



ARIELLE MUNIZ DE BARROS

**“BIOADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ÍONS Cd^{2+} , Cu^{2+} ,
 Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} PELA MACRÓFITA AQUÁTICA
AZOLLA PINNATA”**

Campinas

2012



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

ARIELLE MUNIZ DE BARROS

**“BIOADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ÍONS Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e
 Zn^{2+} PELA MACRÓFITA AQUÁTICA *AZOLLA PINNATA*”**

Orientador(a): Profa. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva

Co-Orientador: Dra. Sirlei Jaiana Kleinübing

**Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química na área de concentração de Engenharia de Processos.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELA ALUNA ARIELLE MUNIZ DE BARROS
E ORIENTADA PELA PROF^a. DR^a. MEURIS GURGEL CARLOS DA SILVA**


Profa. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva

CAMPINAS

2012

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

B278b Barros, Arielle Muniz de
Bioadsorção e dessorção dos íons Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺,
Pb²⁺ e Zn²⁺ pela macrófita aquática *Azolla pinnata* /
Arielle Muniz de Barros. --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. I. Silva, Meuris
Gurgel Carlos da, 1955-. II. Kleinübing, Sirlei Jaiana.
III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Biosorption and Desorption of Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺ by
the aquatic macrophyte *Azolla pinnata*

Palavras-chave em Inglês: Adsorption, Heavy metals

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestra em Engenharia Química

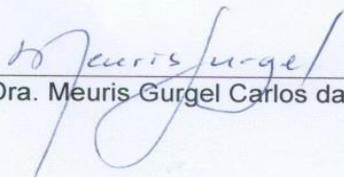
Banca examinadora: Marcelino Luiz Gimenes, Edson Antônio da Silva

Data da defesa: 21-11-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Folha de aprovação

Dissertação de Mestrado defendida por **Arielle Muniz de Barros** e aprovada em
21 de novembro de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva- Orientador



Prof. Dr. Edson Antônio da Silva



Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes

Dedico este trabalho à minha linda mãe, ao meu tio, ao meu padrasto e ao meu avô, minha família, razão de tudo o que sou. E ao Flávio, com amor.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Aline, meu símbolo de força e luta.

Ao meu tio Giovani, que sempre acreditou em mim e me motivou a ir mais longe.

Ao meu padrasto Wanderley, que está ao meu lado em todos os momentos.

Ao meu avô Erivaldo, pelo amor e dedicação.

À minha orientadora Prof^a Meuris Gurgel Carlos da Silva, pela orientação em mais este trabalho e por todas as oportunidades que me foram dadas.

À minha co-orientadora Sirlei Jaiana Kleinübing, pela ajuda constante, pela amizade e pelo grande aprendizado.

Aos professores Marcelino e Edson que fizeram parte da banca de avaliação, pelas sugestões, críticas construtivas e elogios, que me fizeram terminar esta etapa da minha vida com a sensação de dever cumprido.

Às minhas grandes amigas Danielle e Maria Paula, pessoas em quem me inspiro e que estão sempre comigo, apesar da distância física.

Aos meus amigos Danilo, Fernanda, Luciana e Janaína por todo o carinho.

Ao Flávio, pelo amor, paciência e apoio todos os dias.

A todos do Laboratório de Engenharia Ambiental e do Laboratório de Engenharia de Processos Ambientais.

Aos funcionários da FEQ e a todos os que de alguma forma colaboraram para a realização deste sonho.

À CAPES e à FAPESP pelo suporte financeiro.

RESUMO:

Pesquisas no campo da tecnologia têm buscado avaliar técnicas e/ou processos econômicos e eficientes para o tratamento de efluentes que contenham metal pesado. Atualmente a bioadsorção vem se apresentando como uma boa alternativa às tecnologias existentes. Este trabalho teve como objetivo a investigação da macrófita *Azolla pinnata* como bioadsorvente de cinco íons metálicos: Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} em soluções sintéticas. A caracterização do biomaterial foi realizada utilizando-se técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para análise da superfície do material; análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), que mostrou que qualitativamente a diminuição de íons de competição (Ca, Na e K) após o processo de adsorção, evidenciando que a troca iônica pode ser um dos mecanismos do processo; e análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), em que se pôde constatar que alguns grupos funcionais como carboxilas e grupos sulfonados são fundamentais no processo. A cinética de adsorção foi ajustada pelos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, sendo que o melhor ajuste variou de acordo com o íon estudado. O modelo de difusão intrapartícula mostrou que muitos mecanismos podem ser limitantes na taxa com a qual ocorre o processo. Os dados de equilíbrio foi ajustado pelos modelos de isoterma de Langmuir e de Freundlich em duas temperaturas, 25 e 45 °C. O processo foi favorecido pelo acréscimo de temperatura para todos os íons. O modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais de todos os íons e o valor de capacidade máxima de adsorção (q_{max}) a 25 °C foi de 0,359; 0,448; 0,254; 0,472 e 0,357 mmol/g para Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. Os eluentes HCl, EDTA e CaCl_2 foram testados no processo de dessorção em batelada e o cloreto de cálcio se mostrou eficiente além de não causar danos ao material nem diminuir a capacidade de adsorção da macrófita. Ensaio dinâmicos em coluna de leito fixo foram realizados para os íons Cu^{2+} e Pb^{2+} com soluções mono e bicomponentes. Nos ensaios em sistema binários, pode-se constatar uma grande preferência pela adsorção de íons chumbo e, portanto, uma grande queda na adsorção de cobre. Foram testados ciclos de adsorção/dessorção em coluna utilizando o CaCl_2 como eluente e, em três ciclos, a macrófita manteve suas propriedades adsorptivas. Com estes resultados, pode-se constatar que a realização deste trabalho contribuiu para a avaliação

deste material como bioadsorvente alternativo e que, especificamente, macrófita *A. pinnata* mostrou-se atrativa para utilização nos processos de tratamento e/ou estabilização de metais pesados presentes em baixas concentrações em efluentes industriais.

ABSTRACT:

Research in the technology field has been looking for evaluating efficient and economic techniques and/or process for effluents that contains heavy metal. The biosorption process has been seemed as a good alternative to the existing technology. This work had the aim to investigate the use of *Azolla pinnata* macrophyte as biosorbent of five metallic ions: Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} in synthetic solutions. The biomaterial characterization was carried out by techniques as scanning electron microscopy (SEM) for the analyze of material superficies; the energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), which showed, qualitatively, a decreasing in the competitions ions (Ca, Na e K) after the sorption process, indicating that the ion exchange can be one o the process mechanism; and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), in which it was possible implied functional groups as carboxyl and sulfonate play a important role in the adsorption. The kinetics was adjusted by primer and second order models and the model which fit better depends on each ion. The intra-particle diffusion model showed that several mechanisms may be limiting to the process rate. The equilibrium data were adjusted by Langmuir and Freundlich models in two temperatures: 25 and 45 °C. The process was favored by the increasing in the temperature for all five ions. The Langmuir model fit better the experimental data and the maximum adsorption capacity (q_{max}) were 0,359; 0,448; 0,254; 0,472 and 0,357 mmol/g for Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} , respectively. The HCl, EDTA and CaCl_2 eluents were tested in the desorption process and the calcium chloride was efficient and did not cause any damage in the biomaterial or decreasing the biosorption capacity. Dynamics runs were carried out in fixed-bed in mono and bi-components solutions. In the binary were found a great preference for lead instead of copper and as a result, a significant decrease in the removal of copper. Adsorption/desorption cycles were tested in fixed-bed system using CaCl_2 as eluent. After three cycles no damage, weight lost

or significant decrease in the biosorption capacity was noticed. These results indicating that the *A.pinnata* macrophyte is an attractive potential new biosorbent to be used in heavy metal removal especially in low concentrations effluents.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. Relevância do trabalho	1
1.2. Objetivos e etapas	3
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1. Metais Pesados	5
<i>Cádmio (Cd).....</i>	<i>6</i>
<i>Chumbo (Pb).....</i>	<i>6</i>
<i>Zinco (Zn).....</i>	<i>7</i>
<i>Cobre (Cu).....</i>	<i>7</i>
<i>Níquel (Ni).....</i>	<i>8</i>
2.2. Efluentes industriais	8
2.3. Adsorção	10
2.4. Processo de Bioadsorção.....	11
2.5. Macrófita	17
2.6. Dessorção	20
2.7. Modelos de cinéticos	23
<i>Modelo de pseudo-primeira ordem.....</i>	<i>23</i>
<i>Modelo de pseudossegunda ordem.....</i>	<i>24</i>
<i>Modelo de Difusão intrapartícula</i>	<i>24</i>
2.8. Modelos de equilíbrio	25
<i>Isoterma de Langmuir.....</i>	<i>25</i>
<i>Isoterma de Freundlich.....</i>	<i>26</i>
2.9. Adsorção e Dessorção em Sistemas Dinâmicos	27

3. METODOLOGIA	31
3.1. Preparação do bioadsorvente e soluções metálicas.....	31
3.2. Caracterização do complexo biomaterial-metal pesado e análise de pH.....	31
<i>Análise Morfológica.....</i>	<i>31</i>
<i>Identificação de Grupos Funcionais.....</i>	<i>32</i>
<i>Análise de pH ótimo.....</i>	<i>32</i>
<i>Bloqueio de grupos Funcionais</i>	<i>33</i>
<i>Pré-Tratamento com Ácido e Base</i>	<i>33</i>
3.3. Ensaios de Cinética de Bioadsorção em Batelada.....	34
3.4. Ensaios de Equilíbrio e Capacidade de Bioadsorção em Batelada.....	35
3.5. Dessorção de metais em batelada	36
3.6. Ensaios de bioadsorção em Sistemas Dinâmicos.....	37
3.7. Avaliação do ciclo bioadsorção/dessorção	40
4. RESULTADOS	42
4.1. Caracterização: Morfologia de superfície, composição química e grupos funcionais e estudo de especiação.....	42
4.1.1 <i>Morfologia e Composição Química.....</i>	<i>42</i>
4.1.2 <i>Grupos Funcionais.....</i>	<i>45</i>
4.1.3 <i>Especiação dos metais</i>	<i>49</i>
4.1.4 <i>Bloqueio de Grupos Funcionais.....</i>	<i>51</i>
4.2. Efeito do Tratamento no Bioadsorvente	53
4.3. Comparação do material in natura e pré-tratado	55
4.4. Cinética de Bioadsorção	57
4.5. Ensaios de Equilíbrio.....	61
4.6. Dessorção em batelada	67

4.7. Adsorção em sistema dinâmico	71
4.8. Ciclos de Adsorção/Dessorção	77
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
5.1. Conclusões	82
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	83
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	85
7. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1– Diferentes classes de macrófitas.	18
Figura 2.2 - Macrófita aquática <i>Azolla pinnata</i> (a) coloração conforme adaptação; (b) esquema da folha e raiz.	20
Figura 2.3 - Isotermas de adsorção.....	26
Figura 2.4 - Isotermas obtidas pelo modelo de Freundlich..	27
Figura 2.5 – Curva de adsorção	29
Figura 2.6 - Comportamento (a) ideal e (b) real da concentração de metal na saída de coluna de leito fixo.	30
Figura 3.1 - Representação de tipos de vibrações de ligações químicas.	32
Figura 3.2 - Reação de esterificação de ácidos carboxílicos em meio ácido.....	33
Figura 3.3 – Sistema de ensaios dinâmicos em que se pode ver: (1) solução metálica de alimentação; (2) bomba peristáltica; (3) coluna empacotada; (4) coletor de amostras; (5) solução de saída da coluna que não foi coletada e; (6) detalhe da coluna.....	38
Figura 4.1 – MEV (a) para a macrófita <i>A. pinnata in natura</i> e para amostras saturadas dos íons (c) Cd^{2+} , (e) Cu^{2+} , (g) Ni^{2+} , (i) Pb^{2+} e (k) Zn^{2+} ; EDX para amostra (b) <i>in natura</i> e para amostras saturadas de íons (d) Cd^{2+} , (f) Cu^{2+} , (h) Ni^{2+} , (j) Pb^{2+} e (l) Zn^{2+}	44
Figura 4.2 – Espectro da macrófita <i>A. pinnata in natura</i> e pré-tratada com NaOH.....	46
Figura 4.3 – Comparação do espectro de infravermelho para a macrófita <i>A. pinnata</i> pré-tratadas e saturadas dos íons (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} , (c) Ni^{2+} , (d) Pb^{2+} e (e) Zn^{2+}	48
Figura 4.4 – Diagrama para os íons (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} , (c) Ni^{2+} , (d) Pb^{2+} e (e) Zn^{2+}	50
Figura 4.5 – Comparação da eficiência de adsorção da macrófita <i>A. pinnata in natura</i> e macrófita tratada com ácido e com base para íons Cu^{2+}	55
Figura 4.6 - Comparação da capacidade de adsorção da macrófita <i>A. pinnata in natura</i> e alga tratada para os íons (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} , (c) Ni^{2+} , (d) Pb^{2+} e (e) Zn^{2+}	56

Figura 4.7- Ajuste dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para os íons de (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} , (c) Ni^{2+} , (d) Pb^{2+} e (e) Zn^{2+} adsorvidos na macrófita <i>A. pinnata</i>	58
Figura 4.8 – Difusão intra partícula para a adsorção de (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} , (c) Ni^{2+} , (d) Pb^{2+} e (e) Zn^{2+} em <i>A. pinnata</i>	60
Figura 4.9– Ajuste de isothermas de adsorção segundo o modelo de Langmuir para os íons (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} , (c) Ni^{2+} , (d) Pb^{2+} e (e) Zn^{2+} no processo de adsorção em <i>A. pinnata</i> ...	62
Figura 4.10 - Cinética de dessorção em <i>A. pinnata</i> utilizando HCl para o íon Cu^{2+}	67
Figura 4.11 – Cinética de dessorção em macrófita <i>A. pinnata</i> utilizando os eluentes CaCl_2 e EDTA para íons (a) Cu^{2+} e (b) Pb^{2+}	69
Figura 4.12 – Curvas de ruptura para os ensaios monocomponentes do Cu^{2+} e Pb^{2+} em macrófita <i>A. pinnata</i> com $C_0=1\text{mM}$	72
Figura 4.13 – Curva de ruptura para a adsorção em macrófita <i>A. pinnata</i> de Cu^{2+} e Pb^{2+} em sistema bicomponente ($C_0=0,5\text{ mM}$, 1:1) e em sistemas monocomponente ($C_0 =1\text{ mM}$). .	74
Figura 4.14 – Esquema da competição entre os íons Cu^{2+} e Pb^{2+} no processo de adsorção em coluna de leito fixo (adaptado de KLEINÜBING et al., 2012).	75
Figura 4.15 – Adsorção de Cu^{2+} e Pb^{2+} em macrófita <i>A. pinnata</i> em três ciclos após dessorção com CaCl_2	78
Figura 4.16 – Dessorção de Cu^{2+} e Pb^{2+} utilizando com CaCl_2 como eluente em 3 ciclos..	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Padrões para descarte de efluentes industriais.....	9
Tabela 2.2 - Estudos de macrófitas como bioadsorventes de metais.....	19
Tabela 3.1 – Planejamento dos ensaios em coluna de leito fixo	38
Tabela 4.1 – Elementos presentes na macrófita <i>A. pinnata</i>	45
Tabela 4.2 – Bandas e deslocamentos no espectro de infravermelho e grupos funcionais atribuídos às faixas de comprimento.	48
Tabela 4.3 – Resultado da adsorção de íons cobre após bloqueio de grupos funcionais. ...	52
Tabela 4.4 – Valores de capacidade de adsorção de Cu pela biomassa <i>A. pinnata in natura</i> e pré-tratada.....	54
Tabela 4.5 – Comparação entre a capacidade de adsorção da <i>A. pinnata</i> antes e após o tratamento básico.....	57
Tabela 4.6 – Parâmetros dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem e valor de capacidade de adsorção obtido experimentalmente.....	59
Tabela 4.7 – Parâmetros obtidos pelo modelo de difusão intrapartícula.....	61
Tabela 4.8 – Parâmetros do modelo de Langmuir ajustados aos dados experimentais na adsorção em <i>A. pinnata</i>	63
Tabela 4.9 – Capacidade de adsorção de íons para alguns bioadsorventes.....	64
Tabela 4.10 – Propriedades dos íons metálicos deste estudo.	65
Tabela 4.11 – Parâmetros do modelo de Freundlich nas temperaturas de 25 e 45 °C.....	67
Tabela 4.12 – Eficiências do ciclo adsorção-dessorção-adsorção e perda de massa durante o processo de dessorção.....	70
Tabela 4.13 – Parâmetros dos ensaios dinâmicos de adsorção monocomponentes em macrófita <i>A. pinnata</i>	72

Tabela 4.14 – Parâmetros o sistema bicomponente de Cu^{2+} e Pb^{2+} no processo de adsorção em macrófita <i>A. pinnata</i>	76
Tabela 4.15 – Comparação entre valores de capacidade de adsorção obtidos nos sistemas em batelada e dinâmico em macrófita <i>A. pinnata</i>	77
Tabela 4.16 – Parâmetros de cada ciclo de adsorção em macrófita <i>A. pinnata</i> de Cu^{2+} e Pb^{2+} (1:1) em sistema binário.	79
Tabela 4.17 – Eficiência de dessorção nos ciclos de reutilização da macrófita <i>A. pinnata</i> . ..	80

NOMENCLATURA

q_e – capacidade de adsorção no equilíbrio [mmol/g]

q_t – capacidade de adsorção no tempo t [mmol/g]

k_1 – constante da taxa de adsorção do modelo de pseudoprimeira ordem [1/min]

k_2 – constante da taxa de adsorção do modelo de pseudossegunda ordem [g/(mmol.min)]

k_3 – constante da taxa de difusão intrapartícula [mmol/(g.min^{-0,5})]

q_{\max} – capacidade de adsorção máxima [mmol/g]

C_e – concentração de metal em solução no equilíbrio [mmol/L]

C_i – concentração inicial de metal em solução [mmol/L]

K – constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção [L/mmol]

R_L – constante adimensional

K_F – constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção

n – constante de Freundlich relacionada à intensidade de adsorção

V – volume de solução [L]

m – massa de macrófita [g]

q_{el} – quantidade de metal eluído [mmol/g]

q_t – capacidade de adsorção total em leito fixo [mmol/g]

q_u – capacidade de adsorção útil em leito fixo [mmol/g]

Q – vazão de alimentação [mL/min]

t – tempo [min]

t_t – tempo total do processo dinâmico [min]

t_u – tempo útil do processo dinâmico [min]

H_t – altura total do leito [cm]

H_u – altura útil do leito [cm]

ZTM – zona de transferência de massa [cm]

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Relevância do trabalho

A crescente preocupação da sociedade atual em relação ao meio ambiente tem despertado a atenção para o grave problema que é o impacto do descarte inadequado de efluentes contendo metais pesados e a acumulação destes no meio. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente podem ser descartados após o devido tratamento e desde que obedecem as exigências da Legislação Federal do Brasil (CONAMA, 2011) sendo estes de responsabilidade do seu gerador. As leis ambientais cada vez mais severas estimulam o estudo e aprimoramento de processos de tratamento mais eficientes e de menor custo.

