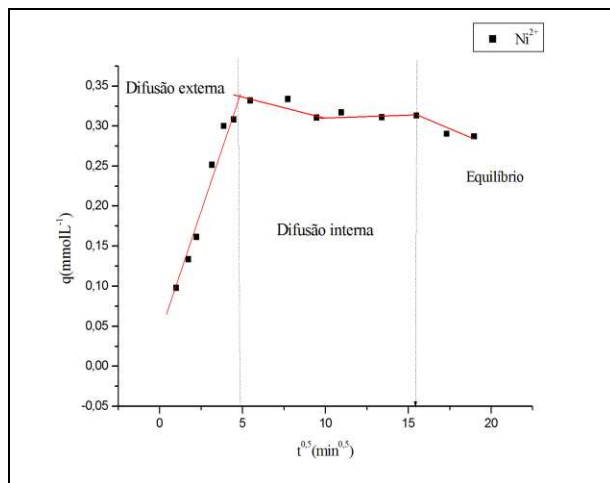
(a)



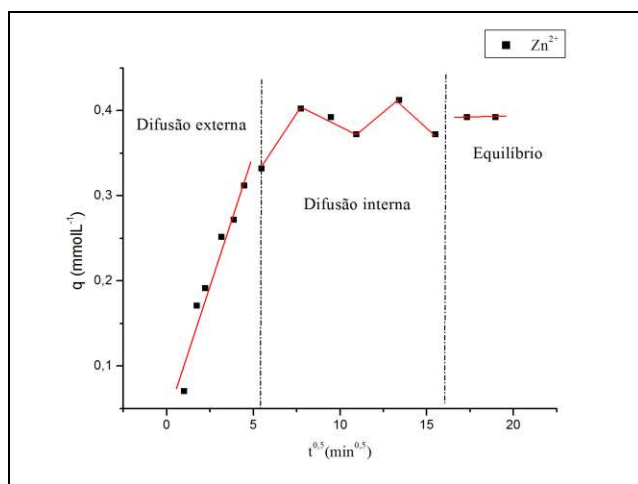
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 10. Difusão intra-partícula do processo de bioadsorção de: (a)  $\text{Cd}^{2+}$ ; (b)  $\text{Cu}^{2+}$ ; (c)  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d)  $\text{Ni}^{2+}$  e (e)  $\text{Zn}^{2+}$ .

#### 4.6 Isotermas de bioadsorção

Os dados de equilíbrio obtidos nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C estão apresentados na Figura 11. Na Figura 11 (a) observa-se para o íon  $\text{Cd}^{2+}$ , que a 40 °C ocorre um pequeno aumento na quantidade bioadsorvida em relação à temperatura de 30°C. Esse aumento, porém é mais acentuado de 20 °C para 30 °C. Observa-se também a partir de 4  $\text{mmol L}^{-1}$ , em todas as temperaturas, ocorre um comportamento atípico com os dados, ora aumentando, ora diminuindo acentuadamente a quantidade bioadsorvida.

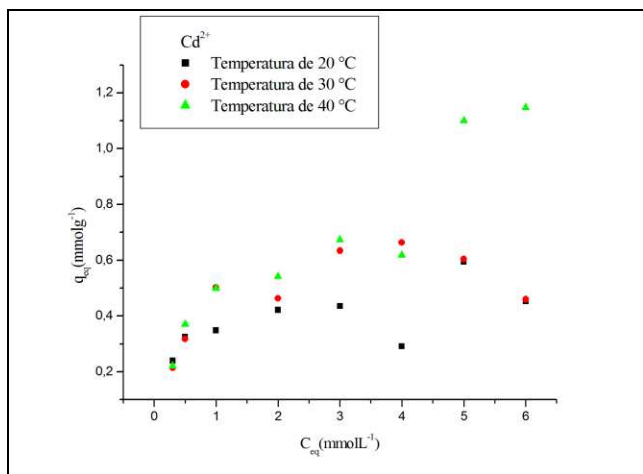
A Figura 11 (b) mostra os valores da quantidade bioadsorvida do íon  $\text{Cu}^{2+}$ . Esta apresenta valores próximos em todas as temperaturas estudadas, sendo que a 20 °C obtêm-se os maiores valores. Semelhante ao metal cádmio existe pontos nos quais se observa um comportamento atípico. Este é mais acentuado nas temperaturas de 20 e 30 °C.

A quantidade adsorvida nas temperaturas especificadas para o íon chumbo é apresentada na Figura 11 (c). Observa-se que com o aumento da temperatura ocorre o aumento da quantidade bioadsorvida. Tem-se também um comportamento anômalo nas concentrações superiores a 3  $\text{mmol L}^{-1}$  em todas as temperaturas estudadas.

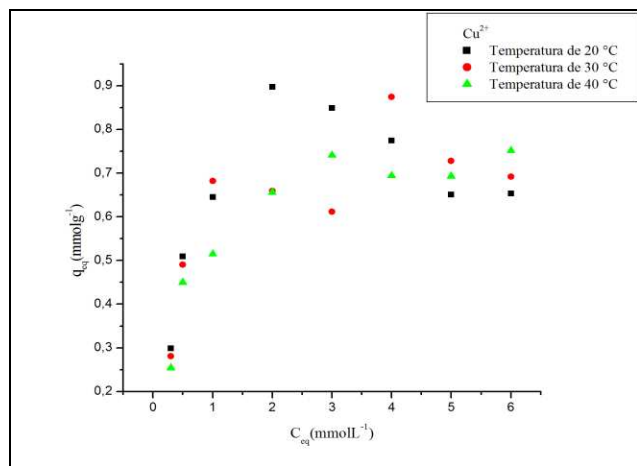
Com relação ao níquel, a Figura 11 (d) apresenta o mesmo comportamento dos íons Cd e Pb em relação ao efeito da temperatura na quantidade bioadsorvida. Também se observa que a partir de uma concentração de 4  $\text{mmol L}^{-1}$  ocorre um comportamento inesperado da quantidade

bioadsorvida nas temperaturas estudadas. A uma temperatura de 40 °C, o bioadsorvente apresenta uma elevada bioadsorção nas concentrações de 4, 5 e 6 mmolL<sup>-1</sup> não condizendo com a tendência dos pontos anteriores.

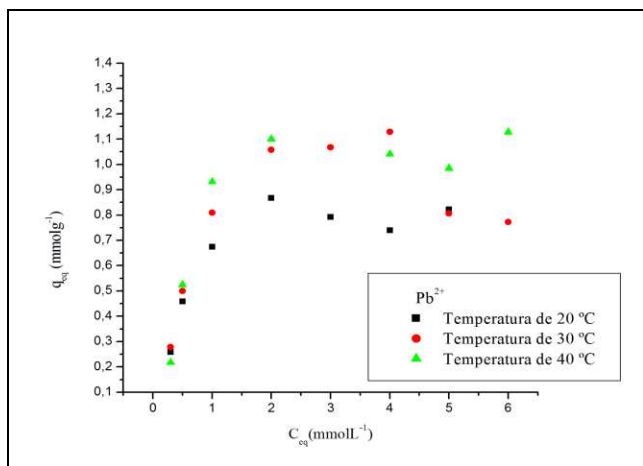
A Figura 11 (e) apresenta os resultados da quantidade bioadsorvida em equilíbrio com a concentração da fase fluida para o íon zinco. O gráfico mostra um comportamento semelhante aos íons Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>, com a quantidade bioadsorvida aumentando com a elevação da temperatura e um comportamento atípico para concentrações superiores a 3 mmol L<sup>-1</sup>. Diferentes modelos de isothermas foram utilizados para descrever o conjunto de dados de equilíbrio, sendo as curvas obtidas pelos ajustes apresentadas na Figura 12, 13 e 14. A Tabela 9 apresenta os valores das constantes dos modelos, bem como o coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) para a bioadsorção dos íons pela *L.spongia*.