Embora a maioria desses metais seja encontrada de forma natural no meio, a ação antropogênica é a principal causa do aumento de sua concentração e criticidade tóxica, sendo as indústrias as maiores responsáveis pelo descarte de metais pesados no ambiente (GUILHERME et al. 2005). Apesar de alguns desses metais serem essenciais para os seres vivos como o zinco, o níquel e o cobre, a quantidade necessária de ingestão diária é da ordem de alguns miligramas (SEOLATTO, 2008; DUARTE et al., 2000). Assim, a exposição constante a esses metais podem ser críticas, ocasionando diversas doenças e, em casos extremos, levando à morte.

Tratamentos convencionais utilizados por indústrias nas estações de tratamentos de efluentes (ETE) como os tratamentos primários e os secundários não são capazes ou não são viáveis para tratar efluentes que contenham metais pesados e estes podem ser tóxicos para toda forma de vida, mesmo em pequenas concentrações. A precipitação química, a evaporação, a troca iônica, as tecnologias com membranas e os processos de adsorção são as técnicas mais utilizadas atualmente para o tratamento desse tipo de efluente. A primeira é a mais aplicada, porém gera uma grande quantidade de lodo, que é caracterizado como resíduo perigoso, e necessita ser descartado em aterros. Além disso, esta não é uma técnica eficiente em condições de concentrações muito baixas de metais pesados, mas que ainda estejam acima dos limites legais exigidos. A evaporação tem uma demanda energética

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

extremamente alta; as resinas não são adequadamente eficientes; e os processos de membrana ainda têm um custo muito elevado (RAI, 2007).

Neste cenário, é crescente o interesse por pesquisas nessa área com o objetivo de estudar novas tecnologias e processos de tratamento, principalmente para situações nas quais os tratamentos convencionais não sejam viáveis tecnicamente ou economicamente. Dentre estes processos, a adsorção vem ganhando destaque.

A adsorção é um processo no qual um material sólido, o adsorvente, é capaz de remover um soluto seletivamente de uma fase fluida. É um processo de operação simples e tem sido apontado como promissor pelo seu baixo custo, sua eficiência e minimização de resíduos gerados.

As principais características para que um adsorvente seja considerado atrativo, potencialmente eficiente e econômico na remoção de metais pesados são: a alta eficiência e seletividade, o baixo custo, a remoção rápida e a capacidade de reutilização (AL-ASHEH e DUVNJAK, 1995). Essas condições são favorecidas pela variedade de adsorventes disponíveis que vem sendo investigados como as resinas de troca iônica, carvões ativados, zeólitas e argilas (ALMEIDA NETO, 2011; KLEINÜBING, 2006; CHEN et al., 2003).

Quando o material adsorvente tem origem biológica, o processo é denominado bioadsorção. Esse processo é interessante por utilizar os mais diversos biomateriais como bioadsorvente, como por exemplo, algas marinhas, quitosanas, alginatos e macrófitas (LI et al., 2011; PAPAGEORGIOU et al., 2006; ARICA et al., 2004; MAINE et al., 2004; GUIBAL et al., 2003). Portanto, o estudo de novos bioadsorventes pode contribuir de forma significativa para a melhoria da técnica de adsorção. A análise da viabilidade da utilização de um bioadsorvente em sistemas de grande escala depende do conhecimento de parâmetros importantes e do mecanismo do processo.

Dentre os biomateriais, as macrófitas, que são plantas aquáticas e se adaptam muito bem a diversidades climáticas, além de terem condições ótimas de desenvolvimento em climas sub-tropicais, como o brasileiro, têm se destacado principalmente por sua abundância nos litorais brasileiros, baixo custo, facilidade de crescimento e a sua capacidade de acumulação de alguns elementos do ambiente onde estão inseridas e a

possibilidade de reutilização da biomassa (WAGNER, 1997; LUMPKIN e PLUCKNETT 1980). Algumas substâncias químicas são capazes de eluir os íons metálicos removidos por essas plantas, tornando o biomaterial viável para vários ciclos sem que haja perda da capacidade de adsorção, diminuindo os custos de processo e a geração de resíduos (SEOLATTO, 2008).

1.2. Objetivos e etapas

Considerando as motivações destacadas, este trabalho se propôs a avaliar a macrófita *Azolla pinnata* como bioadsorvente de metais pesados pelo estudo dos parâmetros relacionados à caracterização do biomaterial, à capacidade de remoção, a cinética e ao equilíbrio da adsorção, o mecanismo do processo e a recuperação e reutilização após a dessorção. Foram consideradas diferentes variáveis operacionais como temperatura, pH, concentração, etc.

Portanto, este trabalho tem como objetivo específico a avaliação da macrófita *A. pinnata* como o material bioadsorvente de cinco íons metálicos: Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} . Para realização do trabalho foram desenvolvidas as seguintes etapas:

- Caracterização do complexo biomassa-metal pesado visando a compreensão do fenômeno em nível molecular e dos possíveis grupos funcionais que estão envolvidos na bioadsorção;
- Estudo de pré-tratamento químico do bioadsorvente visando avaliar as substâncias que podem aumentar a capacidade de adsorção da macrófita.
- Estudo da bioadsorção (meio estático) dos cinco íons metálicos em sistema simples (monocomponente) pela macrófita, visando determinar a afinidade do bioadsorvente por diferentes íons metálicos;
- Estudo de dessorção em sistema estático, utilizando diferentes eluentes, para recuperar o bioadsorvente.
- Realização de ensaios em sistema dinâmico de coluna de leito fixo e em condições competitivas (sistemas binários) utilizando os íons de maior afinidade pela macrófita;

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

- Estudo de dessorção em sistema dinâmico e bicomponente utilizando o melhor eluente obtido na etapa de dessorção em sistema estático.

CAPÍTULO 2

Neste capítulo é apresentada a revisão bibliográfica que aborda temas importantes ao desenvolvimento deste trabalho. A problemática do tratamento e descarte de metais pesados é exposta e a bioadsorção seguida de dessorção são apresentadas como tecnologias alternativas aos tratamentos existentes. Estes processos estão descritos e a macrófita *Azolla pinnata* utilizada como bioadsorvente está caracterizada neste capítulo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Metais Pesados

Metais pesados são elementos de alto peso molecular e alguns, como o cobre, o cádmio e o chumbo, são altamente nocivos à saúde. Uma vez incorporados à cadeia alimentar, essas espécies podem ser tóxicas a qualquer forma de vida mesmo em baixas concentrações, principalmente por não serem biodegradáveis e, portanto, apresentarem efeito acumulativo no ambiente em que são inseridos (GONÇALVES et al., 2007). Mesmo quando descartados nas concentrações que atendem a legislação, isso não necessariamente garante que não haverá danos ou impactos negativos aos seres expostos a esse tipo de resíduo ao longo do tempo. Muitos organismos aquáticos podem acumular metais pesados; por exemplo, ostras e mexilhões podem conter níveis de mercúrio e cádmio 100 mil vezes maiores que os níveis das águas nas quais vivem. Por sua bioacumulação nos diferentes organismos vivos, sabe-se que quanto maior o nível trófico na cadeia alimentar, maior a concentração de metal e, portanto, maiores os riscos para a saúde (OLIVEIRA, 2007).

Os processos naturais que contribuem para o aparecimento desses elementos nos sistemas aquáticos são o intemperismo de rochas e a lixiviação do solo, entretanto, estas são parcelas pequenas na deposição destas espécies no meio. As fontes antropogênicas estão associadas, principalmente, a atividades de mineração (carvão e jazidas minerais) e industriais, além da geração de efluentes municipais. (GUILHERME et al., 2005)

Os metais essenciais participam de alguma função nos organismos dos seres vivos. Porém, a concentração necessária para a manutenção do metabolismo é baixa e concentrações acima das ideais podem ser tóxicas e muito prejudiciais à saúde.

Segundo RODELLA e ALCARDE (2001), os metais podem ser classificados como:

- elementos micro-contaminantes ambientais: arsênio, chumbo, cádmio, mercúrio, alumínio, titânio, estanho e tungstênio;
- elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes: cromo, zinco, ferro, cobalto, manganês, níquel e cobre.

Os metais pesados objetos deste trabalho foram o cádmio, o chumbo, o zinco, o cobre e o níquel, que são usualmente utilizados nos mais diversos processos industriais e estão entre os elementos poluentes mais danosos.

Cádmio (Cd)

O cádmio é um dos metais mais tóxicos, apesar de ser essencial para algumas funções biológicas em pequena quantidade. Diferentemente de outros metais como chumbo e cobre, a sua utilização somente tem sido expressiva a partir do século passado. Cádmio é utilizado em uma grande variedade de processos como, por exemplo, na produção de baterias, pigmentos, plásticos, pesticidas, etc. (YAVUZ et al., 2007).

Uma das principais fontes de risco é o consumo de água potável quando contaminada, além da utilização de água na fabricação de bebidas e no preparo de alimentos. O ser humano também pode ser exposto ao cádmio pela inalação. Longas exposições podem acarretar em danos aos rins e alterações na constituição dos ossos, fígado e sangue. Pequenas exposições a esse elemento podem causar náusea, vômitos, diarreia e dores abdominais (BEDOUI et al., 2008).

Chumbo (Pb)

O chumbo foi um dos primeiros metais a ser trabalhado pelo homem por sua facilidade de manuseio devido às características físicas como a maleabilidade, ductibilidade e seu baixo ponto de fusão. Este metal é um poluente industrial que pode ser incorporado ao ambiente através do solo, água ou do ar. Alguns exemplos de indústrias que podem gerar efluentes contendo chumbo são as produtoras de munições soldas e fundição, tintas e corantes, baterias e manufaturas de produtos químicos (HOMEM, 2001).

REVISÃO DA LITERATURA

É um elemento tóxico não essencial que se acumula no organismo. Compostos desse metal podem ser absorvidos por via respiratória e cutânea. As crianças são muito susceptíveis à contaminação por chumbo por razões neurológicas, metabólicas e comportamentais. O sistema nervoso central é o órgão mais importante que pode ser afetado por ele, chegando a provocar edema e hemorragia cerebral. Os mecanismos de toxicidade propostos envolvem processos bioquímicos fundamentais, que incluem a habilidade do chumbo de inibir ou imitar a ação do cálcio e de interagir com proteínas (MOREIRA e MOREIRA, 2004).

Zinco (Zn)

O zinco é um elemento muito usado em diferentes processos e as indústrias de mineração de metais, metalurgia e revestimento são as maiores produtoras de grandes quantidades de águas residuais contendo altas concentrações deste metal (SAHU et al., 2011).

É um elemento essencial, com uma média diária de 10-200 µg necessária para os seres humanos. A maior parte desse metal que entra no organismo está relacionada à dieta e há mais de 200 metaloenzimas que requerem o zinco como cofator (DUARTE e PASQUAL, 2000). Embora o zinco não seja um dos metais mais perigosos para o meio, este possui um nível de toxicidade muito variável para diferentes organismos. Isso se deve à importância que o zinco tem no metabolismo celular (HOMEM, 2001). Há certos sais de zinco que, quando ingeridos, podem provocar náuseas e diarreia. A inalação de óxido de zinco pode provocar lesões nos pulmões e, de um modo geral, em todo o sistema respiratório (SEOLATTO, 2008).

Cobre (Cu)

O cobre é essencial para diversas funções orgânicas, como a mobilização do ferro para a síntese da hemoglobina, a síntese do hormônio da adrenalina e a formação dos tecidos conjuntivos. É um metal amplamente empregado na produção de ligas metálicas e de materiais condutores.

É um dos poucos metais que ocorrem na natureza em estado puro e, à exceção da prata, é o que melhor conduz eletricidade dentre os metais. Destaca-se também por sua elevada condutividade térmica, sendo principalmente utilizado para a produção de fios e cabos de eletricidade e em ligas metálicas como latão e bronze. É um dos metais menos tóxicos ao homem devido principalmente ao seu caráter anfótero, porém é considerado um dos metais mais tóxicos para os peixes e, em caso de toxicidade aguda no homem, o cobre pode se alojar no cérebro, fígado, estômago e urina tendo como sintomas ulcera gástrica, necroses no fígado e problemas renais (ALMEIDA NETO, 2011).

Níquel (Ni)

O níquel é empregado principalmente na fabricação de ácido inoxidável, em ligas metálicas, em baterias recarregáveis e em reações de catálise (HOMEM, 2001).

Os seres humanos necessitam de uma dose diária em torno de 100 µg e a deficiência desse elemento pode estar ligada ao baixo nível de glicose no sangue, crescimento ósseo anormal e alteração no metabolismo. O seu excesso pode causar falhas respiratórias, asma e bronquite, coesões alérgicas e desenvolvimento de câncer (SEOLATTO, 2008).

2.2. Efluentes industriais

De acordo com a Norma Brasileira — NBR 9800/1987, efluente líquido é definido como uma combinação de líquido e resíduos arrastados pela água a partir de residências, plantas industriais e empresas ou atividades de serviços, juntamente com águas do subsolo, águas superficiais ou águas de chuvas que podem estar presentes.

Os íons metálicos podem se acumular no leito dos rios ou no meio aquático, apresentando-se na forma dissolvida como íons ou complexos, quelatos organometálicos não ionizados ou complexados ou como precipitados em suspensão (hidróxidos, óxidos, cloretos, etc.). Por não serem biodegradáveis, os metais pesados podem alcançar elevadas concentrações, sobretudo nos locais próximos a pontos de descarte dos efluentes (AMORIM, 2002). Isso pode levar a alterações significativas nas características físico-químicas da água, redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos.

REVISÃO DA LITERATURA

Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente podem ser lançados nos corpos de água, direta ou indiretamente, após o devido tratamento e desde que obedecem as condições, padrões e exigências da Legislação Federal do Brasil (CONAMA, 2011). A concentração máxima legal dos metais estudados neste trabalho para o descarte de efluentes industriais está apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Padrões para descarte de efluentes industriais.

Metal	Concentração máxima (mg/L)
Cádmio	0,2
Cobre	1,0
Níquel	2,0
Chumbo	0,5
Zinco	5,0

Fonte: Resolução CONAMA de 2011.

Processos convencionais utilizados por indústrias nas estações de tratamento de efluente (ETE) como os primários (floculação, sedimentação, etc.) e secundários (remoção da matéria orgânica, por meio de reações bioquímicas anaeróbicas ou aeróbicas) não são viáveis ou capazes de remover metais pesados a níveis aceitáveis. Atualmente os processos mais utilizados no tratamento destes efluentes são precipitação química, troca iônica e osmose reversa, porém a primeira pode gerar grandes quantidades de lodo (caracterizado como material perigoso) ou serem economicamente inviáveis pela necessidade de alta demanda energética, custo de processo, aquisição de equipamentos, como no caso das duas últimas (RAI, 2007). Além disso, esses métodos são frequentemente ineficientes quando a concentração inicial de metais está na faixa de 10-100 ppm e, em muitos casos, a descarga precisa atingir uma concentração menor do que 1 ppm (AL-ASHEH e DUVNJAK, 1999).

Neste cenário, é crescente o interesse por pesquisas nesta área com o objetivo de estudar novas tecnologias de tratamento e/ou o aprimoramento das existentes. Dentre estas, a adsorção vem ganhando destaque pelo baixo custo, eficiência e minimização de resíduos gerados no tratamento.

2.3. Adsorção

As operações de adsorção exploram a capacidade especial de certos sólidos para fazer com que substâncias específicas de uma fase fluida se concentrem na superfície deste (TREYBAL, 1988). É um processo de separação seletivo em que o sólido necessita ter afinidade pelos componentes de interesse.

Segundo McCABE et al. (2001), a capacidade de remoção do soluto está relacionada com a área superficial disponível no material e com o tamanho da molécula do adsorvato. Ou seja, sólidos com grande área superficial (porosos) são potencialmente bons adsorventes. A teoria da adsorção baseia-se na separação de componentes de uma mistura, tendo a transferência de massa como fenômeno físico. A força motriz desta difusão é o potencial químico das espécies a serem adsorvidas na superfície do material sólido.

A bioadsorção de metais pesados segue mecanismos complexos, principalmente troca iônica, quelação, adsorção por forças físicas e o aprisionamento de íons em capilares inter e intrafibrilares e em espaços da rede de polissacarídeos estruturais. Este processo, no caso dos biomateriais, é resultado do gradiente de concentração e difusão através da parede e membranas celulares (VOLESKY e HOLAN, 1995; GUIBAL et al., 1992).

A retenção de adsorvatos (solutos) pode ocorrer por dois tipos de mecanismos, dependendo da força das interações entre as espécies adsorvidas e o sólido: a fisissorção e/ou a quimissorção.

- A fisissorção ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas e o próprio fluido.
- Na quimissorção são formadas ligações químicas entre as moléculas de adsorvente e adsorvato, envolvendo a transferência de elétrons entre estes.

Os adsorventes mais utilizados atualmente nos processos de adsorção são as resinas de troca iônica e o carvão ativado, porém seu alto custo e dificuldade de regeneração muitas vezes inviabilizam sua utilização. Portanto, para a melhor utilização desta técnica que tem

se mostrado muito eficiente, existe a grande necessidade do estudo de novos adsorventes potencialmente mais eficientes, de baixo custo, abundantes, etc.