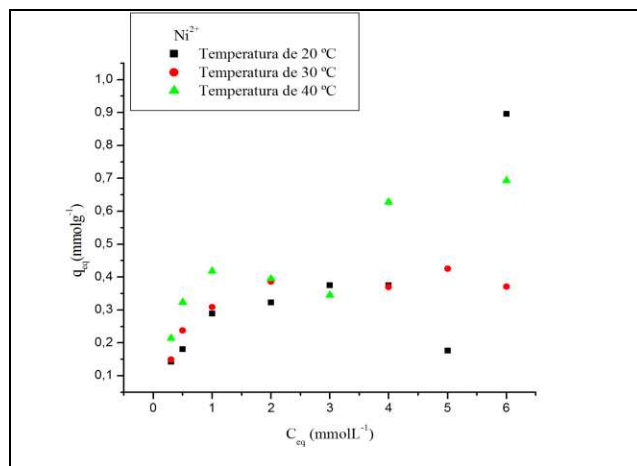
(a)



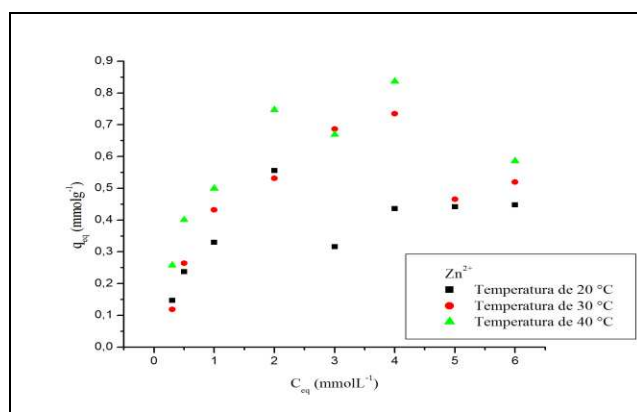
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 11. Isothermas de bioadsorção para as temperaturas 20, 30 e 40 °C de: (a)  $\text{Cd}^{2+}$ ; (b)  $\text{Cu}^{2+}$ ; (c)  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d)  $\text{Ni}^{2+}$  e (e)  $\text{Zn}^{2+}$ .



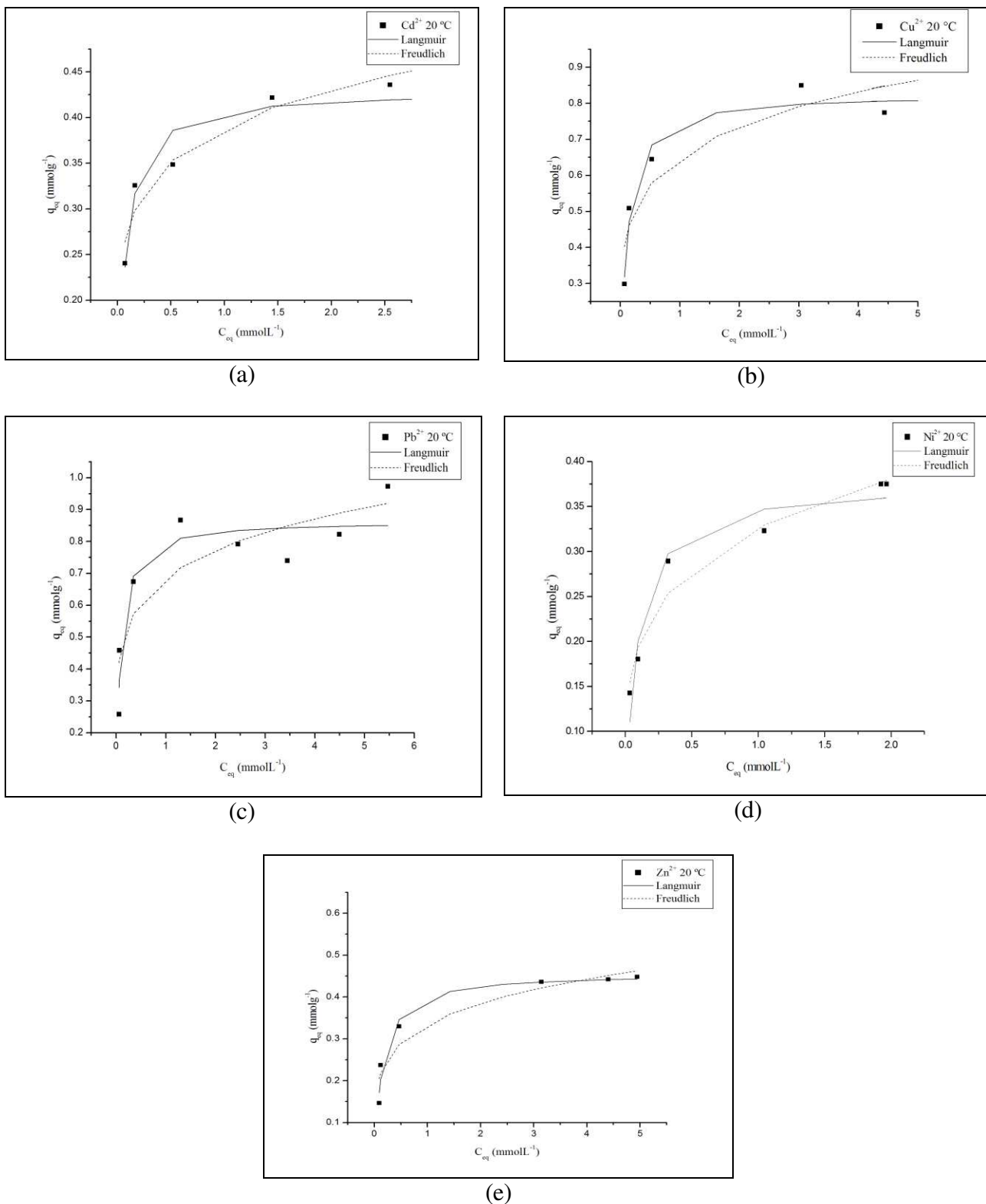
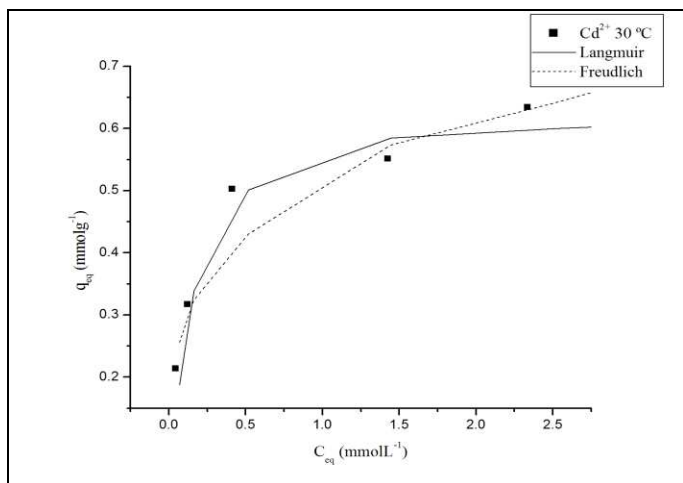
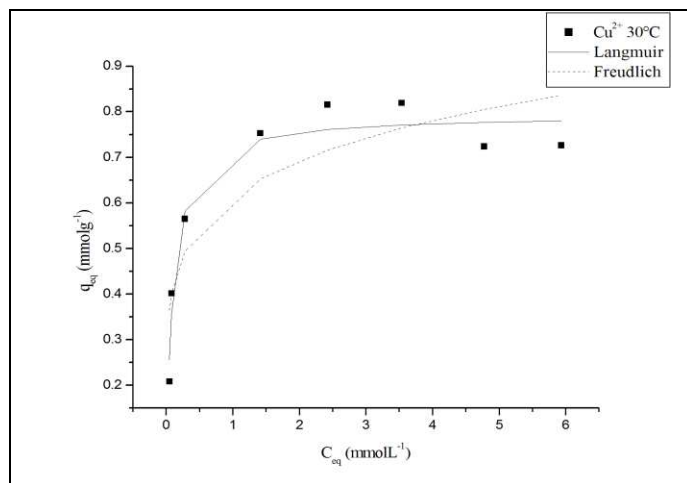