Alguns dos fatores que podem influenciar a adsorção são: a temperatura, a polaridade do solvente, a velocidade de agitação, a relação sólido-líquido, o tamanho das partículas do sólido, a concentração inicial do adsorvato, o pH da solução, outras espécies competitivas e impurezas na superfície do adsorvente.

2.4. Processo de Bioadsorção

A bioadsorção é um tipo específico de adsorção caracterizada pela utilização de materiais de origem biológica como adsorventes na remoção de um soluto de efluentes. É um processo alternativo aos métodos convencionais de tratamento de efluentes líquidos contendo metais pesados, como precipitação e oxidação e, em comparação com as técnicas de remoção de metais existentes, tem como principais vantagens a utilização de um biomaterial com boa afinidade por íons metálicos, baixo custo operacional, minimização do volume de lodo químico e/ou biológico gerado e a ser disposto em aterros após o processo e elevada eficiência na desintoxicação de efluentes muito diluídos (KRATOCHVIL, 1998).

Este processo é comumente utilizado como método de tratamento de polimento, ou seja, quando o efluente já passou por alguma etapa de tratamento e contém concentrações baixas de metais, porém ainda acima dos limites legais de descarte. Nessas condições, a bioadsorção tem uma eficiência muito acima da apresentada por outras técnicas de tratamento.

Características tanto técnicas quanto econômicas são essenciais para que um adsorvente seja atrativo e selecionado no tratamento de efluentes. De outra maneira ele não seria competitivo em relação aos adsorventes comumente utilizados, destacando-se (ALASHEH e DUVNJAK, 1995):

- remoção (bioadsorção) eficiente e rápida e possibilidade de eluição (dessorção) dos metais;
- baixo custo de produção do material bioadsorvente e possibilidade de reutilização;

REVISÃO DA LITERATURA

- tamanho da partícula, forma e propriedades mecânicas (boa resistência mecânica combinada à baixa resistência à transferência de massa para as espécies em solução) adequadas para uso em configurações de sistemas de fluxo contínuo (leito fixo e/ou fluidizado);
- separação adsorvente/solução deve ser eficiente, rápida e de baixo custo, e;
- alta seletividade de adsorção e dessorção de metal.

Muitos e distintos são os biomateriais estudados para a remoção de metais pesados. GUIBAL et al. (1992) utilizou o fungo *Mucor miehei* na adsorção de urânio e obteve ótimos resultados de capacidade de adsorção: 0,22 mmol/g em pH 4 e 0,48 mmol/g em pH 3. O fungo (*Aspergillus carbonarius*) foi utilizado por AL-ASHEH et al. (1995) na bioadsorção de cobre e o resultado obtido foi uma capacidade de adsorção de 0,1 mmol/g. AL-GARNI (2005) utilizou bactérias para remover chumbo. A bactéria não encapsulada *Citrobacter freundii* e a encapsulada *Klebsiella pneumoniae* apresentaram, respectivamente, 0,21 e 0,24 mmol/g de capacidade de adsorção.

Biomateriais considerados resíduos de diferentes processos também foram investigados como bioadsorventes de metais pesados. FARINELLA et al. (2007) estudou a adsorção de Pb^{2+} e Cd^{2+} utilizando como bioadsorvente o bagaço de uva proveniente de produções de vinhos. Seus resultados apontaram uma boa eficiência de remoção, alcançando valores de 0,48 e 0,20 mmol/g de capacidade de adsorção do cádmio e chumbo, respectivamente. REDDAD et al. (2002) avaliou a utilização de polpa de beterraba pré-tratada com NaOH na adsorção de níquel e cobre e os valores de capacidade de adsorção encontrados foram 0,36 mmol/g para o níquel e 0,46 mmol/g para o cobre.

GUPTA e RASTOGI (2008) utilizaram a alga *Spirogyra* sp. na bioadsorção de chumbo e obtiveram uma capacidade máxima de adsorção de 0,68 mmol/g. SHENG et al. (2004) estudaram as algas *Gracillaria* sp., *Ulva* sp. e *Padina* sp. na bioadsorção de chumbo, cobre, cádmio, zinco e níquel e obteve resultados de capacidades máxima de adsorção entre 0,28 e 1,46 mmol/g e as espécies apresentaram diferentes afinidades pelos metais estudados.

REVISÃO DA LITERATURA

Sargassum é um gênero de alga que tem sido largamente estudado como adsorvente de metais pesados. DAVIS et al. (2000) estudaram cinco espécies (*Sargassum sp.*, *S. filipendula*, *S. vulgare*, *S. fluitans*, *S. muticum*) na bioadsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} . Os melhores resultados de capacidade de adsorção foram obtidos pela espécie *Sargassum sp* para o cobre (0,90 mmol/g) e para a espécie *S. vulgare* para o cádmio (0,93 mmol/g). A bioadsorção de Pb^{2+} pela *S. filipendula* foi estudada por VIEIRA et al. (2007); RAIZE et al. (2004) avaliaram a espécie *S. vulgare* na remoção de Cd^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} ; KLEINÜBING et al. (2012) estudaram a espécie *Sargassum sp.* na remoção de Cu^{2+} e Ni em coluna de leito fixo; LEE et al (2001- a) estudaram a interferência da presença de alumínio na adsorção de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} pela *S fluitans*.

Estudos indicam que algumas modificações na biomassa, ou seja, pré-tratamentos, podem aumentar a capacidade de adsorção de metais, bem como melhor resistência mecânica e impedir proliferação de microorganismos. Além disso, determinados compostos orgânicos existentes nas plantas aquáticas podem ser lixiviados no processo de bioadsorção e podem ser liberados para a fase aquosa durante a operação, alterando o pH do sistema. O tratamento da biomassa pode impedir este processo. No trabalho de MATHEICKAL et al. (1999), a biomassa modificada com solução de CaCl_2 mostrou quantidades insignificantes de lixiviação de compostos orgânicos mesmo em valores de pH muito baixos.

Tratamentos físicos incluem aquecimento, resfriamento, secagem, liofilização entre outros. Reagentes químicos como detergentes, solventes orgânicos, ácidos e bases podem ser utilizados na modificação da biomassa (WANG CHEN, 2009).

No trabalho de MIRETZKY E MUÑOZ (2011) foi estudada a adsorção de Zn^{2+} pela *Eichhornia crassipes in natura* e tratada com sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio. O resultado mostrou um aumento de 78% na capacidade de adsorção do biomaterial pré-tratado em comparação ao biomaterial natural. CHEN E YANG (2005) testaram diferentes soluções no pré-tratamento da alga *Sargassum sp.*, dentre elas ácidos, bases, sais, glutaraldeído e formaldeído, além de misturas destes reagentes. O tratamento com NaOH a 0,1 M foi o que mais aumentou a capacidade de adsorção, enquanto que o tratamento com HCl foi o que causou menor aumento na adsorção quando comparados ao biomaterial *in*

natura. KLEINÜBING et al. (2010) testou o pré-tratamento com HCl na alga *S. filipendula* em diferentes valores de pH (2-5) e seus resultados mostraram uma diminuição da capacidade de adsorção em valores baixos de pH. No pH 5, a macrófita tratada e *in natura* apresentaram resultados similares de capacidade de adsorção, com a vantagem de que a alga pré-tratada apresentava melhor resistência durante o processo.

A concentração inicial de íons em solução, o pH do sistema, o diâmetro médio de partículas e a temperatura são parâmetros que podem influenciar no processo de bioadsorção e que, portanto, devem ser estudados e otimizados.

O pH é um dos parâmetros chaves na adsorção de metais pesados. Valores muito altos de pH podem fazer com que os metais precipitem, mascarando os resultados de adsorção; em contrapartida, valores muito baixos dificultam o processo pelo excesso de prótons e pela possibilidade dos sítios estarem protonados. Em seu trabalho, VOLESKY (2007) sugere que o pH seja mantido entre 4 e 5 nos sistemas de adsorção.

MCAFEE et al. (2001) utilizou o fungo *Rhizopus oryzae* na adsorção de Cr^{3+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . No caso do cromo, a adsorção somente ocorreu em pH 2. Para o cobre e o zinco, os melhores resultados ocorrerem em pH 5 e 6, respectivamente. No trabalho de MATHEICKAL et al (1999), a adsorção de Cu^{2+} e Pb^{2+} por alga marinha foi melhor quanto maior o pH até o limite de pH 5 pois, acima deste valor, foi observada a precipitação dos íons. Além disso, ele sugere que a adsorção de metais está relacionada ao estado dos grupos funcionais da biomassa (protonados/desprotonados), ou seja, dependem intimamente do valor da constante de dissociação ácida, pKa, destes grupos funcionais.

Esses resultados evidenciam que o valor ótimo de pH varia dependendo da natureza da espécie a ser adsorvida e cada íon metálico tem uma faixa ótima de pH que favorece o processo de adsorção.

A capacidade de adsorção de um adsorvente também pode ser influenciada pela concentração de íons em solução. ARICA et al. (2004) estudaram a adsorção de Cd^{2+} , Hg^{2+} e Zn^{2+} na biomassa *Funalia trogii* em função da concentração inicial de íons em solução na faixa de 30-600mg/L e a quantidade de íons adsorvidos por unidade de biomassa aumentou com o aumento de íons em solução. Porém, um grande aumento da concentração inicial de

íons em solução leva a uma menor porcentagem de remoção pela redução de números de sítios ativos disponíveis para a adsorção (VIJAYAKUMAR et al., 2011). Assim, a adsorção aumenta com o aumento da concentração inicial de íons se os sítios ativos não estiverem saturados.

O diâmetro médio de partículas, d_p , está relacionado à capacidade de adsorção através da área superficial do adsorvente. Quanto maior a partícula, menor será sua área superficial e, portanto, menor será a capacidade de adsorção. Porém, quando se escolhe uma faixa adequada, este parâmetro não apresenta grande influência na capacidade de adsorção. LAVARDA (2010) fez testes em batelada para analisar a influência do diâmetro médio na faixa de 0,147 a 0,589 mm na adsorção de Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} pela macrófita *Eichhornia crassipes*. Foi constatado que a diferença entre a porcentagem de remoção variou menos de 1% na faixa granulométrica estudada.

GUIBAL et al. (1998), estudaram a adsorção de dos metais vanádio e molibdênio por esferas de quitosana e a faixa de d_p testada (0,95, 1,6, e 2,8 mm) não influenciou o equilíbrio nos ensaios em coluna ou a capacidade de adsorção. KLEINÜBING (2006) avaliou dois valores de diâmetro de partícula, 0,55 e 0,78 mm, na adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em zeólita e também observou que este parâmetro não foi significativo.

A preocupação com o tamanho da partícula em coluna de leito fixo ou fluidizado está relacionada à operação do sistema. Valores muito pequenos de d_p e elevada densidade de empacotamento resultam em grande perda de carga. Em contrapartida, valores muito altos de d_p e pequena densidade de empacotamento podem resultar em caminhos preferências (PANSINI, 1996).

A temperatura também é um parâmetro bastante estudado na adsorção de metais pesados. Este é um parâmetro que influencia o equilíbrio do processo e, para um mesmo adsorvente, pode ser muito diferente para cada íon metálico estudado. HAN et al. (2006) estudaram a bioadsorção de chumbo e cobre por leveduras originadas na fabricação de cerveja em cinco temperaturas: 20, 25, 30, 40 e 50 °C. Para o cobre, o aumento da temperatura favoreceu o processo, evidenciando que a adsorção desse íon é endotérmica. Por outro lado, o aumento da temperatura teve efeito contrário para o chumbo, que teve sua

REVISÃO DA LITERATURA

remoção diminuída à medida que a temperatura aumentou. Isso significa que o processo de adsorção do chumbo por este biomaterial é exotérmico. MARTINS et al. (2006) estudou a bioadsorção de chumbo pela alga *Sargassum* sp. em três temperaturas: 25, 30 e 35 °C. Diferentemente dos resultados obtidos por HAN et al. (2006), os autores concluíram que, nesta faixa de temperatura, a diferença na capacidade de remoção não foi estatisticamente diferente. Portanto, não é possível prever a influência deste parâmetro de forma segura e se faz necessário o estudo em mais de uma temperatura para avaliação da influência da temperatura no processo.

A viabilidade da bioadsorção no tratamento de efluentes contaminados com metais pesados tem sido demonstrada por muitos trabalhos, porém sua maior limitação é a utilização dos resultados obtidos nas pesquisas para os efluentes em condições reais. Isso porque a maioria dos processos industriais contém mais de um metal tóxico e, conseqüentemente, a adsorção envolve competitividade na troca de íons, pois estes metais competem por um número limitado de regiões de retenção (sítios ativos) sobre o adsorvente (KLEINÜBING, 2006). Portanto, a presença de duas ou mais espécies metálicas distintas pode interferir significativamente na adsorção e essa multiplicidade de íons não é extensivamente explorada em estudos de novos adsorventes (SAG e KUTSAL, 1996).

Trabalhos recentes mostraram que alguns íons podem ter maior afinidade com o bioadsorvente e dificultar a adsorção de outros íons. LAVARDA (2010) mostrou que em sistemas bicomponente combinados de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} , o Zn^{2+} foi significativamente mais seletivo comparado aos outros íons na adsorção pela *Eichhornia crassipes*. KLEINÜBING et al. (2012) constatou uma grande interferência entre os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} quando estudados em condição binária na adsorção pela *Sargassum filipendula*. A quantidade de níquel adsorvida caiu mais de 80% quando comparada à condição monocomponente. Resultados propostos por CHEN e YANG (2006) indicam que a adsorção de Pb^{2+} pela *Sargassum* sp. é pouco prejudicada pela presença de Cu^{2+} , porém a presença de Pb^{2+} diminui significativamente a remoção de Cu^{2+} . LEE et al. (2001- a) estudou a adsorção de alguns íons metálicos pela alga *Sargassum fluitans* quando o alumínio se encontrava presente como interferente. As porcentagens de metal removido

caíram cerca de 85% para o cobre e 90% para o cádmio quando comparada com as porcentagens de remoção dos íons em soluções monocomponente.

VOLESKY (2001) sugere que inicialmente seja feito um estudo completo de equilíbrio de bioadsorção de equilíbrio em um sistema monocomponente para o bioadsorvente selecionado, expandindo-se a análise para o estudo de comportamento multicomponente. Portanto, o estudo do processo de adsorção em sistemas que possam com seus resultados contribuir para aplicação a efluentes reais é de grande relevância, sendo a avaliação de novos materiais adsorventes em diferentes sistemas (mono e multicomponente, estático e dinâmico) um dos aspectos importante no estudo e otimização destes processos.

2.5. Macrófita

As macrófitas aquáticas têm sido amplamente estudadas como bioadsorvente e apontadas como promissoras nesta área. Porém, são muitas as espécies existentes com diferentes características físicas e composição química e, muitas destas, não foram extensivamente avaliadas como bioadsorventes de metais pesados.

Macrófitas são plantas herbáceas que crescem na água, em solos cobertos por água ou em solos somente saturados de água e podem ser encontradas tanto em ambientes de água salgada como em água doce (MARTINS, 2009). São vegetais que, por saírem de um ambiente terrestre para o aquático, possuem características de vegetais terrestres, como a presença de cutícula e estômatos, porém estas estruturas não são funcionais na maioria das espécies. Além disso, estes vegetais possuem grande capacidade de adaptação e amplitude ecológica (ESTEVEES, 1988; JÚNIOR, 2007).

Elas podem ser do tipo flutuante livre, emersas ou submersas (com folhas flutuantes, enraizadas ou livres), ilustrado na Figura 2.1, e muitas vezes, são utilizadas como bioindicadoras da qualidade da água. As macrófitas atuam como grandes produtoras de matéria orgânica e como controladoras da dinâmica de nutrientes no ecossistema sendo, assim, de grande importância na manutenção do ecossistema aquático (POMPÊO, 1996).

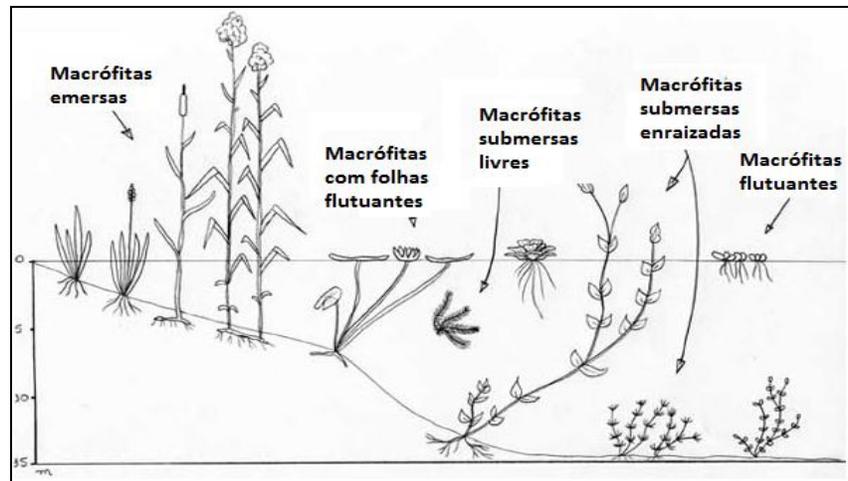


Figura 2.1– Diferentes classes de macrófitas (adaptado de:

http://www.ufscar.br/~probio/perfil_m.jpg).

A capacidade de acumulação de metais pesados pelas macrófitas aquáticas tem sido motivo de grande interesse no tratamento de efluentes. CARDWELL et al. (2002) mostrou que a concentração de metais em algumas plantas (*Typha* e *Persicaria*) chegou a atingir cerca de 100.000 vezes a concentração na água. A utilização de macrófitas como bioadsorvente é bastante promissora pelo seu baixo custo, abundância e fácil manuseio. Esse biomaterial pode ser utilizado tanto vivo como morto, porém a utilização de células mortas oferece vantagens como, por exemplo, a adsorção não é restrita a limites de toxicidade da planta; a não necessidade de nutrientes para a manutenção do metabolismo do bioadsorvente e este biomaterial pode ser facilmente submetido à dessorção, possibilitando a sua reutilização (KAPOOR e VIRARAGHAVAN, 1997). A Tabela 2.2 apresenta estudos realizados de remoção de metais utilizando diferentes espécies de macrófitas.

As plantas aquáticas têm em sua composição alguns grupos funcionais (carboxila, amina, tiol, hidroxila e fosfato) que podem interagir com metais pesados e que desempenham papel importante na bioadsorção de íons metálicos (SHALABY, 2011; WANG e CHEN, 2009). Dentre eles, os grupos carboxílicos são geralmente o mais abundante grupo funcional ácido e um dos principais responsáveis pela alta capacidade de adsorção destes biomateriais (DAVIS et al., 2003; KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

Tabela 2.2 - Estudos de macrófitas como bioadsorventes de metais.

Macrófita	Íons metálicos	Referência
<i>Typha latifolia</i> <i>Lemna minor</i> <i>Nuphar variegatum</i> <i>Potamogeton epihydrus</i>	Al	GOULET et al., 2005
<i>Elodea canadensis</i> <i>Potamogeton natans</i>	Cu, Zn, Cd	FRITIOFF et al., 2005
<i>Spirodela polyrrhiza</i> <i>Ceratophyllum</i> <i>Vallisneria spiralis</i> <i>Bacopa monnieri</i> <i>Alternanthera sessilis</i>	Cu, Cr, Fe, Mn, Cd e Pb	RAI et al., 1995
<i>Salvinia herzogii</i> <i>Pistia stratiotes</i>	Cr	MAINE, 2004
<i>Pista stratiotes</i> <i>Spirodela intermedia</i> <i>Lemna minor</i>	Fe, Cu, Zn, Mn, Cr e Pb	MIRETZKY, 2004
<i>Pistia stratiotes L.</i> <i>Spirodela polyrrhiza W</i> <i>Eichhornia crassipes</i>	Fe, Zn, Cu, Cd e Cr	MISHRA e TRIPATHI, 2008

LESAGE et al. (2007) estudaram o potencial de adsorção da macrófita *Myriophyllum spicatum* L. na remoção dos íons Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . A biomassa apresentou uma maior afinidade por zinco e as capacidades de adsorção encontradas foram de 0,04, 0,05 e 0,10 mmol/g para o Co, Ni e Zn, respectivamente. CARDWELL et al. (2002) estudaram a mesma macrófita como adsorvente de Zn^{2+} e chegaram ao resultado de capacidade de adsorção de 0,06 mmol/g. Isso mostra que os resultados encontrados podem variar com as condições do processo e mesmo com o lote de biomassa utilizado por causa da diferença na composição da planta, que varia de acordo com as condições de crescimento.

A macrófita *Azolla pinnata*, bioadsorvente deste trabalho, apresentada na Figura 2.2, apesar de ser nativa da Ásia e África, se adapta bem ao clima brasileiro por se desenvolver em climas tropicais e subtropicais. A temperatura mais favorável ao seu crescimento e fixação de nitrogênio é entre 20-30 °C e apenas em temperaturas extremas (abaixo de 5 °C e

acima de 45 °C) a planta começa a morrer (WAGNER, 1997; LUMPKIN e PLUCKNETT 1980).

É do tipo flutuante livre e tem de 1 a 2,5 cm de comprimento conforme a Figura 2. As folhas podem ter coloração vermelhas ou castanho-avermelhada, como mostra a Figura 3, quando crescem em águas abertas; e esverdeadas, quando crescem em lugares sombreados (SHORT e DIXON, 2011).

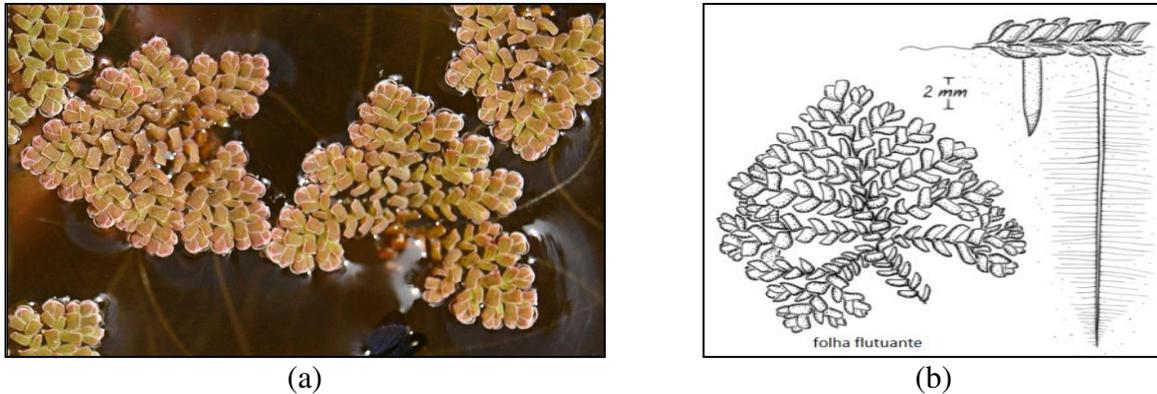


Figura 2.2 - Macrófita aquática *Azolla pinnata* (a) coloração conforme adaptação; (b) esquema da folha e raiz (adaptado de SHORT e DIXON, 2011).

Suas principais aplicações são na agricultura como biofertilizante, em função da alta taxa fixação de nitrogênio que fornece excelentes condições de matéria orgânica e nitrogênio para culturas, como por exemplo, plantação de arroz e como alimento de animais. Pode ser utilizada para reduzir a volatilização de amônia proveniente de fertilizantes químicos e no controle de insetos, além de melhorar a qualidade da água removendo excesso de nitrato e fósforo (FERENTINOS, 2002; WAGNER, 1997). Recentemente vem sendo empregada em tratamentos de remediação devido a inúmeras vantagens, tais como alta produção de biomassa, simplicidade e baixo custo no cultivo e habilidade de adaptação em grande variedade de ambientes (RAI, 2007).

2.6. Dessorção

A utilização e posterior reutilização dos bioadsorventes em ciclos de adsorção/dessorção têm como grande vantagem a diminuição do custo do processo e a quantidade de adsorvente necessária ao tratamento do efluente além de gerar uma

REVISÃO DA LITERATURA

quantidade menor de resíduos sólidos. Esta etapa é muitas vezes essencial para o custo e benefício do processo de remoção de metais pesados por adsorção/bioadsorção.

O processo de dessorção deve promover a eluição do metal adsorvido e regenerar o bioadsorvente ao estado inicial para reuso, sem diminuir significativamente a sua capacidade de adsorção nem causar mudanças físicas ou danos à estrutura biomassa. Com isso, a biomassa submetida a um processo de eluição deve ser avaliada em relação à manutenção de suas propriedades (VOLESKY, 2001). Além disso, nos processos de dessorção deve-se visar a utilização da menor quantidade possível de eluente, para se obter uma solução altamente concentrada de metais dessorvidos. O metal presente em solução pode ser recuperado tratando-se o efluente concentrado com técnicas como co-precipitação, floculação ou eletrólise (DAVIS et al., 2003; AMORIM, 2000).

Os eluentes utilizados para a dessorção de bioadsorventes contaminados com metais devem ser eficientes, não poluidores e ter baixo custo (DAVIS et al., 2000). Eles podem ser ácidos, básicos, sais, etc., dependendo das características do bioadsorvente, do metal a ser eluído e das condições de processo. Os ácidos minerais (HCl, HNO₃ e H₂SO₄) são considerados bons agentes de troca de prótons. Sais de cálcio e potássio (CaCl₂, KCl) são potenciais agentes para troca de cátions; alguns sais como o NaCl e o NH₄Cl, podem precisar de concentrações muito elevadas para eluir os íons metálicos. Os agentes quelantes (EDTA, Na₂EDTA) podem formar complexos com os íons metálicos; o mesmo pode acontecer com carbonatos e bicarbonatos. (ALDOR et al., 1995).

LODEIRO et al. (2006) sugerem dois mecanismos de dessorção: (i) competição entre cátions provenientes de ácidos ou sais; e (ii) complexação com agentes quelantes. Em seu trabalho foram testadas 11 soluções de diferentes eluentes dentre eles ácidos, sais de cálcio e sódio e EDTA na dessorção, em batelada, de cádmio adsorvido pela *Sargassum muticum*. O cloreto de cálcio e o nitrato de cálcio apresentaram os melhores resultados com alta eficiência de dessorção e nenhum dano estrutural da biomassa.

MATA (2009) utilizou três ácidos como eluentes de cádmio, chumbo e cobre adsorvidos em pectina de beterraba: HNO₃, HCl e H₂SO₄. O ácido nítrico apresentou os melhores resultados, alcançando 100% de eluição. O ácido clorídrico foi avaliado em

diferentes tipos de biomassa e em diferentes concentrações e apresentou resultados altos de eficiência de adsorção sem danos significativos à biomassa, sendo um dos eluentes mais utilizados tanto em processos em batelada como em ciclos contínuos (VIJAYARAGHAVAN et al., 2012; KUMAR e GAUR, 2011; LEE et al., 2011; TUZEN e SARI, 2010)

Apesar da escolha do eluente ser um aspecto importante no processo de dessorção, outros parâmetros estão intimamente relacionados à eficiência de eluição, dentre eles o pH, a razão sólido/líquido (S/L), dada em g/L, e a concentração do eluente.

DAVIS et al. (2000) estudaram o processo de dessorção de cobre adsorvido em *Sargassum filipendula* e observaram que a eficiência dos eluentes CaCl_2 e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ foi sensivelmente diminuída quando o pH passou de 3 para 3,5 e depois para 4. KUYUCAK e VOLESKY (1989) avaliaram oito eluentes na dessorção de cobalto da biomassa *Ascophyllum nodosum* em diferentes valores de pH e observaram que quase todos apresentaram melhor capacidade de adsorção em condições ácidas, definindo a melhor faixa de pH como sendo entre 2 e 3.

A concentração também pode influenciar na eficiência de dessorção. MARTINS et al. (2006) avaliaram os eluentes HNO_3 , HCl e Na_2EDTA nas concentrações de 0,05 e 0,1 M no processo de dessorção de chumbo adsorvido em *Sargassum* sp. Para o HNO_3 , a eficiência passou de cerca de 40% para 70% com o aumento da concentração do eluente. Para o HCl , a eficiência foi de 45% para 70%. O Na_2EDTA se mostrou o melhor eluente dentre os três avaliados, atingindo uma eficiência de dessorção de 100% para ambas as concentrações estudadas. HERRERO et al. (2008) investigaram concentrações de HNO_3 de 0,01 a 0,9 mmol/L e alcançaram uma eficiência de 100% de eluição de cádmio em *Mastocarpus stellatus* na maior concentração de eluente, enquanto na menor concentração a eficiência foi de apenas 70%. É de se esperar que o aumento da concentração dos eluentes favoreça a dessorção, pois aumentando a concentração do eluente, aumenta-se a quantidade de íons responsáveis pela troca iônica, favorecendo o processo (SEOLATTO, 2008)

A razão sólido/líquido, conforme resultados de vários trabalhos da literatura, não é tão significativa na dessorção quanto o pH ou a concentração. No trabalho de DAVIS et al.

(2000), a razão sólido/líquido foi analisada e a eficiência do HCl 0,1 M como eluente se mostrou independente da razão S/L na faixa estudada (1-10 g/L); por outro lado, a eficiência dos sais CaCl_2 1% e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1% foi maior quanto menor a razão, alcançando 80% de eluição a uma razão S/L = 2 g/L e caindo para 50% de eficiência à razão 10 g/L. Isso significa que, dependendo do eluente, pode ou não existir influência da razão S/L na eficiência. Os resultados de KUYUCAK et al. (1989) apontam para uma estreita relação entre o pH e a razão S/L. Em seu trabalho, uma razão S/L > 100 g/L foi alcançada sem diminuição da eficiência de dessorção quando o pH foi mantido em 0,8.

2.7. Modelos de cinéticos

Segundo LEE (2001 - b), a adsorção pode ser controlada por várias etapas destacando-se:

- Difusão dos íons à superfície do sólido adsorvente;
- Difusão dos íons da superfície aos sítios ativos (difusão intrapartícula);
- Interação química via quelação, complexação ou troca iônica.

Em muitos casos, pode-se descrever a cinética de adsorção por três modelos distintos: modelo de LAGERGREN (1898) de pseudoprimeira ordem; modelo de HO e McKAY (1999) ou modelo de pseudossegunda ordem; e o modelo de difusão intrapartícula proposto por WEBER e MORRIS (1962).

Modelo de pseudo-primeira ordem

Este modelo, proposto por LAGERGREN (1898), é dado pela Equação 2.1:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

Em que:

q_t - concentração do íon metálico adsorvido no tempo t [mmol/g];

q_e - concentração do íon metálico adsorvido no equilíbrio [mmol/g];

k_1 - constante da taxa de adsorção pseudoprimeira ordem [1/h].

Como no tempo $t=0$ ainda não houve adsorção ($q_t=0$), pode-se integrar esta equação diferencial e obter a Equação 2.2:

$$q_t(t) = q_e(1 - e^{-k_1.t}) \quad (2.2)$$

Modelo de pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem faz a mesma consideração do modelo de pseudoprimeira ordem relativa ao mecanismo cinético. Ele é representado pela Equação 2.3:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.3)$$

Em que:

k_2 - constante da taxa de adsorção pseudo-segunda ordem [g/mmol.min]

Portanto, com a mesma condição inicial do modelo de pseudoprimeira ordem ($t=0$, $q_t=0$), pode-se integrar a Equação 2.3 para obter a Equação 2.4:

$$q_t(t) = q_e \frac{q_e.k_2.t}{(q_e.k_2.t)+1} \quad (2.4)$$

Modelo de Difusão intrapartícula

Este modelo proposto por WEBER e MORRIS (1962) considera que a taxa de agitação é suficientemente alta, de modo que a difusão é somente controlada pela transferência de massa intrapartícula, conforme a Equação 2.5:

$$q_t(t) = k_3.t^{0,5} \quad (2.5)$$

Em que:

k_3 - parâmetro característico da taxa do processo [mmol/(g.min^{1/2})].

De acordo com WEBER e MORRIS (1962), se a etapa limitante do processo for a difusão intrapartícula, o gráfico de quantidade adsorvida vs a raiz quadrada do tempo de contato será uma linha que passa pela origem. Além disso, o coeficiente angular dessa reta será a constante para a difusividade intrapartícula.

2.8. Modelos de equilíbrio

A análise da adsorção em fase líquida de um solvente com relação a um soluto pode ser efetuada por curva de concentração do soluto na fase sólida em função da concentração do soluto na fase fluida no equilíbrio, em uma dada temperatura e pH, denominada isoterma de adsorção. Os modelos de isotermas de equilíbrio mais usuais para avaliação do comportamento da adsorção são os de Langmuir e o de Freundlich.

Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é o modelo mais simples e idealizado e, para sua utilização, são assumidas algumas hipóteses como (I) adsorção ocorre em pontos discretos; (II) não há interação entre as moléculas adsorvidas; (III) quantidade limite de adsorção (q_{max}) corresponde a uma monocamada. A expressão para a isoterma de Langmuir é apresentada na Equação 2.6:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot C_e}{\frac{1}{K_L} + C_e} \quad (2.6)$$

Em que:

q_e = capacidade de adsorção do íon do metal no equilíbrio para a concentração C_e [mmol/g de adsorvente];

C_e = Concentração de metal na solução no equilíbrio [mmol/L];

q_{max} = capacidade máxima de adsorção na saturação da monocamada [mmol/g de adsorvente];

K_L = constante relacionada com a energia de adsorção [L/mmol].

A constante K_L está relacionada com a energia de adsorção, ou seja, com a força das ligações com os sítios ativos. Enquanto a capacidade de máxima de adsorção está relacionada ao número de sítios ativos existentes.

McCABE et al. (2001) descreveram o comportamento de alguns tipos de isotermas de adsorção como esquematizado na Figura 2.3.

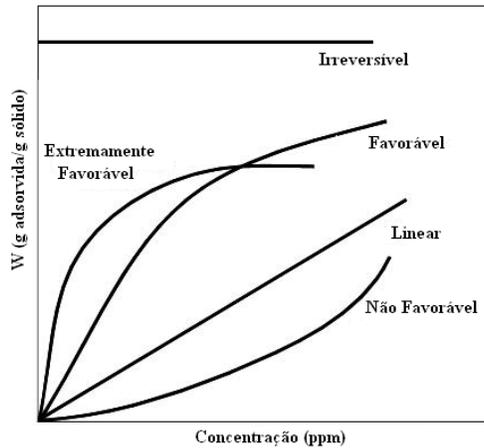


Figura 2.3 - Isotermas de adsorção (adaptado de McCABE et al., 2001).

Para caracterizar o tipo de isoterma pode-se avaliar a constante adimensional R_L calculada pela Equação 2.7:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (2.7)$$

Em que:

C_0 - concentração inicial de adsorbato mais alta utilizada neste estudo [mmol/L].

Assim, tem-se que para $R_L > 1$ o equilíbrio é desfavorável; para $R_L = 1$ o equilíbrio é linear; para $0 < R_L < 1$ o equilíbrio é favorável e para $R_L = 0$ é irreversível.

Isoterma de Freundlich

Diferentemente da isoterma de Langmuir, o modelo empírico proposto por Freundlich prevê que pode existir uma influência na adsorção de sítios ativos próximos e que pode ocorrer a adsorção de mais de uma molécula por sítio ativo.

O modelo é representado por uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas e não prevê a saturação da superfície baseada no processo de adsorção, ou seja, quando C_e tende ao infinito, q_e também tende ao infinito. Este modelo corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes. Além disso, este modelo não se torna linear em baixas concentrações, mas permanece côncavo em relação ao eixo da concentração. A expressão utilizada para a isoterma de Freundlich é apresentada na Equação 2.8:

$$q_e = K_F(C_e)^n \quad (2.8)$$

Em que:

K_F - constante relacionada à capacidade do adsorvente;

n = constante relacionada à intensidade da adsorção.

TREYBAL (1988) apresenta as variações de isothermas obtidas pelo modelo de Freundlich como descrito na Figura 2.4. Um valor de $n < 1$ indica que a intensidade de remoção é favorável; $n = 1$ indica uma relação linear; e para $n > 1$ a intensidade de remoção pode ser favorável dependendo da concentração.