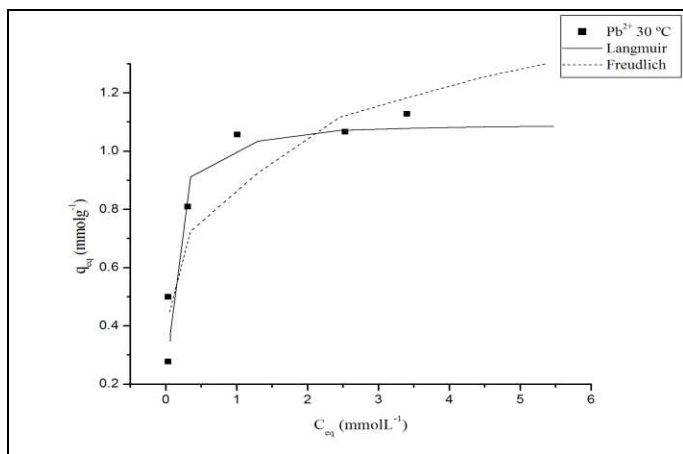
Figura 12. Modelo de *Langmuir* e de *Freudlich* ajustado à isoterma de equilíbrio à 20 °C para: (a)  $Cd^{2+}$ ; (b)  $Cu^{2+}$ ; (c)  $Pb^{2+}$ ; (d)  $Ni^{2+}$  e (e)  $Zn^{2+}$ .



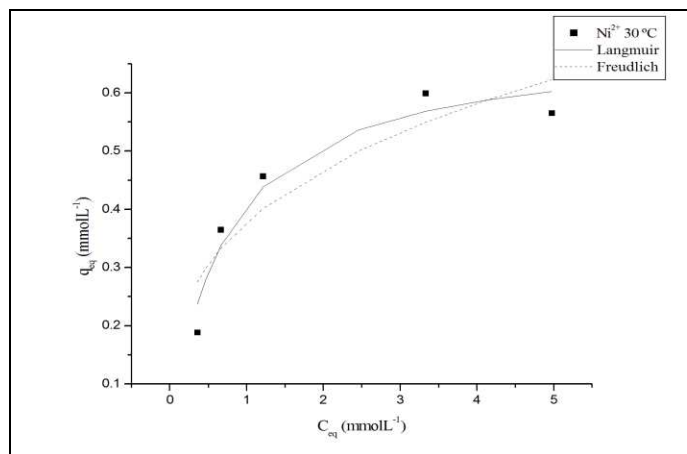
(a)



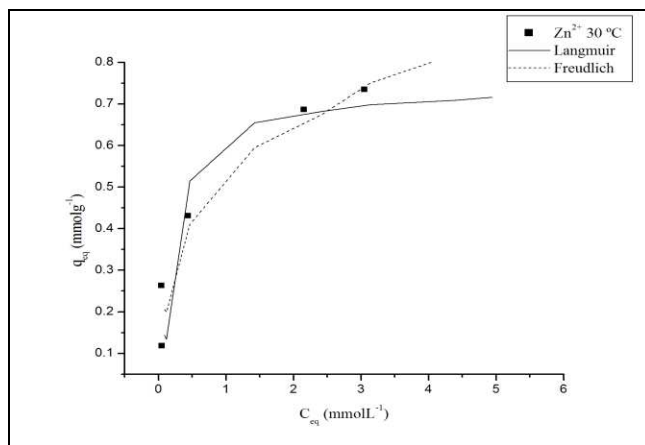
(b)



(c)

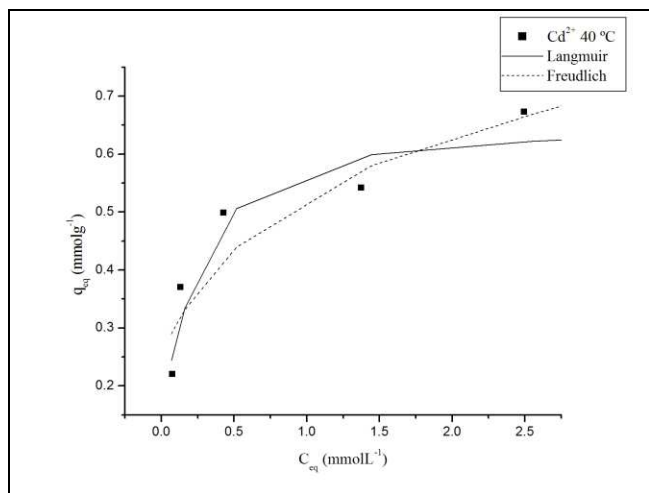


(d)

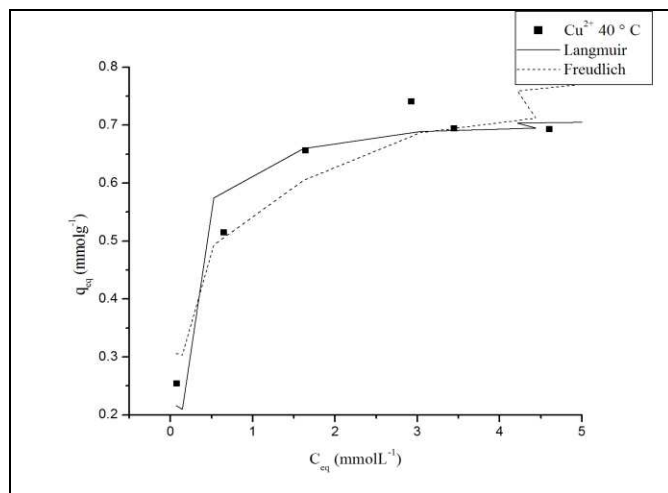


(e)

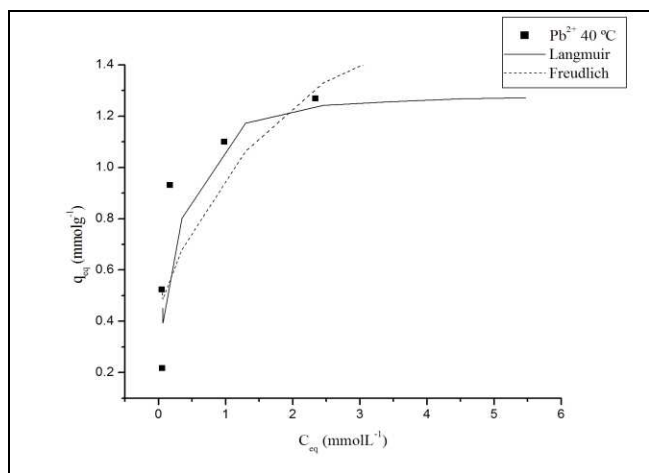
Figura 13. Modelo de *Langmuir* e de *Freudlich* ajustado à isoterma de equilíbrio à  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  para: (a)  $\text{Cd}^{2+}$ ; (b)  $\text{Cu}^{2+}$ ; (c)  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d)  $\text{Ni}^{2+}$  e (e)  $\text{Zn}^{2+}$ .



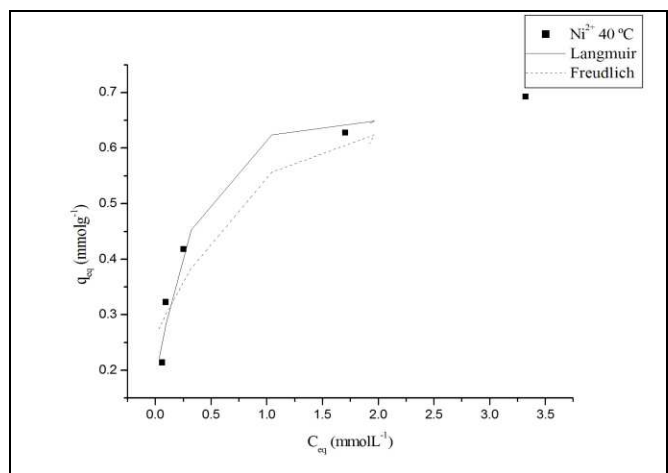
(a)



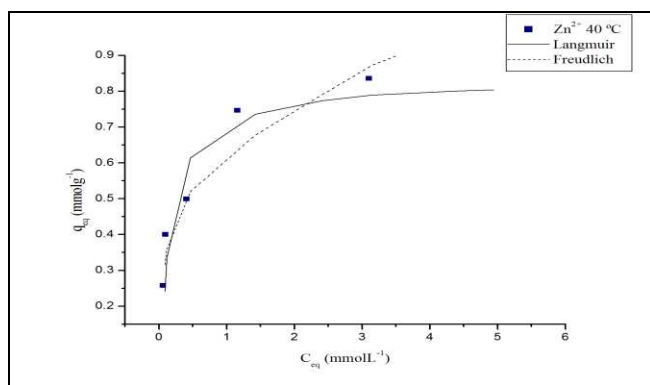
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 14. Modelo de *Langmuir* e de *Freudlich* ajustado à isoterma de equilíbrio à  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  para: (a)  $\text{Cd}^{2+}$ ; (b)  $\text{Cu}^{2+}$ ; (c)  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d)  $\text{Ni}^{2+}$  e (e)  $\text{Zn}^{2+}$ .

Tabela 9. Parâmetros dos modelos de isotermas.

Metal	T °C	<i>Langmuir</i>			<i>Freudlich</i>			Dubinin-Radushkevich		
		q <sub>m</sub> mmol g <sup>-1</sup>	b L <sup>-1</sup> mmol	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> mmol g <sup>-1</sup>	n	R <sup>2</sup>	Q <sub>m</sub> mmol g <sup>-1</sup>	E kJmol <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
Cd	20	0,43	17,5	92	0,38	6,8	94	0,61	13,6	97
	30	0,62	9,69	97	0,52	4,3	93	<b>1,1</b>	14,3	98
	40	<b>0,65</b>	8,04	93	<b>0,53</b>	4,2	90	0,83	16,03	88
Cu	20	<b>0,83</b>	9,22	96	<b>0,65</b>	5,6	86	<b>1,71</b>	13,13	96
	30	0,79	9,72	95	0,62	3,65	89	1,28	15,69	99
	40	0,73	5,65	97	0,54	4,5	91	1,23	14,08	98
Pb	20	0,86	11,6	87	0,68	5,8	79	1,15	13,8	92
	30	1,09	16,0	95	0,92	4,9	89	<b>1,67</b>	16,8	99
	40	<b>1,29</b>	9,59	87	<b>1,06</b>	3,9	78	1,5	15,5	85
Ni	20	0,37	12	94	0,32	4,5	97	0,67	14,22	98
	30	0,67	1,55	93	0,33	5,9	83	0,57	15,97	95
	40	<b>0,69</b>	7,36	97	<b>0,53</b>	4,1	96	<b>1,28</b>	14,08	97
Zn	20	0,46	6,77	97	0,33	4,9	92	0,63	15,89	99
	30	0,64	5,20	91	0,53	3,22	95	<b>1,25</b>	12,87	98
	40	<b>0,83</b>	7,10	91	<b>0,65</b>	3,9	95	1,15	15,66	92

Pela Tabela 9 verificam-se valores da capacidade máxima de bioadsorção ( $q_m$ ) para os íons cádmio, chumbo, níquel e zinco de 0,65; 1,29; 0,69 e 0,83  $\text{mmol g}^{-1}$ , respectivamente, para valores obtidos na temperatura de 40 °C. Para o metal cobre, o valor obtido foi de 0,83  $\text{mmol g}^{-1}$  na temperatura de 20 °C.

O parâmetro  $b$  da isoterma de *Langmuir* está relacionado à interação entre o íon e o bioadsorvente *L.spongia*. A Tabela 9 mostra uma maior interação entre o bioadsorvente e o íon cádmio na temperatura de 20 °C. Nessa temperatura o valor de  $b$  foi de 17,5  $\text{L mmol}^{-1}$ . Comportamento semelhante é apresentado pelo metal níquel, cujo valor de  $b$  foi de 12,0  $\text{L mmol}^{-1}$ . Verifica-se que os íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  apresentaram as maiores interações na temperatura de 30 °C (9,72 e 16,0  $\text{L mmol}^{-1}$ , respectivamente). O metal zinco apresentou um valor para o parâmetro  $b$  igual a 7,10 na temperatura de 40 °C.

Embora o aumento da temperatura contribua para o aumento de  $q_m$  para os metais Cd, Cu, Ni e Zn, isso mantém-se para a constante de afinidade,  $b$ , apenas para o zinco. Analisando os dados de equilíbrio para o cádmio, observa-se que a interação da *L. spongia* com esse metal diminui com a elevação da temperatura. Isso pode estar relacionado à inibição de alguns grupos funcionais participantes do processo bioadsorptivo, enquanto que para o zinco, pode ter ocorrido a liberação de alguns desses. A boa concordância do modelo de *Langmuir* com os dados experimentais pode indicar que a bioadsorção esteja ocorrendo em uma monocamada e apresentando uma homogeneidade na superfície do bioadsorvente. Esses resultados podem ser comparados a outros bioadsorventes encontrados na literatura, como mostra a Tabela 10.

O modelo de *Freudlich*, assim como o modelo de *Langmuir*, através da constante  $K_f$  mostra que com a elevação da temperatura ocorre o aumento da capacidade bioadsorptiva para os metais Cd, Pb, Ni e Zn, sendo que para o cobre esse comportamento é inverso. Em relação intensidade de adsorção, essa é maior na temperatura de 20 °C para os íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  e na temperatura de 30 °C para os demais metais.

Para verificar se a bioadsorção dos íons metálicos pela *L.spongia* ocorre por processos químicos ou físicos foi aplicado aos dados experimentais de equilíbrio o modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R). As constantes encontradas na Tabela 9 foram obtidas através do gráfico  $\ln(q_{eq})$  em função de  $\epsilon^2$ . A energia livre (E) calculada pelo modelo de D-R indica o tipo de