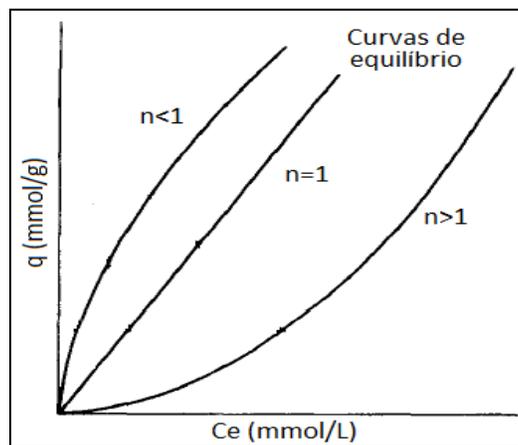


Figura 2.4 - Isothermas obtidas pelo modelo de Freundlich. (Adaptado de TREYBAL, 1988).

2.9. Adsorção e Dessorção em Sistemas Dinâmicos

É comum que os estudos de adsorção sejam realizados primeiramente em batelada. Isso porque este tipo de sistema é mais simples de ser trabalhado e nos fornece informações importantes sobre as características físico-químicas do processo. Entretanto, o processo de adsorção em sistemas dinâmicos se aproxima mais do comportamento de sistemas industriais e deve, portanto, ser alvo de estudos na busca de novos adsorventes. O comportamento dinâmico envolve a saturação ao longo da coluna e parâmetros em relação ao tempo, espaço e comprimento da coluna de adsorção, simultaneamente, enquanto que,

nos experimentos em batelada, os parâmetros variam somente com o tempo VOLESKY (2001).

O sistema contínuo mais utilizado é o de colunas de leito fixo. Este sistema é constituído de uma coluna preenchida com o adsorvente selecionado para o componente que se deseja separar do efluente. O leito é dito fixo porque a vazão com a qual o fluido circula na coluna é suficientemente baixa para que as partículas sólidas do adsorvente não se movimentem. Com exceção de alguns sistemas em que o adsorvente é muito frágil, na maioria dos casos o fluido movimenta-se ascendentemente, portanto, nestas condições em colunas de leito fixo tem-se que a força da gravidade nas partículas sólidas é maior do que a força de arraste imposta pelo fluido percolando o leito.

O processo de adsorção em colunas de leito fixo é geralmente o mais empregado e tem como vantagens o pequeno espaço, simples operação, tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua, rendimento considerável, capacidade de acomodar variações na concentração de metais na alimentação e a melhor possibilidade de ampliação da escala de laboratório para a escala industrial (COSTA, 1998).

Neste tipo de sistema, a solução com o soluto em questão é bombeada para a coluna preenchida com o adsorvente, o que permite estudar a cinética do processo através da obtenção da curva de ruptura.

A Figura 2.5 mostra esquematicamente a curva de ruptura na qual se verifica que, durante um determinado tempo, o eluente que deixa a coluna tem uma concentração praticamente nula do soluto, até quando a concentração de soluto no eluente que deixa a coluna é cerca de 5% da concentração do fluido que entra na coluna. A quantidade adsorvida até este ponto é chamada de quantidade útil.

A partir desta condição, a concentração do efluente da coluna começa aumentar e ocorre a ruptura da coluna, apresentada na Figura 2.5. Isso acontece para o caso ideal em que o leito vai sendo saturada ao longo de seu comprimento. A região onde está ocorrendo a adsorção é chamada de zona de transferência de massa (ZTM). A ZTM se move de maneira homogênea e com velocidade constante quando a taxa de alimentação da carga no sistema é constante. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próxima da idealidade

(função degrau) o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de remoção. A ZTM depende de diversos parâmetros do equilíbrio do sistema, da vazão volumétrica e de taxas de transferência de massa tanto interna como externa à partícula (McCABE et al., 2001).

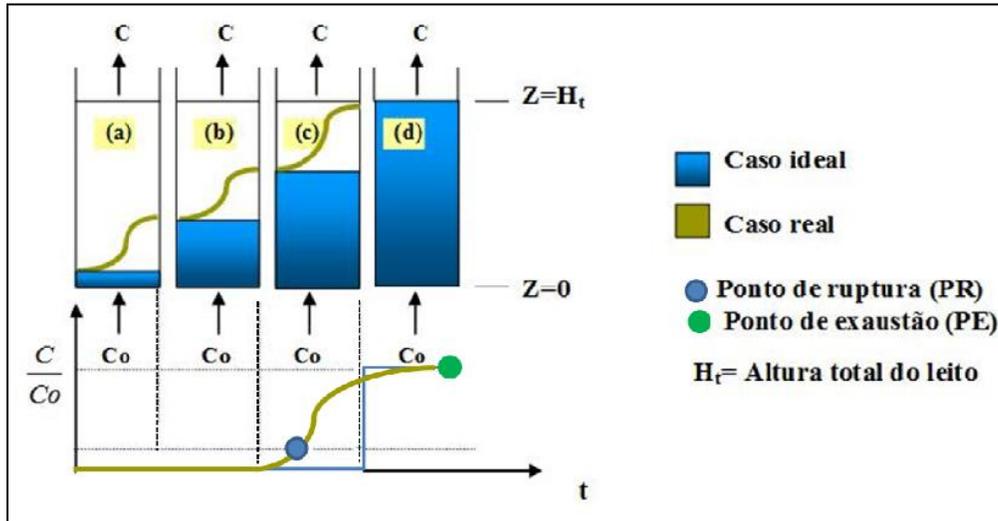


Figura 2.5 – Curva de adsorção (adaptado de BARROS et al., 2001).

Após o ponto de ruptura a concentração de saída da coluna aumenta rapidamente, o que caracteriza o início da saturação do sistema. Finalmente, quando a concentração de eluente não apresenta mudanças significativas e é aproximadamente igual à concentração inicial que alimenta a coluna, o sistema atingiu o ponto de exaustão, ou seja, não há mais transferência de massa e a concentração de alimentação da coluna e a do efluente são iguais e, portanto, C/Co é igual a um.

Em um processo ideal a dessorção ocorre de forma rápida e com a menor quantidade de efluente possível. Assim, a dessorção é mais eficiente quanto mais estreito e alto for o pico do gráfico da concentração de saída vs tempo, aproximando-se do esquema descrito na Figura 2.6. Portanto, a eficiência de dessorção em processos de coluna de leito fixo está relacionada à área abaixo da curva obtida experimentalmente.

O alargamento dos picos e, portanto, a diminuição da eficiência do processo, pode acontecer devido a alguns parâmetros, como por exemplo, aos diferentes caminhos possíveis seguidos pelo eluente (canais preferenciais), principalmente se a coluna não for devidamente empacotada ou a relação diâmetro interno da coluna/diâmetro da partícula não

for adequada (SEOLATTO, 2008). Outro motivo é se a interação do eluente com o metal for baixa. Neste caso, a dessorção ocorrerá gradualmente e de forma pouco eficiente.

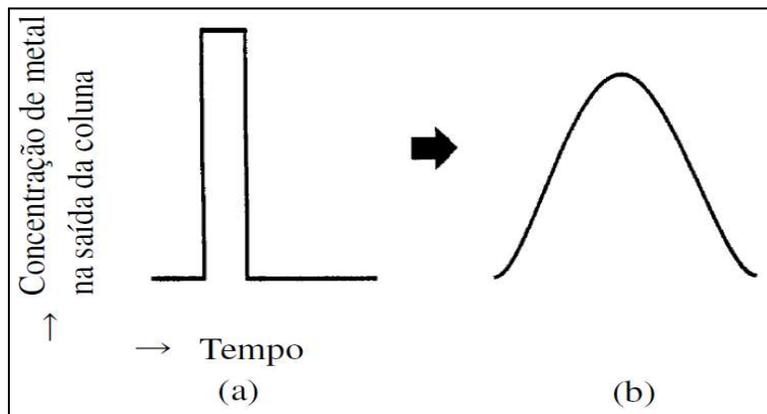


Figura 2.6 - Comportamento (a) ideal e (b) real da concentração de metal na saída da coluna de leito fixo (adaptado de SEOLATTO, 2008).

A minimização da largura dos picos ocorre quando se utiliza colunas com diâmetros internos pequenos, recheadas uniformemente com partículas uniformes e de tamanho adequado (SEOLATTO, 2008) e um eluente de grande afinidade pelos íons metálicos ou pelo adsorvente, sendo capaz de “romper” a ligação metal-adsorvente de forma rápida e eficaz.

CAPÍTULO 3

Neste capítulo é apresentada a metodologia detalhada da parte experimental realizada neste estudo: caracterização do bioadsorvente, ensaios de cinética e equilíbrio de adsorção, ensaios de dessorção, além das soluções e reagentes utilizados nesta etapa do trabalho.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparação do bioadsorvente e soluções metálicas

As mudas da macrófita foram cultivadas pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste) no curso de Engenharia de Pesca. As espécies coletadas foram lavadas com água destilada várias vezes e submetidas a um tratamento térmico em estufa a 55 °C por 24 h para facilitar o manuseio e, principalmente, evitar a proliferação de microorganismos. Esse material foi triturado e submetido à classificação em peneiras para separação em diversas faixas de diâmetro, de onde foi selecionado o diâmetro médio das partículas na faixa entre 0,35 a 0,71 mm. Durante a realização do trabalho foi utilizado material de um único lote cultivado.

Para o preparo das soluções sintéticas dos metais mono e multicomponente foram utilizados sais de nitrato, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ da marca VETEC. Todas as concentrações de soluções metálicas foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer modelo Analyst 100.

3.2. Caracterização do complexo biomaterial-metal pesado e análise de pH

As análises de caracterização tiveram como objetivo principal o conhecimento da composição química do biomaterial e das mudanças, em nível molecular, que ocorrem após o processo de adsorção.

Análise Morfológica

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para a análise da superfície do material. Foi empregada também a técnica de espectroscopia de energia dispersiva. Foi utilizado o equipamento LEO Electron Microscopy, modelo (MEV) Leo 440i e modelo (EDX) 6070.

Identificação de Grupos Funcionais

A técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) permitiu a investigação de grupos funcionais que estão presentes no bioadsorvente e a análise da ocorrência de modificações químicas após a adsorção dos íons metálicos. Os espectros foram obtidos na região entre 4.000 e 650 cm^{-1} com amostras em contato com uma microsonda de infravermelho acoplada a um microscópio óptico.

A interpretação completa de um espectro na região do infravermelho é bastante complexa principalmente porque a maioria das moléculas é muito grande e possui muitos movimentos diferentes de estiramento e deformações angulares das ligações como esquematizado na Figura 3.1. Entretanto, conforme MCMURRY (2007), não é necessária a interpretação completa dos espectros para a obtenção de informações estruturais úteis.

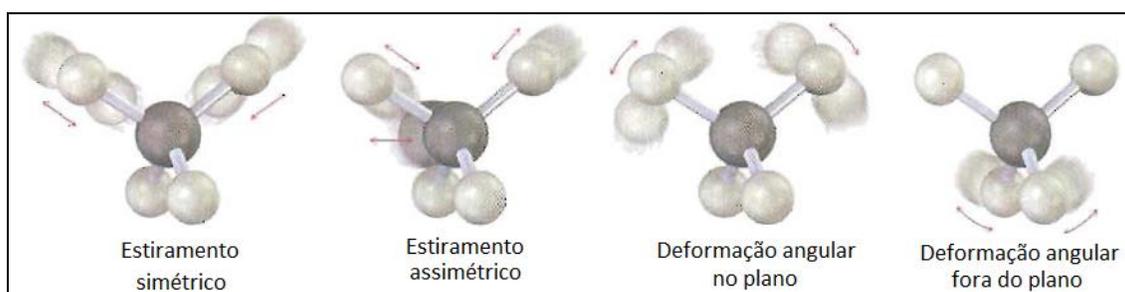


Figura 3.1 - Representação de tipos de vibrações de ligações químicas (adaptado de MCMURRY, 2007).

As análises e procedimentos de caracterização por MEV-EDX e FTIR foram efetuados antes e após os ensaios de bioadsorção dos metais para comparação e avaliação de mudanças após o processo.

Análise de pH ótimo

Para a análise do comportamento dos íons metálicos em solução aquosa em função do pH do sistema foi utilizado o software *HYDRA* (PUIGDOMENECH, 2004). Desta forma foi possível definir um pH ótimo para os ensaios de cinética e equilíbrio, além de assegurar que apenas o fenômeno de adsorção estaria ocorrendo e não a combinação deste com outros

fenômenos como por exemplo a microprecipitação, que poderia mascarar os resultados obtidos experimentalmente.

Bloqueio de grupos Funcionais

Para avaliar a importância de dois grupos funcionais na adsorção dos íons, a macrófita foi submetida ao contato com reagentes para bloquear os grupos carboxílicos e sulfônicos e, então, submetida ao processo de adsorção.

Os grupos carboxílicos foram esterificados de acordo com o trabalho de GARDEA-TORRESDEY et. al (1990), no qual 4 g de biomassa pré-tratada com NaOH foi colocada em 260 mL de metanol e 2,4 mL de HCl concentrado durante 6 h sob agitação. Após este período, a biomassa foi lavada sete vezes em batelada (10 g/L e 20 min/batelada). A esterificação de ácidos carboxílicos está representada na pela reação mostrada na Figura 3.2 (BHATNAGAR et al., 2012):

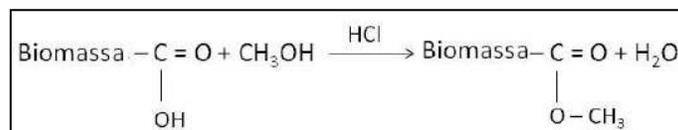


Figura 3.2 - Reação de esterificação de ácidos carboxílicos em meio ácido.

Para o bloqueio dos grupos sulfônicos, foi utilizada a metodologia do trabalho de FOUREST e VOLESKY (1996) em que 4 g da biomassa pré-tratada foi colocada em contato com 260 mL de metanol e 2,4 mL de HCl e deixado sob agitação por 48 h por três vezes. A cada 48 h a solução de metanol e ácido foi substituída.

Após o bloqueio dos grupos, foram realizados ensaios de adsorção com o material bloqueado para verificar a capacidade de adsorção da biomassa. Solução de Cu²⁺ (0,5 mmol/L) foi colocada em contato com 0,5 g da biomassa bloqueada sob agitação de 200 rpm por 4 h. Para avaliar a adsorção depois de esterificados os grupos carboxílicos, o sistema foi mantido em pH 4. Para avaliar os grupos sulfônicos, o sistema foi mantido em pH 2. A diferença do pH de cada processo se deve aos diferentes valores de pK_a dos ácidos carboxílicos e sulfônicos.

Pré-Tratamento com Ácido e Base

Neste trabalho foram avaliados dois tratamentos no biomaterial, um ácido e um básico. Estes foram realizados com base no trabalho desenvolvido por CHEN e YANG (2005) na proporção descrita de 10 g de material por 1 litro da solução de reagente. Os reagentes utilizados neste estudo foram o HCl + CaCl₂ e o NaOH.

A macrófita *A. pinnata* foi tratada em distintamente com solução 0,1 M de HCl + CaCl₂ e com solução 0,1 M de NaOH. Cerca de 2 g da macrófita *in natura* foram colocados em contato com 200 mL da solução reagente (ácida ou básica) por 24 h sob agitação de 200 rpm. Após este tempo, a macrófita foi filtrada e lavada repetidas vezes com água deionizada antes de ser colocada em estufa a 55 °C por mais 24 h.

Após o tratamento, o biomaterial foi utilizado em testes preliminares para avaliar o efeito do pré-tratamento na biomassa na adsorção dos metais. Os experimentos foram realizados nas seguintes condições: C₀= 5 mmol/L e 0,5 g de biomassa pré-tratada à mesma temperatura e agitação. Assim, os resultados obtidos para o material *in natura* e pré-tratado foram comparados e foi definida a melhor condição para as próximas etapas do trabalho.

3.3. Ensaios de Cinética de Bioadsorção em Batelada

Os ensaios da cinética de bioadsorção em sistema de banho finito foram realizados utilizando 500 mL de solução contendo cada um dos cinco metais de estudo em concentração de 0,5 mmol/L. A solução foi mantida em contato com 1 g da macrófita *in natura* ou tratada. Em função da baixa densidade do bioadsorvente, fez-se necessária uma agitação de 300 rpm para garantir o contato entre esse material e a solução de forma homogênea.

A partir dos resultados da especiação química, o pH foi mantido em um valor definido preliminarmente e ajustado, quando necessário, com solução de ácido nítrico ou hidróxido de sódio. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente (~ 25 °C).

No ensaio de cinética, a variação da concentração de metal em solução foi analisada retirando-se alíquotas em intervalos de tempos específicos e a concentração de íon metálico foi determinada usando um espectrofotômetro de absorção atômica. Os modelos cinéticos

de adsorção existentes na literatura e descritos no item 2.7 foram ajustados aos dados experimentais obtidos para descrever o comportamento cinético do processo.

3.4. Ensaios de Equilíbrio e Capacidade de Bioadsorção em Batelada

Para o estudo do equilíbrio da bioadsorção em batelada, a macrófita pré-tratada (0,2 g) foi colocada em contato com 200 mL de soluções de diferentes concentrações de íons metálicos nas mesmas condições de agitação, pH e temperatura dos ensaios de cinética.

Foram utilizados nove valores de concentrações iniciais para a elaboração das isotermas: 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mmol/L. Para analisar a influência da temperatura no sistema, foram realizados ensaios nas temperaturas de 25 e 45°C.

A capacidade de adsorção dos metais para cada concentração inicial foi calculada pelo balanço de massa descrito pela Equação 3.1:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (3.1)$$

Sendo:

q_e = capacidade de adsorção da macrófita [mmol/g de adsorvente];

C_i = Concentração inicial de metal na solução [mmol/L];

C_e = Concentração de metal na solução no equilíbrio [mmol/L];

V = volume da solução inicial [L];

m = massa de macrófita [g].

Os modelos de isotermas, apresentados no item 2.8 foram ajustados aos dados obtidos experimentalmente. Parâmetros obtidos de modelos de isotermas como a capacidade máxima de adsorção de soluto por unidade de massa do adsorvente e as constantes K_F e K_L são importantes para o conhecimento do processo e análise das condições que podem otimizá-lo. Além disso, foi possível avaliar a isoterma obtida e classificá-la quanto a sua condição favorável ou não.

3.5. Dessorção de metais em batelada

Nesta etapa, o objetivo é encontrar um eluente que apresente algumas características importantes: (i) tenha uma boa capacidade de eluição, regenerando o bioadsorvente; (ii) não danifique a estrutura do bioadsorvente, permitindo sua reutilização em ciclos adsorção/dessorção; (iii) apresentar pequena perda de massa do adsorvente no processo de dessorção. Além dessas características, ALDOR et al. (1995), sugerem outros aspectos importantes na escolha de um eluente como, por exemplo, a cinética do processo, o custo do eluente, a poluição que ele possa causar e a seletividade, quando existem diferentes íons no bioadsorvente.

Os ensaios de dessorção foram conduzidos em batelada nas mesmas condições de agitação e temperatura dos ensaios de bioadsorção. Inicialmente, foi realizada a saturação do adsorvente, colocando cerca de 0,5 g de macrófita em contato com 250 mL de solução metálica (1 mmol/L) até atingir o equilíbrio do equilíbrio. A macrófita saturada foi filtrada em papel filtro e colocada em estufa na temperatura de 55 °C por 24 h. Após a secagem, a macrófita saturada foi pesada e posteriormente colocada em contato com 250 mL da solução eluente. Neste trabalho foram avaliados três eluentes: HCl (0,1 M) e EDTA (0,05 M) em pH 4,5 e CaCl₂ (0,5 M) em pH 3. Amostras foram coletadas em tempos pré-determinados para obtenção da curva cinética de dessorção. Após o equilíbrio, a quantidade desorvida foi calculada pela Equação 3.2:

$$q_{el} = \frac{V}{m} \cdot C_e \quad (3.2)$$

Sendo:

q_{el} - quantidade de metal eluido [mmol/g];

V - volume de solução eluente [L];

m - massa de adsorvente na coluna [g];

C_e - concentração de íons metálicos no equilíbrio [mmol/L]

A eficiência da dessorção foi calculada pela Equação 3.3:

$$\text{eficiência (\%)} = \frac{C_{\text{ad},1}}{C_{\text{de}}} \quad (3.3)$$

Em que:

$C_{\text{ad},1}$ - concentração de íons metálicos no início da 1ª adsorção [mmol/L];

C_{de} - concentração de íons metálicos após a dessorção [mmol/L].

O biomaterial submetido à dessorção foi colocado em estufa nas mesmas condições anteriores e, em seguida, pesado e submetido a um novo ciclo de adsorção.

A porcentagem de massa perdida durante um ciclo adsorção-dessorção-adsorção foi calculada pela Equação 3.4:

$$\text{perda de massa (\%)} = \frac{m_o}{m_f} * 100 \quad (3.4)$$

Em que:

m_o - massa pesada antes da primeira adsorção [g];

m_f - massa pesada após a segunda adsorção [g].

3.6. Ensaios de bioadsorção em Sistemas Dinâmicos

A partir dos ensaios em batelada foram definidos os dois íons metálicos de maior afinidade pelo bioadsorvente para realização do estudo em sistema dinâmico (coluna de leito fixo). A remoção dos íons em fluxo contínuo foi avaliada individualmente e em sistemas binários com a razão molar entre os íons de 1:1.

A concentração total de íons na solução de alimentação foi de 1 mmol/L para todos os ensaios. Essa concentração foi escolhida de forma que nos ensaios bicomponente a concentração total da solução fosse a mesma utilizada nos ensaios monocomponente para efeito de comparação e avaliação da presença de mais de um íon em solução. Portanto, os ensaios em coluna foram realizados de acordo com a Tabela 3.1, que também apresenta o planejamento dos ensaios de dessorção que serão descritos no item 3.7. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) e a solução de alimentação teve o pH ajustado para 4,5. A massa utilizada para empacotar o leito em cada ensaio foi de

aproximadamente 0,97 g e a vazão da solução de alimentação foi fixada em 0,5 mL/min. As condições de pH e vazão foram definidas em ensaios preliminares.

Tabela 3.1 – Planejamento dos ensaios em coluna de leito fixo

Ensaio	Concentração (mmol/L)	
	Cu	Pb
1	1	-
2	-	1
3	0,5	0,5
4	dessorção	
5	0,5	0,5
6	dessorção	
7	0,5	0,5
8	dessorção	

Os ensaios dinâmicos foram conduzidos em uma coluna de vidro de 10 cm de altura e 0,7 cm de diâmetro encamisada. A solução de íons metálicos foi alimentada à coluna na parte inferior e foram coletadas automaticamente por coletor de fração (FC203 B da Gilson) amostras da solução na saída da coluna até o equilíbrio do processo (exaustão), conforme mostrado na Figura 3.3. Com os dados de concentração das amostras ao longo do tempo de processo foi possível obter as curvas de ruptura dos ensaios (C/C_0 vs t).



Figura 3.3 – Sistema de ensaios dinâmicos em que se pode ver: (1) solução metálica de alimentação; (2) bomba peristáltica; (3) coluna empacotada; (4) coletor de amostras; (5) solução de saída da coluna que não foi coletada e; (6) detalhe da coluna.

Do balanço de massa foi calculada a quantidade de metal adsorvido no leito. A área acima da curva de ruptura do sistema é proporcional à quantidade de metal retida, o que foi obtido pela Equação 3.5

$$q_t = \frac{c_o Q}{1000m} \int_0^t \left(1 - \frac{c|_{z=L}}{c_o}\right) dt \quad (3.5)$$

Em que:

q_t = capacidade total de adsorção [mmol de metal/g de adsorvente];

C_o = concentração inicial (alimentação) de metal [mmol/L];

Q = vazão volumétrica que alimenta a coluna [mL/min];

m = massa de adsorvente [g];

t = tempo [min];

$C|_{z=L}$ = concentração de metal na saída da coluna [mmol/L].

A capacidade de bioadsorção de metal até o ponto de ruptura da coluna é chamada de capacidade útil da coluna e pode ser calculada pela Equação 3.6:

$$q_u = \frac{c_o Q}{1000m} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{c|_{z=L}}{c_o}\right) dt \quad (3.6)$$

Em que:

q_u = capacidade útil da coluna [mmol/g de adsorvente];

t_r = tempo até a ruptura [min].

A zona de transferência de massa foi calculada pelo modelo simplificado proposto por GEANKOPLIS (1993) no qual se utiliza as definições de tempo total (t_t), tempo necessário para a saturação do leito; e tempo útil (t_u), tempo necessário para o sistema atingir o ponto de ruptura, neste trabalho arbitrado como 5% da concentração da solução de alimentação da coluna. O tempo total e o tempo útil podem ser calculados pelas com as Equações 3.7 e 3.8:

$$t_t = \int_0^t \left(1 - \frac{c|_{z=L}}{c_o}\right) dt \quad (3.7)$$

$$t_u = \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (3.8)$$

Com isso, foi determinada a altura útil da coluna e, posteriormente, a zona de transferência de massa pelas Equações 3.9 e 3.10:

$$H_u = \frac{t_u}{t_t} H_t \quad (3.9)$$

$$ZTM = H_t - H_u \quad (3.10)$$

Em que:

H_u - altura útil do leito [cm];

H_t - altura total do leito [cm];

ZTM - zona de transferência de massa [cm]

3.7. Avaliação do ciclo bioadsorção/dessorção

Nesta etapa do trabalho o objetivo foi avaliar a utilização do biomaterial em ciclos após etapas de dessorção. O eluente utilizado para o estudo dinâmico foi o que apresentou os melhores resultados na etapa de testes de dessorção em batelada.

O estudo de ciclo de bioadsorção e dessorção é essencial para avaliar um adsorvente como competitivo no tratamento de efluentes. Um bom adsorvente, dentre outras características importantes, deve adsorver o metal em um tempo razoavelmente baixo e precisa ser de fácil recuperação para reutilização sem comprometer as propriedades adsorptivas e estruturais do bioadsorvente.

A quantidade de metal dessorvida é dada pela área abaixo da curva concentração vs tempo multiplicada pela vazão de alimentação da coluna por grama de adsorvente como apresentado na Equação 3.11 (VOLESKY et al., 2003):

$$q_{el} = \frac{Q}{m} \int_0^t C. dt \quad (3.11)$$

Em que:

q_{el} - quantidade de metal dessorvido [mmol/g];

Q - vazão de alimentação de coluna [L/min];

METODOLOGIA

m - massa de adsorvente na coluna [g];

C - concentração de íons metálicos na saída da coluna [mmol/L].

CAPÍTULO 4

Neste capítulo são apresentados os dados obtidos ao longo do desenvolvimento do trabalho. Os resultados do processo de remoção de metais pesados pela macrófita *A. pinnata* encontram-se discutidos e abrangem a caracterização e pré-tratamentos, os ensaios cinéticos e de equilíbrio de adsorção em banho finito e os ajustes por modelos descritos do Capítulo 2, a dessorção em banho finito e os ensaios em coluna de leito fixo.

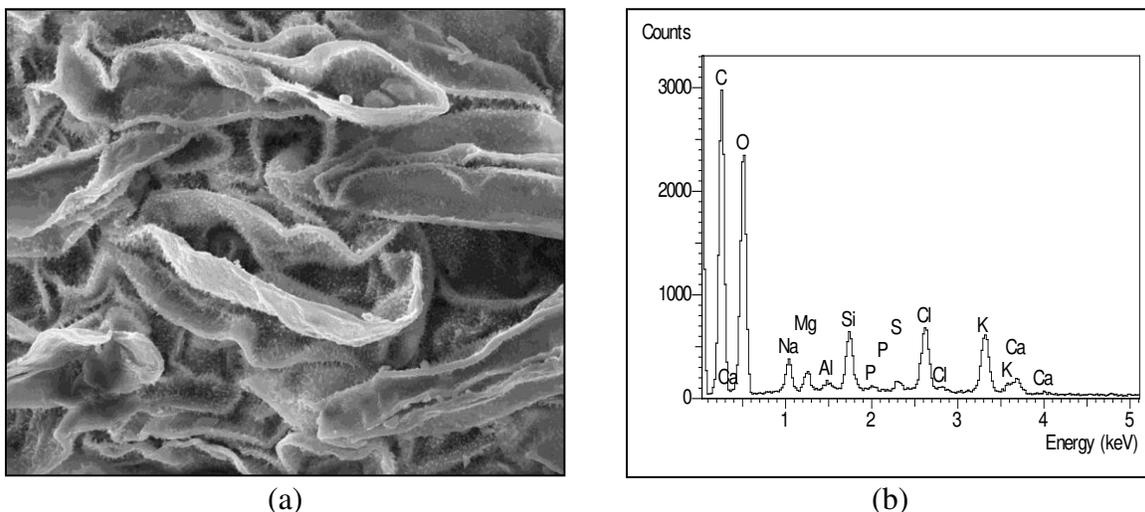
4. RESULTADOS

4.1. Caracterização: Morfologia de superfície, composição química e grupos funcionais e estudo de especiação

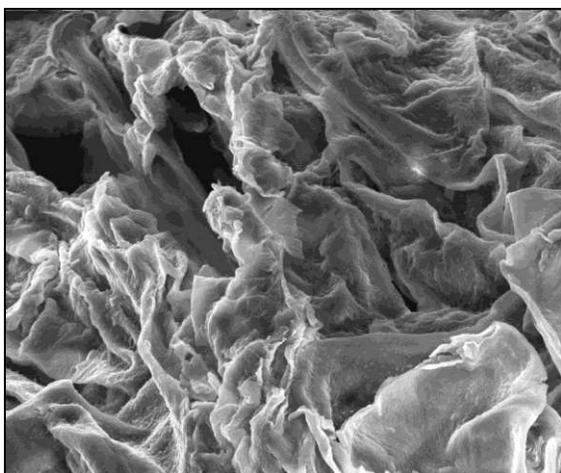
O conhecimento das propriedades físicas e química dos bioadsorventes (neste estudo, a macrófita *Azolla pinnata*) é essencial para compreender sua interação na ligação com o metal, sendo a afinidade seletiva e a manutenção da estrutura física os principais critérios para um bioadsorvente ser considerado atrativo para ser utilizado em processos como o de descontaminação da água (FOUREST e VOLESKY, 1996).

4.1.1 Morfologia e Composição Química

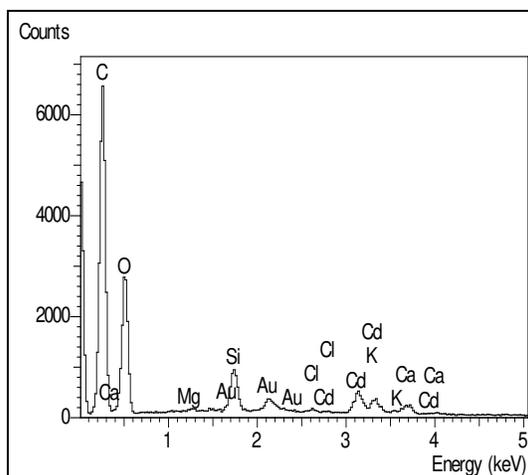
A Figura 4.1 apresenta os resultados relativos à análise da superfície da macrófita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o diagrama da análise elementar por EDX.



RESULTADOS E DISCUSSÃO



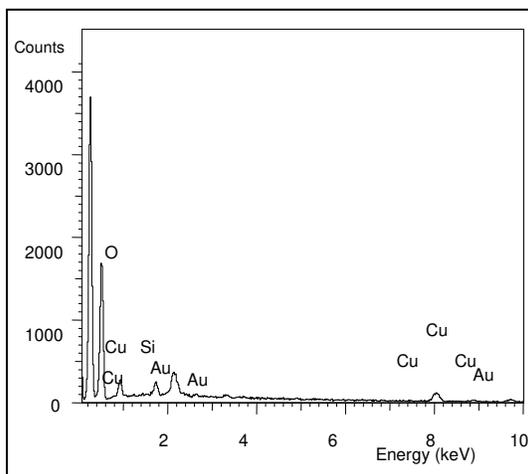
(c)



(d)



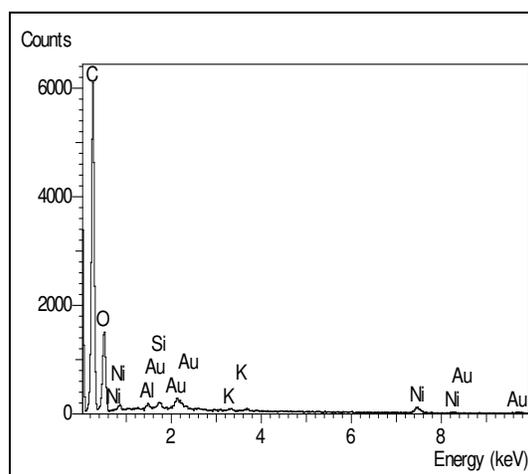
(e)



(f)



(g)



(h)

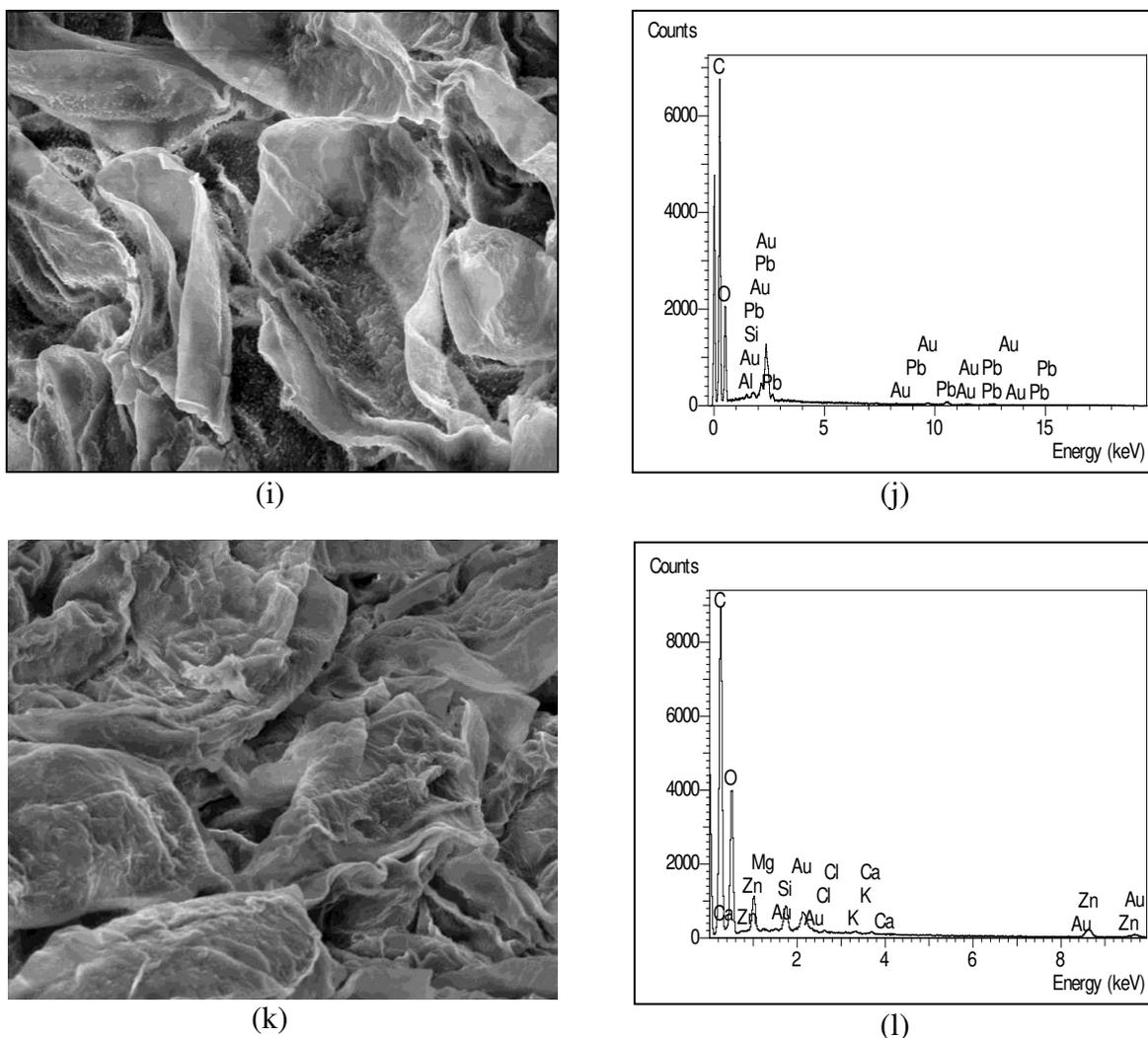


Figura 4.1 – MEV (a) para a macrófita *A. pinnata in natura* e para amostras saturadas dos íons (c) Cd^{2+} , (e) Cu^{2+} , (g) Ni^{2+} , (i) Pb^{2+} e (k) Zn^{2+} ; EDX para amostra (b) *in natura* e para amostras saturadas de íons (d) Cd^{2+} , (f) Cu^{2+} , (h) Ni^{2+} , (j) Pb^{2+} e (l) Zn^{2+} .