Tabela 10. Capacidade adsortiva de íons metálicos em bioadsorventes

Bioadsorvente	Íon metálico	q (mmol g <sup>-1</sup> )	Referência
<i>Lyngbya taylorri</i>	Cd, Pb, Ni, Zn	Cd: 0,37 Pb: 1,47 Ni: 0,65 Zn: 0,49	KLIMMEK <i>et al.</i> , 2001
<i>Alternanthera philoxeroide</i>	Ni, Zn	Ni: 0,17 Zn: 0,28	WANG e QIN, 2006
<i>Saccorhiza polyschides</i>	Cd	0,73	LODEIRO <i>et al.</i> , 2005
<i>Penicillium simplicissimum</i>	Cd, Pb, Zn	Cd: 0,54 Pb: 0,42 Zn: 1,19	FAN <i>et al.</i> , 2008
<i>Arthrobacter sp.</i>	Cd, Cu	Cd: 0,12 Cu: 0,73	PAGNANELLI <i>et al.</i> , 2001
<i>Eichhornia crassipes</i>	Cd, Pb, Zn	Cd: 0,21 Pb: 0,13 Zn: 0,02	MAHAMADI e NHARINGO, 2010
<i>Sargassum sp.</i>	Cu, Pb, Ni	Cu: 1,46 Pb: 1,37 Ni: 1,22	CHEN e YANG, 2005
<i>Eichhornia crassipes</i>	Zn	0,203	MIRETZKY e MUNÔZ, 2011
<i>Eleocharis acicularis</i>	Cd	0,299	MIRETZKY <i>et al.</i> , 2009
<i>Enteromorpha prolifera</i>	Pb	0,650	LI <i>et al.</i> , 2011
<i>Lemna minor L.</i>	Cd, Cu, Ni	Cd: 0,725 Cu: 1,085 Ni: 1,005	SAYGIDEGER <i>et al.</i> , 2005
<i>Limnobium Spongia</i>	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	Cd: 0,65 Cu: 0,83 Ni: 0,69 Pb: 1,29 Zn: 0,83	Este estudo

processo de adsorção (BENHAMOU *et al.*, 2005; EREN, 2008). Se esse valor for menor que  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , o processo é físico, se estiver entre 8 e  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$  o processo é químico. Pelos valores encontrados na Tabela 9, observa-se que o processo de bioadsorção de todos os íons metálicos avaliados é químico. As capacidades máximas de bioadsorção obtidas pelo modelo D-R foram maiores do que aquelas obtidas pelos modelos anteriores em todos os metais estudados, sendo esse valor de  $1,1 \text{ mmol g}^{-1}$  ( $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para o cádmio,  $1,71 \text{ mmol g}^{-1}$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para o cobre,  $1,67 \text{ mmol g}^{-1}$  ( $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para o chumbo,  $1,28 \text{ mmol g}^{-1}$  ( $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para o níquel e de  $1,25 \text{ mmol g}^{-1}$  ( $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para o zinco.

Esse fato pode estar associado a diferenças nas definições de  $q_m$  e nas hipóteses propostas pelos modelos. No modelo de *Langmuir*,  $q_m$  é a quantidade máxima de íons adsorvidos em uma monocamada, enquanto no D-R, essa constante representa a capacidade máxima adsorvida nos poros do bioadsorvente (EREN, 2008). Essa diferença também foi observada em outros estudos (MIRETKY e MUÑOZ, 2011; FAN *et al.*, 2008; JNR e SPIFF, 2005). Também deve-se considerar o fato desses modelos terem sido inicialmente propostos para adsorção de gases em superfícies sólidas e sua utilização estendida à adsorção de íons metálicos de soluções aquosas em adsorventes (SHAH *et al.*, 2009).

Analisando as quantidades bioadsorvidas,  $q_m$  (Tabela 3) observa-se que a macrófita *L.spongia* apresenta a seguinte ordem de afinidade pelos íons estudados:  $\text{Pb} > \text{Cu} = \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$ . O raio iônico possui relação com a quantidade adsorvida, como demonstrado por Tobin *et al.* (1984), quanto maior o raio, maior a capacidade adsorvida. Nesse estudo, foi demonstrado que esse fato se aplica ao chumbo que possui o maior raio iônico dos metais estudados (Tabela 11) e a maior capacidade adsorvida.

Entretanto, isso não foi observado com relação ao cádmio, que possui um raio iônico maior do que os íons  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , porém apresentou a menor capacidade bioadsorvida, indicando que essa hipótese não pode ser aplicada a bioadsorção do cádmio pela *L.spongia*. No trabalho de Chong e Volesky (1996) foi relatada a relação entre a eletronegatividade e a bioadsorção por bioadsorvente, com o acréscimo da eletronegatividade, os íons são mais facilmente adsorvidos pelo bioadsorvente. A eletronegatividade do cádmio é uma das menores, sendo possivelmente uma das razões desse comportamento.

O íon cobre possui uma excelente capacidade de bioadsorção, sendo que pelo modelo de D-R, o cobre apresenta a maior capacidade dos íons estudados. Esse comportamento pode estar relacionado ao número de coordenação desse metal. O cobre requer a adição de dois elétrons para ligar-se aos constituintes do bioadsorvente, enquanto que os demais requerem no mínimo quatro elétrons (AL-ASHEH e DUVNJAK, 1999). Isso pode ser um dos fatores responsáveis pela capacidade de bioadsorção apresentada para o cobre.

Desde que haja uma quantidade equimolar de íons, fica evidente que vários fatores desempenham um importante papel na quantidade bioadsorvida. Além disso, a natureza do bioadsorvente é de muita importância no estudo bioadsortivo. Alguns grupos funcionais podem se ligar a determinados metais e a outros não.

Tabela 11. Propriedades dos íons metálicos\*

Propriedades	Cd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
Raio iônico (Å)	0,97	0,72	1,21	0,69	0,74
Número de coordenação	4	2;4	4;5;6	4;5	4
Eletronegatividade	1,69	1,90	2,33	1,91	1,65

\* Adaptado de Al-Asheh e Duvnjak, 1999.

#### 4.7 Dessorção dos íons metálicos

A Figura 15 mostra as porcentagens desorvidas para os diferentes eluentes e íons metálicos estudados. Observa-se que o eluente CaCl<sub>2</sub> (1,0 M e pH 3) apresentou melhor eficiência na desorção de todos os íons com exceção do chumbo. Os resultados encontrados foram de 76, 52, 36, 70 e 56 % para os metais Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, respectivamente com esse eluente.

Baixas eficiências com eluentes a base de carbonatos também foram obtidas por outros autores como Aldor *et al.*, (1995). Eles verificaram que a ligação entre carbonato e o íon cádmio



não era forte o suficiente para desestabilizar o complexo bioadsorvente-metal. Esse comportamento pode ter ocorrido também com os demais metais neste estudo.

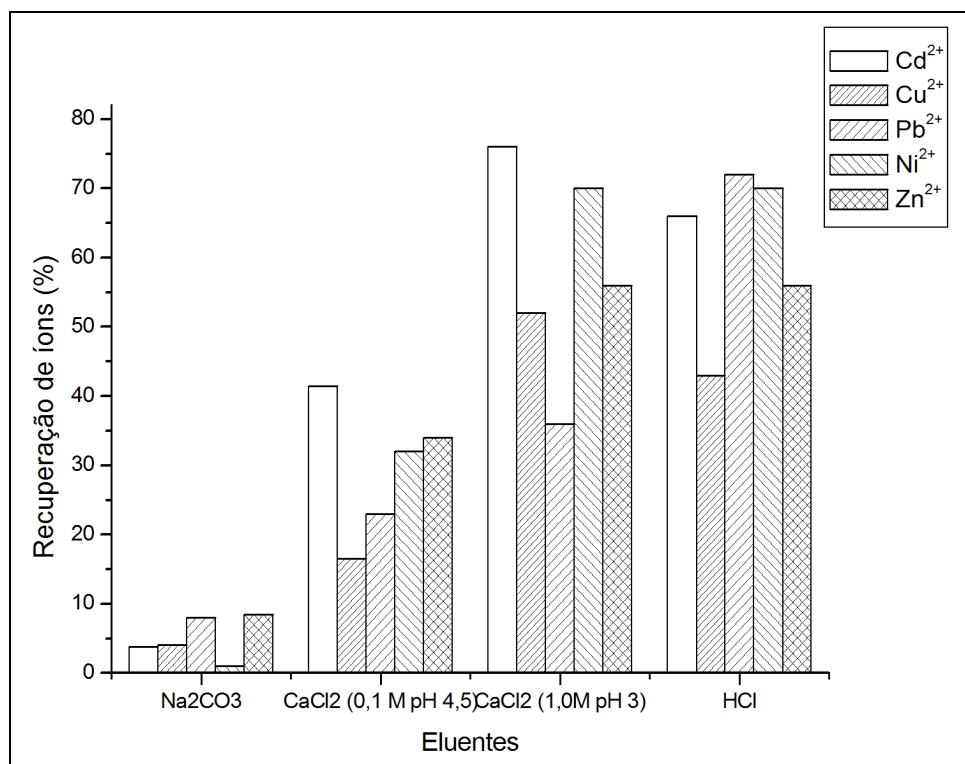


Figura 15. Dessorção para os diferentes eluentes e íons metálicos estudados.

A eficiência de eluentes ácidos foi também obtida por Deng *et al.* (2007); Chen e Yang (2005); Aldor *et al.* (1995). Porém o eluente HCl (0,1 M) danificou a estrutura do bioadsorvente nos estudos de dessorção.

A eficiência de eluentes salinos em condições semelhantes a utilizadas nesse trabalho, foi também observada por Yadav *et al.*, 2010; Davis *et al.* (2000). Isso pode ser atribuído a troca dos íons metálicos na superfície da macrófita pelos íons de cálcio presentes na solução.

#### 4.7.1 Ciclos de bioadsorção/dessorção

A Tabela 12 mostra os valores de quantidades bioadsorvidas e dessorvidas obtidos nos três ciclos de bioadsorção/dessorção, utilizando CaCl<sub>2</sub> (1,0 M e pH 3) como eluente.

Pelo estudo de ciclo, observa-se uma redução mais acentuada na capacidade bioadsortiva da macrófita no segundo ciclo de bioadsorção, sendo que os metais cobre e chumbo

apresentaram-se com as maiores reduções e o metal zinco mostra-se com a menor redução de sua capacidade de remoção.

Tabela 12. Biorremediação (mmol g<sup>-1</sup>) e eluição (mmol g<sup>-1</sup>) dos íons metálicos para três ciclos regenerativos

<b>Metal</b>		<b>1º ciclo</b>	<b>2º ciclo</b>	<b>3º ciclo</b>
<b>Cd</b>	Adsorvido	0,63	0,43	0,41
	Eluido	0,47	0,46	0,33
<b>Cu</b>	Adsorvido	0,57	0,22	0,23
	Eluido	0,39	0,45	0,27
<b>Pb</b>	Adsorvido	0,94	0,53	0,51
	Eluido	0,46	0,48	0,27
<b>Ni</b>	Adsorvido	0,59	0,45	0,41
	Eluido	0,32	0,14	0,12
<b>Zn</b>	Adsorvido	0,54	0,48	0,51
	Eluido	0,38	0,28	0,31

Esses resultados indicam que o CaCl<sub>2</sub> (1,0 M e pH 3) apresenta-se como um bom eluente para ser utilizado no processo dessortivo, estando de acordo com a definição de eluente ótimo citado por Davis *et al.* (2000) de apresentar uma boa capacidade de dessorção, não danificar a biomassa, não poluir e ser de baixo custo.

## CAPÍTULO 5

Neste capítulo são apresentadas as conclusões que foram obtidas com o desenvolvimento do trabalho. Também são apresentadas sugestões de trabalhos futuros.

### 5. Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros

#### 5.1 Conclusões

Este trabalho visou contribuir com informações relativas à macrófita *Limnobium spongia* na remoção de íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em soluções aquosas. Pode-se concluir com os resultados obtidos que:

Após o tratamento químico com diferentes reagentes, o tratamento com NaOH mostrou-se bastante eficiente no aumento da capacidade de bioadsorção da macrófita.

Pela análise qualitativa da composição elementar, observou-se a presença de íons Na, Mg, Al, Si, K, Ca e Fe na macrófita *in natura*. Após a saturação com os metais estudados, ocorreu a redução destes elementos químicos, com destaque para os elementos Na e Mg, indicando que o mecanismo de troca iônica pode estar ocorrendo. Esse mecanismo foi observado também pelos resultados do FTIR;

Concluiu-se que os grupos (C-H), (-COO) e carboxílicos participaram do processo de modificação química da macrófita *in natura*. Observou-se que os grupos aminos, amidas e ácidos carboxílicos participaram do processo de bioadsorção dos íons metálicos.

O estudo da cinética de bioadsorção mostrou um melhor ajuste aos dados experimentais do modelo de pseudossegunda ordem para os metais  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  e do modelo de primeira ordem para os demais metais. Os resultados cinéticos mostraram que a difusão intra-partícula para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  pode ser uma etapa limitante na difusão interna.

A capacidade máxima de bioadsorção pela *Limnobium spongia* foi de 0,65; 0,83; 1,29; 0,69 e 0,83  $\text{mmol g}^{-1}$  para os metais  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente. O modelo de Dubinin-Radushkevich indicou que a bioadsorção ocorre por processos químicos.

Com os resultados de dessorção, foi possível observar que os eluentes utilizados não mantiveram as propriedades bioadsorptivas da macrófita na remoção dos íons metálicos.

Esses resultados indicam que a macrófita *Limnobium spongia* é um bioadsorvente eficiente na remoção dos íons cádmio, cobre, chumbo, níquel e zinco, porém ainda é necessário investigar eluentes que possam melhorar a sua reutilização.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para continuidade do estudo visando a melhor compreensão do processo bioadsorptivo da *Limnobium spongia*, sugere-se os seguintes trabalhos:

- Otimizar o processo de bioadsorção e/ou dessorção da macrófita através de um planejamento experimental, variando simultaneamente variáveis como pH da solução, concentração dos íons, razão-sólido entre outras;
- Avaliar o comportamento da macrófita em sistemas multicomponentes;
- Estudar a bioadsorção/dessorção utilizando sistemas de colunas de leito poroso;
- Avaliar outros eluentes que possam manter a estrutura do bioadsorvente e aumentar o nº de ciclos de reutilização.

## CAPÍTULO 6

Este capítulo apresenta as referências que foram utilizadas no desenvolvimento e avaliação do trabalho.

### 6. Referências Bibliográficas

ABDALLAH, F. B.; CHEIKH R. B.; BAKLOUTI, M.; DENCHEV, Z.; CUNHA, A. M. Effect of surface treatment in cork reinforced composites. *Journal of Polymer Research*, v.17, p. 519–528, 2010

AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T.V.; KANAMADI, R.D. Biosorption of heavy metals. *Research of Journal of Chemistry and Environment*, v.7, p. 71-78, 2003

AL-ASHEH, S.; DUVNJAK, Z. Sorption of heavy metals by canola meal. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 114, p. 251–276, 1999.

ALDOR, I; FOUREST, E; VOLESKY, B. Desorption of Cadmium, from Algal Biosorbent. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 73, p. 516-522, 1995.

AUGUSTYNOWICZ, J.; GROSICKI, M.; HANUS-FAJERSKA, E.; LEKKA, M.; WALOSZEK, A.; KOLOCZEK, H. Chromium (VI) bioremediation by aquatic macrophyte *Callitriche cophocarpa* Sendtn. *Chemosphere*, v. 79, p. 1077–1083, 2010.

BAI, R. S.; ABRAHAM, E. Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption bychemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*. *Water Research*, v. 36, p. 1224–1236, 2002.

BENHAMMOU, A.; YAACOUBI , A.; NIBOU, L.; TANOUTI, L. Adsorption of metal ions onto Moroccan stevensite: kinetic and isotherm studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 282, p. 320–326, 2005.

BRADY, J.M.; TOBIN, J.M. Adsorption of metal-ions by *rhizopus-arrhizus* biomass - characterization studies. *Enzyme And Microbial Technology*, v. 16, p. 671-675, 1994.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA): Brasília– DF, 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 04 de maio de 2011.

BRASIL. Portaria nº 1339/GM, de 18 de novembro de 1999. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 19 nov. 1999. Seção 1, p. 21.