As análises de MEV foram realizadas antes e após o processo de adsorção dos íons metálicos para um aumento de 3000 vezes. Comparando-se a imagem obtida para a amostra *in natura* na Figura 4.1 (a) se pode observar que esta apresenta uma maior rugosidade do que as amostras saturadas (Figura 4.1 (c, e, g, i e k)) mostrando que a superfície é modificada após a adsorção.

A Tabela 4.1 apresenta a fração de cada elemento presente nas amostras da *A. pinnata*. Esta é uma análise qualitativa e pontual, ou seja, o valor de porcentagem de cada

elemento determinado pode variar dependendo da região analisada. Devido a porcentagem muito elevada em materiais orgânicos, o carbono e o oxigênio foram excluídas no cálculo, pois poderiam dificultar a avaliação da presença dos outros elementos.

Tabela 4.1 – Elementos presentes na macrófita *A. pinnata*.

Elemento	Porcentagem do elemento na Macrófita <i>Azolla pinnata</i> (%)					
	<i>In Natura</i>	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
Mg	7,02	2,05	-	-	-	-
Si	16,12	28,44	15,59	12,59	2,97	37,10
Cl	22,62	2,53	-	-	-	2,50
K	24,90	4,42	-	6,64	-	4,07
Ca	5,99	9,48	-	-	-	2,26
Na	17,15	-	-	-	-	-
P	1,14	-	-	-	-	-
S	2,69	-	-	-	-	-
Al	2,38	-	-	9,44	2,10	-
Cd	-	53,08	-	-	-	-
Cu	-	-	84,41	-	-	-
Ni	-	-	-	71,33	-	-
Pb	-	-	-	-	94,93	-
Zn	-	-	-	-	-	54,08

Na Tabela 4.1 verifica-se a presença dos elementos magnésio (Mg), potássio (K), cálcio (Ca) e sódio (Na) na amostra *in natura* e, após o processo de remoção dos íons metálicos, a porcentagem destes elementos diminuíram significativamente e desaparece em alguns casos. Como estes elementos inorgânicos são íons de competição, conclui-se que o fenômeno de troca iônica pode estar envolvido no processo. Como esperado, a maior porcentagem elementar é a do metal adsorvido em todos os casos. Nas amostras saturadas com metal, a presença de ouro (Au) é explicada por este material ser utilizado para o recobrimento da amostra para análise em MEV e sua porcentagem também foi desconsiderada nos valores apresentados na Tabela 4.1.

4.1.2 Grupos Funcionais

A análise de FTIR permite avaliar a presença de grupos funcionais nas amostras. A Figura 4.2 apresenta os espectros obtidos na região do infravermelho (FTIR) para a amostra *in natura* e pré-tratada com NaOH. Pode-se observar que as modificações foram bastante

acentuadas nas faixas 3308 para 3340 cm^{-1} , referentes às ligações O-H de compostos poliméricos e 1058 para 1031 cm^{-1} devido ao estiramento de O-H. Além disso, verifica-se o surgimento de picos em 1376 e 1240 cm^{-1} , devido à vibração C=O de ácidos carboxílicos e O-H de fenóis (GUIBAUD et al., 2003).

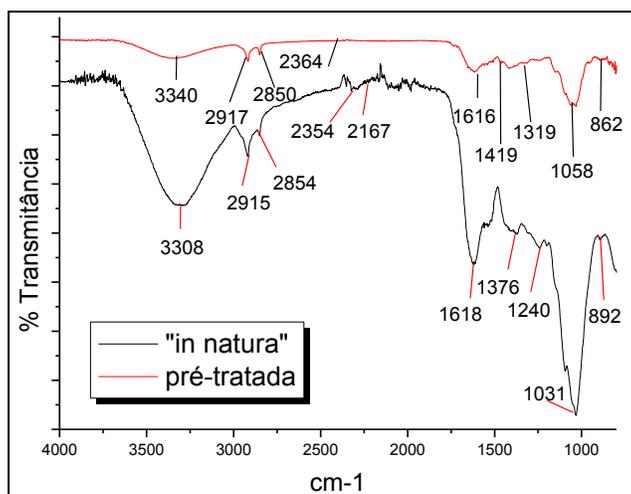


Figura 4.2 – Espectro da macrófita *A. pinnata in natura* e pré-tratada com NaOH.

Essas alterações indicam que o tratamento com NaOH pode ter aumentado os sítios ativos disponíveis para as ligações metálicas, provavelmente se ligando a prótons dos grupos funcionais onde se pode identificar modificações (FOUREST e ROUX, 1992). Além disso, o reagente não alterou significativamente a estrutura do biomaterial.

A Figura 4.3 apresenta os espectros das amostras saturadas com íons metálicos. As modificações após o processo de adsorção dos metais podem ser verificadas pela comparação com a amostra pré-tratada.

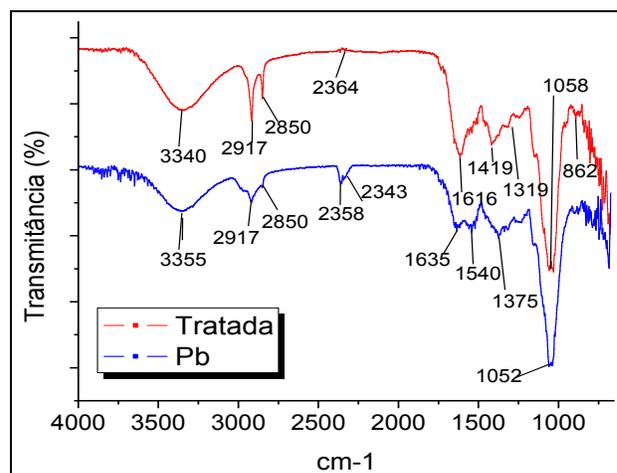
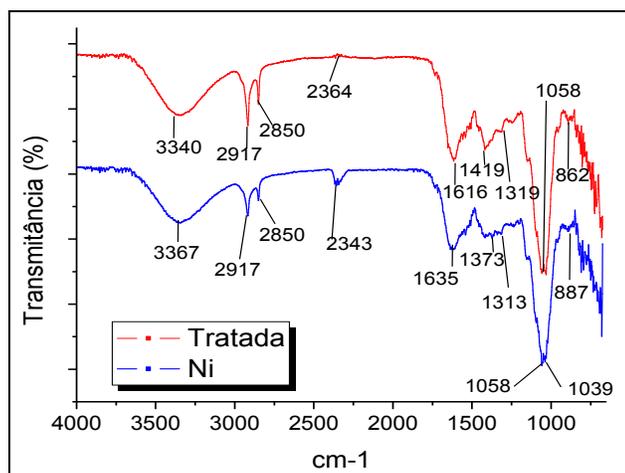
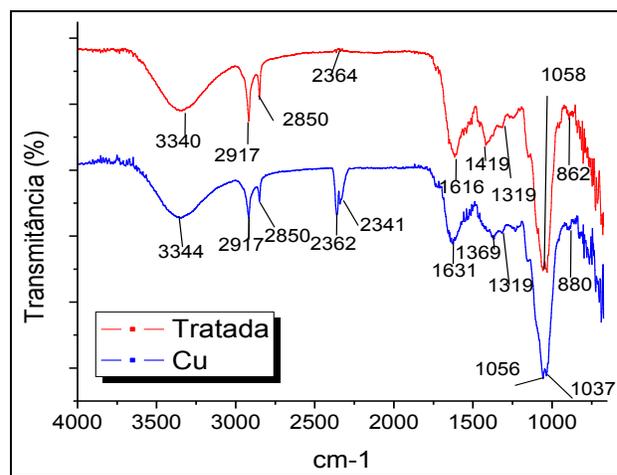
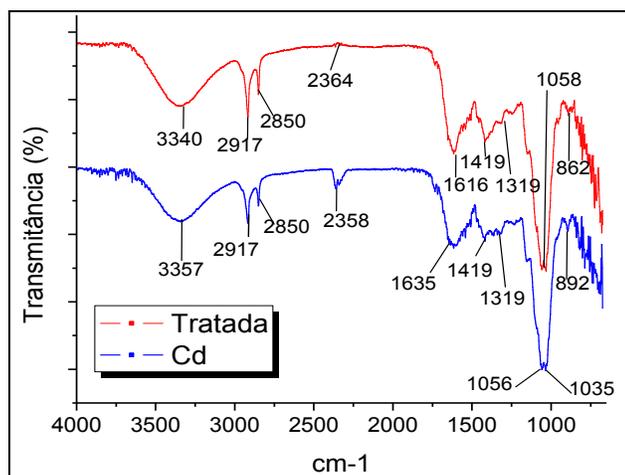
O pico em 1419 cm^{-1} é observado na macrófita tratada e sofreu modificações após a adsorção dos íons metálicos. Este pico é devido à ligação O-H de fenóis e ao estiramento de grupos carboxilatos (SAYGIDEGER et al., 2005). Carboxilatos também apresentam picos em cerca de 1630 cm^{-1} (CHEN e YANG, 2005) onde, pelos espectros, também se podem observar alterações após o processo de adsorção.

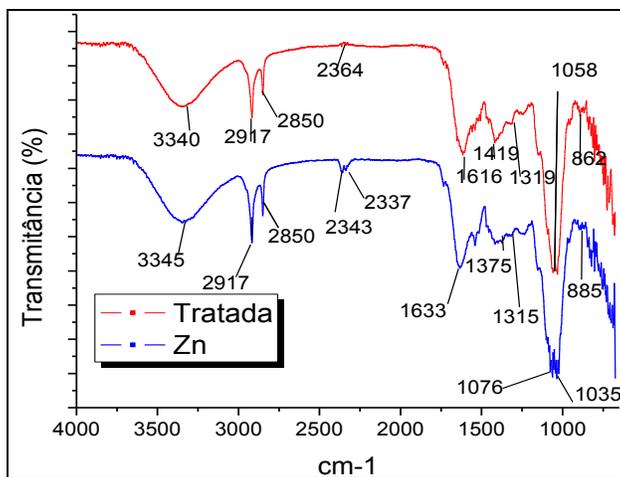
Modificação acentuada ocorreu após a adsorção de todos os metais e foi verificada pelo surgimento do pico na região próxima de 2340 cm^{-1} . Segundo SCHIMMEL (2008), os

RESULTADOS E DISCUSSÃO

picos entre 2250 e 2400 cm^{-1} correspondem às ligações C=O de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.

Picos em torno de 850 e 1240 cm^{-1} indicam a presença de grupos sulfonatos. Contudo, esses picos não são facilmente detectados, indicando que estes grupos podem estar presentes, porém em pequenas quantidades. O mesmo resultado foi encontrado por FOUREST e VOLESKY (1996), no qual picos nesta faixa não foram observados no espectro infravermelho da alga *S. fluitans* e, por cromatografia, os autores encontraram uma pequena quantidade deste grupo na biomassa (0.275 mmol/g de biomassa).





(e)

Figura 4.3 – Comparação do espectro de infravermelho para a macrófita *A. pinnata* pré-tratadas e saturadas dos íons (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} , (c) Ni^{2+} , (d) Pb^{2+} e (e) Zn^{2+} .

A Tabela 4.2 apresenta de forma resumida as bandas encontradas em cada análise. Podem-se verificar os deslocamentos ocorridos após a saturação com o metal e alguns grupos funcionais e ligações atribuídos às faixas (BHATNAGAR et al., 2012; LI et al., 2011; BARDAKÇI e BAHÇELI, 2010; TAN et al., 2010; CHEN e YANG, 2006; SAYGIDEGER et al. 2005).

Tabela 4.2 – Bandas e deslocamentos no espectro de infravermelho e grupos funcionais atribuídos às faixas de comprimento.

Grupos Funcionais	Pré-tratada (cm^{-1})	Cd^{2+} (cm^{-1})	Cu^{2+} (cm^{-1})	Ni^{2+} (cm^{-1})	Pb^{2+} (cm^{-1})	Zn^{2+} (cm^{-1})
Estiramento O-H e N-H	3340	3344	3367	3367	3355	3345
CH_2 e CH_3	2850- 2917	2850- 2917	2850- 2917	2850- 2917	2850- 2917	2850- 2917
C=O	2364	2358	2341- 2362	2343	2343- 2358	2337- 2343
O-H, COO^- e C-N	1616	1635	1631	1635	1635	1633
Vibração O-H (álcool)	1376	-	1369	1373	1375	1374
C-O (álcool)	-	1035	1037	1039	-	1035

A análise dos espectros mostra que os principais grupos que sofreram modificações após o processo de adsorção foram os carboxilatos (principalmente de ácidos carboxílicos) e as hidroxilas e que, portanto, essas funções podem ter um papel importante na adsorção.

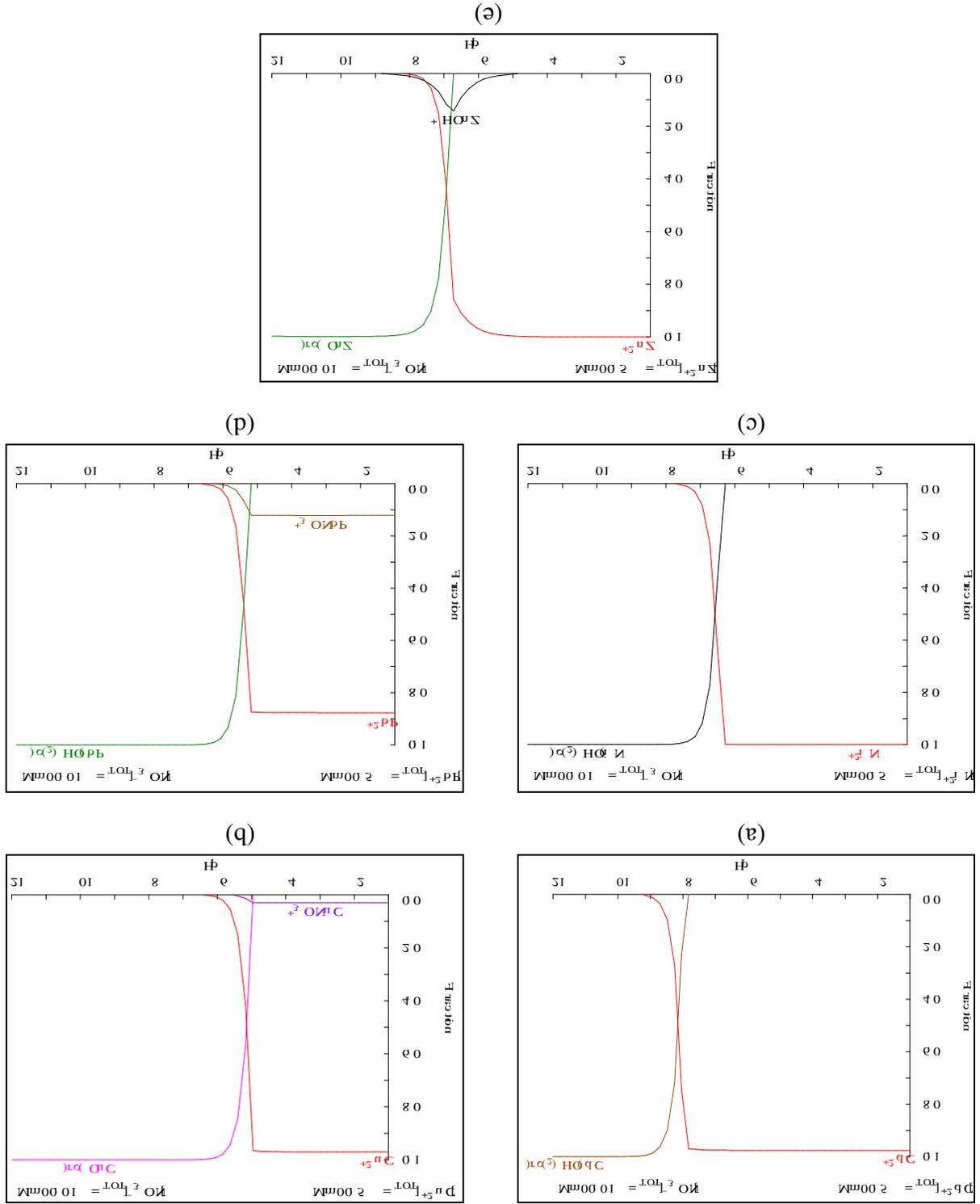
4.1.3 *Especiação dos metais*

O pH é um parâmetro de grande importância no estudo do fenômeno da adsorção de metais pesados. Quanto mais ácida é a solução, maior será a concentração de H^+ no meio, o que dificulta a adsorção dos íons metálicos por uma possível competição entre este íon e os íons metálicos pelos sítios ativos disponíveis (JIMENEZ et al., 2004). Além disso, a carga superficial dos grupos funcionais presentes no adsorvente pode variar de acordo com o valor do pH do meio, aumentando ou diminuindo a quantidade de sítios ativos com carga negativa que estão disponíveis para adsorver os metais positivos (FARINELLA et al., 2007).

Em sistemas com valores altos de pH pode ocorrer a precipitação dos metais (nas formas de óxidos ou hidróxidos). Portanto, deve-se manter o pH da solução em um valor suficientemente baixo para evitar a precipitação e, conseqüentemente, a precipitação dos metais; e suficientemente alto para minimizar a competição com os prótons pelos sítios de adsorção e aumentar a carga superficial negativa do adsorvente. Além disso, na definição do pH a ser utilizado no processo deve ser considerado também o efeito da alteração nas características do bioadsorvente. Valores extremos de pH (muito altos ou muito baixos) podem afetar a estrutura química e física dos biomateriais, afetando a capacidade de bioadsorção.