CARDWELL, A. J.; HAWKER, D. W.; GREENWAY, M. Metal accumulation in aquatic macrophytes from southeast Queensland, Australia. *Chemosphere*, v. 48, p. 653–663, 2002.

CARVALHO, S. Toxicidade do sulfato de cobre para a tilápia, *Oreochromis niloticus* e teste ecotoxicológico com *Ceriodaphnia dubia* e *Pseudokirchneriella subcapitata*. 2009. Tese (Doutorado em Aquicultura) – Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2009.

CAVALCANTE, J. Análise experimental da cinética de secagem da alga marinha *Sargassum sp.* 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2003.

CHEN, J. P. E YANG, L. Chemical Modification of *Sargassum sp.* for Prevention of Organic Leaching and Enhancement of Uptake during Metal Biosorption. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 9931-9942, 2005.

CHONG, K. H., VOLESKY, B. Metal Biosorption equilibria in a Ternary System, *Biotechnology Bioengineering*, v. 49, pp. 629-638, 1996.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B. MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, v. 37, p. 4311-4330, 2003.

DENG, L; SU,Y; SU, H; WANG, X; ZHU, X. Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 143, p.220-225, 2007.

DHIR, B.; SRIVASTAVA, S. Heavy metal removal from a multi-metal solution and wastewater by *Salvinia natans*. *Ecological Engineering*, v. 37, p. 893–896, 2011.

DUARTE, R. P. S.; PASQUAL, A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. *Energia na Agricultura*, v. 15, p. 46-58, 2000.

EREN, E. Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, v. 159, p. 235–244, 2008.

ESTEVEES, F. A. 1988. Fundamentos da Limnologia. Rio de Janeiro, Interciência/FINEP. 575 p.

FAN, T.; LIU, Y.; FENG, B.; ZENG, G.; YANG, C.; ZHOU, M.; ZHOU, H.; TAN, Z.; WANG, X. Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead(II) by *Penicillium simplicissimum*: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, p. 655–661, 2008.

FAROOQ, U.; KOZINSKI, J. A.; KHAN, M. A.; ATHAR, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 5043–5053, 2010.

GARLIPP, A. B. Variação espacial e sazonal de elementos maiores e traços no estuário do Rio Curimataú (RN), através de dados geoquímicos e de sensoriamento remoto. 2006. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

GNANASAMBANDAM, R.; PROCTOR, A. Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, v. 68, p. 327-332, 2000.

GUIBAL, E.; ROULPH, C.; CLOIREC, P. L. Uranium biosorption by a filamentous fungus *mucor miehei* pH effect on mechanisms and performace uptake. *Water. Research*, v. 26, p. 1139-1145, 1992.

GUIBAUD, G.; TIXIER, N.; BOUJU, A.; BAUDU, M. Relation between extracellular polymers\_ composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb. *Chemosphere*, v. 52, p. 1701–1710, 2003.

GUILHERME, L.R.G. Elementos-traço em solo, sedimentos e nas águas. In: *Tópicos Ci. Solo*, [s.l.], v.4, p.345-390, 2005.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 162, p. 39–58, 2011.

HASHIM, M. A.; TAN, H. N.; CHU, K. H. Immobilized marine algal biomass for multiple cycles of copper adsorption and desorption. *Separation and Purification Technology*, v. 19, p. 39–42, 2000.

HERRERO, R.; LODEIRO, P.; ROJO, R.; CIORBA, A.; RODRIGUEZ, P.; VICENTE, M. E. S. The efficiency of the red alga *Mastocarpus stellatus* for remediation of cadmium pollution. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 4138–4146, 2008.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. EQUILIBRIUM ISOTHERM STUDIES FOR THE SORPTION OF DIVALENT METAL IONS ONTO PEAT: COPPER, NICKEL AND LEAD SINGLE COMPONENT SYSTEMS. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 141, p. 1–33, 2002.

IFAS. Disponível em: < <http://plants.ifas.ufl.edu> > Acesso: 20 janeiro de 2011.

IRGANG, B. E.; PEDRALLI, G.; WAECHETER, J. L. Macrófitos aquáticos da estação ecológica do Taim, Rio Grande do Sul, Brasil. *Roessléria*, v. 6, p. 395-404, 1984

JNR, M. H.; SPIFF, A. Equilibrium Sorption Study of  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Ag^{+}$  in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin (*Telfairia Occidentalis* HOOK f) Waste Biomass. *Acta Chimica Slovenica*, v. 52, p. 174–181, 2005.

KIERSCH, B.; MÜHLECH, R.; GUNKEL, G. Las macrófitas de algunos lagos alto-andinos del Ecuador y su bajo potencial como bioindicadores de eutrofización. *Revista de Biología Tropical*, v. 52 (4), p. 829-837, 2004.

KLEINÜBING, S. J. Bioadsorção competitiva dos íons níquel e cobre em alginato e alga marinha *Sargassum filipendula*. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

KLIMMEK, S.; STAN, H. J.; WILKE, A.; BUNKE, G.; BUCHHOLZ, R. Comparative Analysis of the Biosorption of Cadmium, Lead, Nickel, and Zinc by Algae. *Environmental Science & Technology*, v. 35, p. 4283-4288, 2001.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. *TIBTECH*, v.16, p. 291-300, 1998.



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

LE TROEDEC, M.; SEDAN, D.; PEYRATOUT, C.; BONNET, J. P.; SMITH, A.; GUINEBRETIERE, R.; GLOAGUEN, V.; KRAUSZ, P. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres. *Composites: Part A*, v. 39, p. 514–522, 2008.

LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa. 4º Ed (trad). São Paulo: Edgard Blücher, 1997.

LEE, K.O.; RAMLI, N.; SAID, M.; AHMAD, M.; YASIR, S. M.; ARIFF, A. Copper (II) and Nickel (II) Sorption onto Seaweed (*Kappaphycus alvarezii*) Waste Biomass: Equilibrium and Mechanism Studies. *Middle-East Journal of Scientific Research*, v. 9 (1), p. 84-89, 2011.

LI, Y. -H.; DU, Q.; PENG, X.; WANG, D.; WANG, Z.; XIA, Y.; WEI, B. Physico-chemical characteristics and lead biosorption properties of *Enteromorpha prolifera*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 85, p. 316–322, 2011.

LIMA, L. K. S. Estudo da sorção de íons de cr(iii) utilizando a macrófita aquática *Lemna minor*. 2011. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

LIMONS, R. da SILVA, Avaliação do potencial de utilização da macrófita aquática seca *Salvinia SP.* no tratamento de efluentes de feculiaria. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

LODEIRO, P., HERRERO, R., SASTRE DE VICENTE, M.E. Batch desorption studies and multiple sorption-regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. *Journal of Hazardous materials*, v. 127, p. 1649-1655, 2006.

LUCHESE, C. Efeito do cádmio sobre a enzima  $\delta$ -aminolevulinato desidratase de pulmão de ratos *in vitro*: interação com agentes quelantes e antioxidantes. Santa Maria, RS: Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, 2007. Dissertação (Mestrado).

LUO, J.-M.; XIAO, X.; LUO, S.-L. Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by industrial fungus *Rhizopus cohnii*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 20, p. 1104-1111, 2010.

MADSEN, J. D.; OWENS, C.S.; GETSINGER, K.D. Evaluation of four herbicides for management of American Frogbit (*Limnobium Spongia*). *Journal Aquatic Plant Management*, v. 36, p. 148-150, 1998.

MAFRA, D.; COZZOLINO, S.M.F. Importância do zinco na nutrição humana. *Revista de Nutrição*, v.17, p.79-87, 2004.

MAHAMADI, C.; NHARINGO, T. Competitive adsorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions onto *Eichhornia crassipes* in binary and ternary systems. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 859–864, 2010.

MARCONDES, D.A.S.; VELINI, E.D.; MARTINS, D.; TANAKA, R.H.; CARVALHO, F.T.; CAVENAGHI, A.L.; BRONHARA, A.A. Eficiência de Fluridone no Controle de Plantas Aquáticas Submersas no Reservatório de Jupia. *Planta Daninha*, Visçosa-MG, v.21, p. 69-77, 2003.

MARTINS, A.T. DIQUAT no manejo de aguapé *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms. E seu impacto sobre fatores limnológicos. Botucatu: Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, 2009. Tese (Doutorado)

MARTINS, B. L.; CRUZ, C. C. V.; LUNA, A. S.; HENRIQUES, C. A. Sorption and desorption of  $Pb^{2+}$  ions by dead *Sargassum* sp. biomass. *Biochemical Engineering Journal*, v. 27, p.310–314, 2006.

MELZER, A. Aquatic macrophytes as tools for lake management. *Hydrobiologia*, v. 0, p.181-190, 1999.

MIRETZKY, P.; MUÑOZ, C. Enhanced metal removal from aqueous solution by Fenton activated macrophyte biomass. *Desalination*, v. 271, p. 20–28, 2011.

MIRETZKY, P.; SARALEGUI, A.; CIRELLI, A. F. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. *Chemosphere*, v. 62, p. 247–254, 2006.

MIRETZKY, P.; SARALEGUI, A.; CIRELLI, A.F. Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires, Argentina). *Chemosphere*, v. 57, p. 997-1005, 2004.

MÓDENES, A. N.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; QUIÑONES, F. R. E.; SUZAKI, P. Y. R.; ALFLEN, V. L.; KLEN, M. R. S. F. Potencial de bioissorção do zinco pela macrófita *egeria densa*. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.14, n.4, p. 465-470, out/dez 2009.

MONTEIRO, R. A. Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.

MUSKETT, C.J.; ROBERTS, L.H.; PAGE, B.J. Cadmium and lead pollution from secondary metal refinery operations. *Science of the Total Environment*, v.11, p. 73–87, 1979.

NASCIMENTO, L. A. Diagnóstico da possível influência da atividade petrolífera em sedimentos de fundo da Bacia Piranhas-Açu, região baixo Açu/RN. Natal, RN: Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008. Dissertação (Mestrado).

OLGUÍN, E. J.; SÁNCHEZ-GALVÁN, G.; PÉREZ-PÉREZ, T.; PÉREZ-OROZCO, A. Surface adsorption, intracellular accumulation and compartmentalization of Pb(II) in batch-operated lagoons with *Salvinia minima* as affected by environmental conditions, EDTA and nutrients. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 32, p. 577-586, 2005

OLIVEIRA, M. R. de. Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do rio São Francisco e tributários, a jusante da represa da CEMIG, no município de Três Marias, Minas Gerais. 2007. Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

PAGNANELLI, F.; TRIFONI, M.; BEOLCHINI, F.; ESPOSITO, A.; TORO, L.; VEGLIO, F. Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems. *Process Biochemistry*, v. 37, p. 115–124, 2001.

PANDA, G.C.; DAS, S.K.; GUHA, A.K. Biosorption of cadmium and nickel by functionalized husk of *Lathyrus sativu*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 62, p.173–179, 2008.

PUIGDOMENECH, I., *Chemical Equilibrium Diagrams*. Stockholm, Sweden: Inorganic Chemistry Royal Institute of Technology (KTH), 2004.

RINCÓN, J.; GONZÁLEZ, F.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, ML.; MUNÓZ, ML. Biosorption of heavy metals by chemically activated alga *Fucus vesiculosus*, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 80, p. 1403-1407, 2005.

SÁNCHEZ-BOTERO, J. I.; de FARIAS, M. L.; PIEDADE, M. T.; GARCEZ, D. S.; Ictiofauna associada às macrófitas aquáticas *Eichhornia azurea* (SW.) Kunth. e *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms. no lago Camaleão, Amazônia Central, Brasil. *Acta Scientiarum. Biological Sciences*, v. 25, n° 2, p. 369-375, 2003.

SAYGIDEGER, S.; GULNAZ, O.; ISTIFLI, E. S.; YUCEL, N. Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by *Lemna minor* L.: Effect of physicochemical environment. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 126, p. 96–104, 2005.

SELATNIA, A.; MADANI, A.; BAKHTI, M. Z.; KERTOUS, L.; MANSOURI, Y.; YOUS, Y. Biosorption of  $Ni^{2+}$  from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. *Miner Engineering*, v. 17, p. 903–911, 2004.

SEOLATTO, A. S. Dessorcao de metais da alga marinha *Sargassum*. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Quimica) Universidade Estadual de Maringa, 2009.

SHA, L.; XUE-YI, G.; NING-CHUAN, F.; QING-HUA, T. Effective removal of heavy metals from aqueous solutions by orange peel xanthate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 20, p. 187-191, 2010.

SHAH, B. A.; SHAH, A. V.; SINGH, R. R. Sorption isotherms and kinetics of chromium uptake from wastewater using natural sorbent material. *Internacional Journal of Environmental Science and Technology*, v. 6 (1), p. 77-90, Winter 2009.

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

SILVA, C. S. Introdução ao níquel. In: *Balanço mineral brasileiro*. 2001

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Spectrometric identification of organic compounds. 6<sup>th</sup> ed. 1916.

SIVACI, E. R.; SIVACI, A.; SÖKMEN, M. Biosorption of cadmium by *Myriophyllum spicatum* L. and *Myriophyllum triphyllum* orchard. *Chemosphere*, v. 56, p. 1043–1048, 2004.

TARDIVO, R. C.; BACH, A.; MORO, R. S. Macrófitas aquáticas da Represa de Alagados, vegetação aquática. In: De MELO, M. S.; MORO, R. S.; GUIMARÃES, G.B. (Org.). Patrimônio Natural dos Campos Gerais do Paraná. 1 ed. Ponta Grossa: Editora UEPG, 2007, v. 1, p. 105-108

TOBIN, J. M.; COOPER, D. G.; NEUFELD, R. J. Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 47(4), p. 821-824, 1984.

VALLITUTTO, R. S.; SELLA, S. M.; SILVA-FILHO, E. V.; PEREIRA, R.G.; MICKLEY, N. Accumulation of metals in macrophytes from water reservoirs of a power supply plant, Rio de Janeiro State, Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution*, v.178, p. 89-102, 2006.

VEIT, M. T. Biossorcao de Cromo e Niquel por Biomassa da Alga. Marinha *Sargassum* sp. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringa, 2006,

VIEIRA, M. F. P. Determinação de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn e Zn em Tainha (*Mugil brasiliensis*) nos estuários Potiguares. 2007. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

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

WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, v. 27, p. 195–226, 2009.

WANG, X. –S.; QIN, Y. Removal of Ni(II), Zn(II) and Cr(VI) from aqueous solution by *Alternanthera philoxeroides* biomass. *Journal of Hazardous Materials B*, v.138, p. 582–588, 2006.

YADAV, A. K.; KUMAR, N.; SREEKRISHNAN, T.R.; SATYA, S.; BISHNOI, N. R. Removal of chromium and nickel from aqueous solution in constructed wetland: Mass balance, adsorption–desorption and FTIR study. *Chemical Engineering Journal*, v. 160, p. 122–128, 2010.

YOONAIWONG, W.; KAEWSARN, P.; REANPRAYOON, P. Biosorption of lead and cadmium ions by non-living aquatic macrophyte, *Utricularia aurea*. *Sustainable Environment Research*, v. 21, p. 369-374, 2011.

YUN, Y-S. Characterization of Functional Groups of Protonated *Sargassum polycystum* Biomass Capable of Binding Protons and Metal Ions. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 14(1), p. 29–34, 2004.