Para a escolha de um valor ótimo de pH, foi construído o diagrama de especiação dos metais com o objetivo de analisar as espécies que podem estar presentes no sistema. O diagrama foi construído no maior valor de concentração inicial de solução utilizada neste trabalho (5 mmol/L) para cada um dos íons estudados. Isto porque, garantindo que nas maiores concentrações o metal está solubilizado na forma de íons, nas concentrações menores, a um mesmo valor de pH e temperatura, se garante que os metais também estarão solubilizados e, com isso, não ocorrerá precipitação. A Figura 4.4 apresenta os diagramas de especiação gerados pelo software Hydra (PUIGDOMENECH, 2004).

Figura 4.4 – Diagrama para os íons (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} , (c) Ni^{2+} , (d) Pb^{2+} e (e) Zn^{2+} .



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como pode ser observado na Figura 4.4, em valores baixos de pH existe uma predominância dos íons no estado 2^+ . A partir do pH 5, os íons cobre e chumbo começam a precipitar, enquanto os outros metais precipitam somente a partir do pH 6.

É importante ressaltar que esta simulação foi realizada considerando apenas presença de um metal em meio aquoso, pois durante os ensaios de bioadsorção, o contato do bioadsorvente com a solução pode alterar o sistema com a liberação de outras espécies iônicas. Porém, para efeito de solubilidade, esta simulação pode oferecer uma boa aproximação do sistema real.

Considerando apenas o valor de pH que evita a precipitação, cada íon metálico poderia ser submetido à adsorção em um valor diferente deste parâmetro. Porém, para comparação de resultados entre os metais e considerando que serão realizados ensaios em sistemas binários, foi definido o mesmo valor, no caso, pH igual a 4,5 em todos os ensaios e para todos os metais.

4.1.4 Bloqueio de Grupos Funcionais

O processo de bioadsorção de metais pesados é resultado não apenas de um único mecanismo, mas de uma mistura complexa de vários mecanismos e etapas. Na avaliação da composição química foi verificado que a troca iônica pode estar envolvida e que vários grupos funcionais podem possuir sítios ativos para íons metálicos. Grupos funcionais presentes em uma grande variedade de biomassa têm apresentado maiores parcelas de contribuição nas ligações com metais como os grupos carboxílicos e sulfônicos (FOUREST e VOLESKY, 1996; SHENG et al., 2004). Alguns outros grupos também podem contribuir para a bioadsorção, como as hidroxilas e as proteínas. Porém, os grupos hidroxilas (contidos em muitos polissacarídeos), só se tornam ativos em $\text{pH} > 10$ e as proteínas, em $\text{pH} > 8$ (BHATNAGAR et al., 2012). Portanto, pode-se inferir que suas contribuições neste estudo devem ser mínimas nos valores de pH trabalhados.

Para avaliar a importância dos grupos carboxílicos e sulfônicos qualitativamente, os grupos carboxílicos foram esterificados e os sulfônicos foram bloqueados e, após esses procedimentos, a biomassa modificada foi testada para a adsorção de cobre. Os valores de pH utilizados nos ensaios (pH 4 e 2 para a avaliação dos grupos carboxílicos e pH 2 para os

RESULTADOS E DISCUSSÃO

grupos sulfônicos) têm relação com a constante ácida (pK_a) de cada grupo estudado. O pK_a dos carboxílicos, comumente presentes na parede celular de plantas aquáticas, está na faixa entre 3 e 5; enquanto que o pK_a dos sulfônicos está entre 1 e 2,5 (BHATNAGAR et al., 2012; SHENG et al., 2004). Em valores de pH menores do que o pK_a dos grupos, estes se encontram protonados, reduzindo a possibilidade de ligações com íons positivamente carregados (RAKHSAAEE et al., 2009). O resultado da adsorção do biomaterial modificado está apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Resultado da adsorção de íons cobre após bloqueio de grupos funcionais.

	Esterificação de grupos carboxílicos (pH 4)		Esterificação de grupos carboxílicos (pH 2)		Bloqueio de grupos sulfônicos (pH 2)	
	q (mmol/g)	diminuição (%)	q (mmol/g)	diminuição (%)	q (mmol/g)	diminuição (%)
pré-tratada	0,191	51,33	0,191	75,31	0,191	92,27
bloqueada	0,093		0,047		0,015	

O bloqueio dos grupos funcionais resultou em uma queda muito acentuada na capacidade de adsorção de íons cobre, quando comparada à capacidade da macrófita que não foi bloqueada (pré-tratada). Como observado anteriormente, o valor de pH 4 está muito perto do pH ótimo escolhido para o sistema e, ainda assim, pode-se ver que a diminuição da capacidade de adsorção foi de mais de 50% após a esterificação. Alguns autores quantificaram os grupos carboxílicos existentes em biomateriais através de titulação potenciométrica e a quantidade restante após a esterificação destes grupos e mostraram uma boa correlação entre a quantidade de grupos esterificados e a diminuição na capacidade de adsorção de íons metálicos (BHATNAGAR et al., 2012).

Quando o sistema foi submetido a um valor de pH 2, a quantidade adsorvida reduziu em mais de 75%, porém ainda existe remoção de íons significativa. Como neste valor de pH os grupos carboxílicos estão protonados, a remoção ocorrida é atribuída aos grupos sulfônicos, que é, portanto, significativa principalmente em valores baixos de pH (FOUREST e VOLESKY, 1996).

No caso da adsorção da biomassa que teve os grupos sulfônicos bloqueados, pode-se observar que a capacidade de adsorção foi extremamente baixa, tendo sido reduzida em mais de 90%. Isso evidencia a existência de outros grupos funcionais, além do fenômeno de troca iônica, que têm uma parcela pequena na capacidade de adsorção dos íons Cu^{2+} pela macrófita. FOUREST e VOLESKY (1996) testaram a bioadsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} pela *S. fluitans* depois de esterificada e mostraram um decréscimo de 80 e 95% na capacidade de remoção, respectivamente. Isso mostra que a natureza do íon é importante na análise quantitativa do decréscimo na capacidade de bioadsorção após o bloqueio de funcionais. Porém, qualitativamente, é possível inferir que, independentemente do íon estudado, a diminuição dos sítios ativos disponíveis é drástica. Apesar deste estudo ter sido realizado apenas para o cobre, os resultados provavelmente podem ser extrapolados para os outros íons.

Esses resultados indicam que, principalmente no valor de pH proposto de 4,5, os grupos carboxílicos são de extrema importância na adsorção de metais pesados pela macrófita *A. pinnata*.

4.2. Efeito do Tratamento no Bioadsorvente

Os tratamentos ácido e básico foram realizados com o objetivo de aumentar a capacidade de adsorção e melhorar a resistência mecânica da macrófita para os ensaios em leito fixo. A escolha dos reagentes e suas concentrações tiveram como base os melhores resultados obtidos no trabalho de CHEN e YANG (2005). Foi definido o íon cobre para avaliar os dois reagentes (NaOH e HCl+CaCl₂ a 0,1M) por este ser o metal que apresentou capacidade de adsorção intermediária dentre os metais estudados em ensaios preliminares.

A Tabela 4.4 mostra que o tratamento ácido não apresentou uma melhora significativa em relação ao material *in natura*, porém o tratamento básico se mostrou eficiente, aumentando a capacidade de adsorção da macrófita em mais de 12%.

Os resultados obtidos por CHEN e YANG (2005) mostraram que os grupos hidroxila, amino e carboxila proporcionam mais sítios de adsorção para as ligações com o metal através da eluição de íons H^+ dos sítios ativos. Isso é confirmado com resultados de outros

RESULTADOS E DISCUSSÃO

trabalhos que mostraram que o tratamento básico aumenta os sítios ativos disponíveis no biomaterial (SINGH et al., 2008; CHEN e YANG, 2005). É importante ressaltar que a perda de massa é um fator importante a ser considerado quando se trata um biomaterial com um reagente químico. O tratamento com HCl acarretou em uma perda de massa de 43%, enquanto o tratamento com NaOH se mostrou mais agressivo com o biomaterial, chegando a uma perda de massa de 48%. Porém, pela alta disponibilidade e baixo custo das plantas aquáticas, pode-se considerar que a perda de massa não é um fator decisivo na opção por estes pré-tratamentos.

Tabela 4.4 – Valores de capacidade de adsorção de Cu pela biomassa *A. pinnata in natura* e pré-tratada.

	Capacidade de adsorção (mmol/g)	Aumento na capacidade de adsorção (%)
<i>in natura</i>	0,170	-
HCl+CaCl₂	0,172	1,18
NaOH	0,191	12,35

A utilização de qualquer pré-tratamento no biomaterial implica em elevação do custo pela utilização de um reagente, devido à adição de uma etapa ao processo e pela perda de massa do material. Por isso, é necessário analisar se a melhora nos resultados obtidos compensa esse aumento de custo. A capacidade de adsorção do biomaterial tratado com NaOH apresenta melhora, porém para justificar a utilização do pré-tratamento básico, foi analisada também a eficiência de remoção.

Pela Figura 4.5 se observa que a eficiência de remoção do metal salta de cerca de 71% para mais de 85% quando a concentração inicial de metal foi 0,5 mmol/L. Isso significa que, em uma única etapa de processo, o efluente passou de uma concentração de cerca de 32 para 4.8 ppm, enquanto que a macrófita *in natura* foi capaz de reduzir a concentração do efluente apenas para 9 ppm em uma etapa.

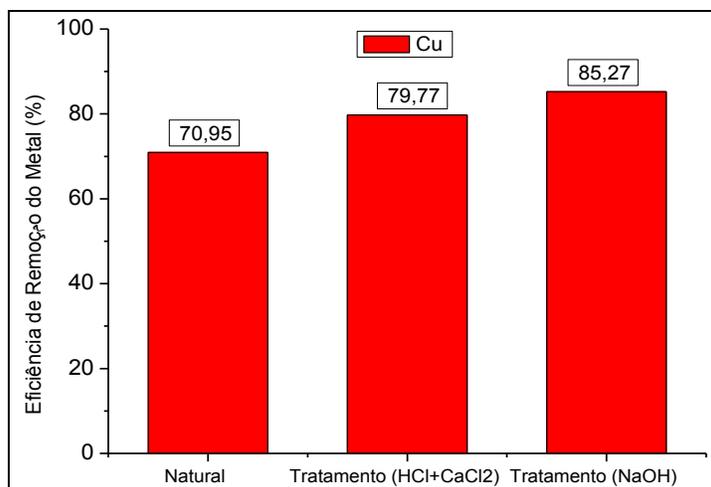


Figura 4.5 – Comparação da eficiência de adsorção da macrófita *A. pinnata in natura* e macrófita tratada com ácido e com base para íons Cu^{2+} .

A bioadsorção é um tratamento, usualmente, de polimento que possui como objetivo principal a redução de baixas concentrações de metais, sendo esta redução suficiente para que sejam atingidos níveis legais de descarte, o que é uma condição difícil de obter com processos de tratamentos convencionais. Portanto, o aumento obtido na capacidade de remoção de metais e na eficiência do processo justifica o pré-tratamento do bioadsorvente. Assim, optou-se por fazer o tratamento básico com NaOH para os ensaios de cinética, equilíbrio e adsorção/dessorção em batelada e em coluna de leito fixo.

4.3. Comparação do material *in natura* e pré-tratado

Resultados dos ensaios de cinética de remoção de metais realizados com o material tratado foram comparados aos obtidos com os do bioadsorvente *in natura*. O tratamento aumentou significativamente a capacidade de adsorção para todos os metais avaliados, conforme pode ser observado na Figura 4.6.

Verifica-se que o níquel é o íon menos adsorvido pelo material antes do tratamento e foi o único metal que apresentou comportamento cinético na condição *in natura* mais rápido, atingindo o equilíbrio antes de 30 min de processo. Esse comportamento pode ser resultado da menor afinidade apresentada pelo níquel, isso indica que a quantidade de ligações entre esse íon é menor do que para os outros íons, o que torna o processo é mais rápido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

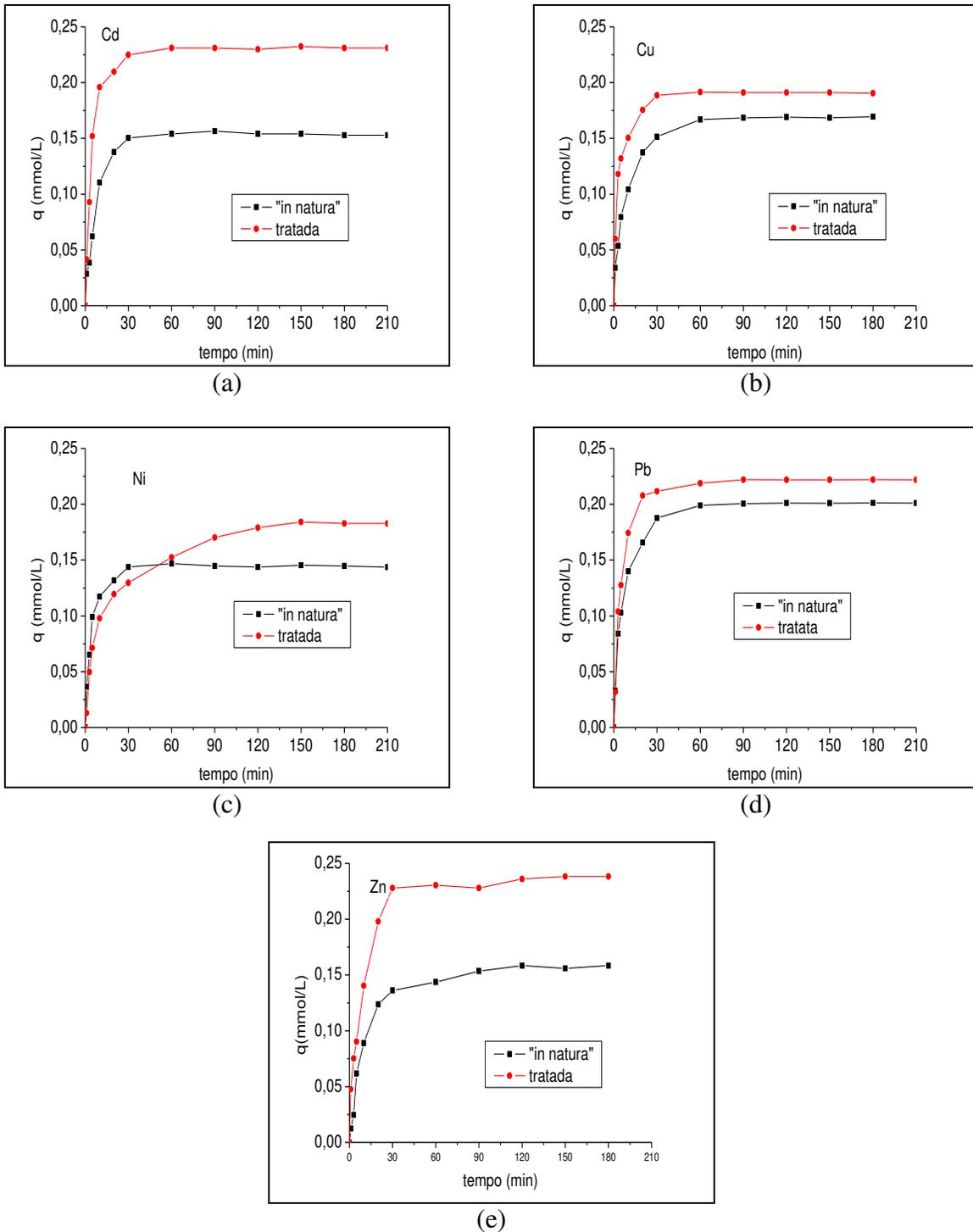


Figura 4.6 - Comparação da capacidade de adsorção da macrófita *A. pinnata* *in natura* e alga tratada para os íons (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} , (c) Ni^{2+} , (d) Pb^{2+} e (e) Zn^{2+} .

A Tabela 4.5 apresenta os valores de eficiência de remoção dos íons metálicos da solução e seu aumento após o tratamento. Pode-se ver que o tratamento aumentou a capacidade de adsorção para todos os íons estudados. Essa melhora foi mais pronunciada nos íons que tinham menor capacidade de adsorção antes do tratamento. Para o cádmio e para o zinco esse aumento atingiu valores de mais de 50%.

Tabela 4.5 – Comparação entre a capacidade de adsorção da *A. pinnata* antes e após o tratamento básico.

Íon Metálico	Capacidade de adsorção (mmol/g)		
	<i>In natura</i>	Tratada	Aumento(%)
Cd²⁺	0,153	0,231	50,98
Cu²⁺	0,170	0,191	12,35
Ni²⁺	0,144	0,182	26,39
Pb²⁺	0,201	0,222	10,45
Zn²⁺	0,158	0,238	50,63

Os resultados mostram que a macrófita tem boa afinidade pelos metais avaliados e, ainda, que o biomaterial tratado não demonstrou preferência individual acentuada por nenhum dos íons metálicos, visto que os valores de capacidade de adsorção obtidos são bem próximos, no caso, entre 0,18 e 0,24 mmol/L para a concentração inicial de 0,5 mmol/L.

4.4. Cinética de Bioadsorção

Existem muitas condições que podem interferir no comportamento da cinética de adsorção como, por exemplo, agitação do meio, propriedades estruturais do adsorvente (composição, carga superficial, topografia e área da superfície, etc.), quantidade de adsorvente, propriedades dos íons estudados, concentração inicial das espécies iônicas e mesmo a presença de outros íons metálicos que possam competir pelos sítios ativos disponíveis (ARICA et al., 2004).

Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula foram utilizados para descrever a cinética para todos os íons. Os resultados dos dois primeiros modelos estão mostrados na Figura 4.7 e Tabela 4.6. Pode-se verificar

RESULTADOS E DISCUSSÃO

que ambos os modelos apresentaram bom ajuste aos dados experimentais, com elevado valor do coeficiente de determinação para a maioria dos íons metálicos.

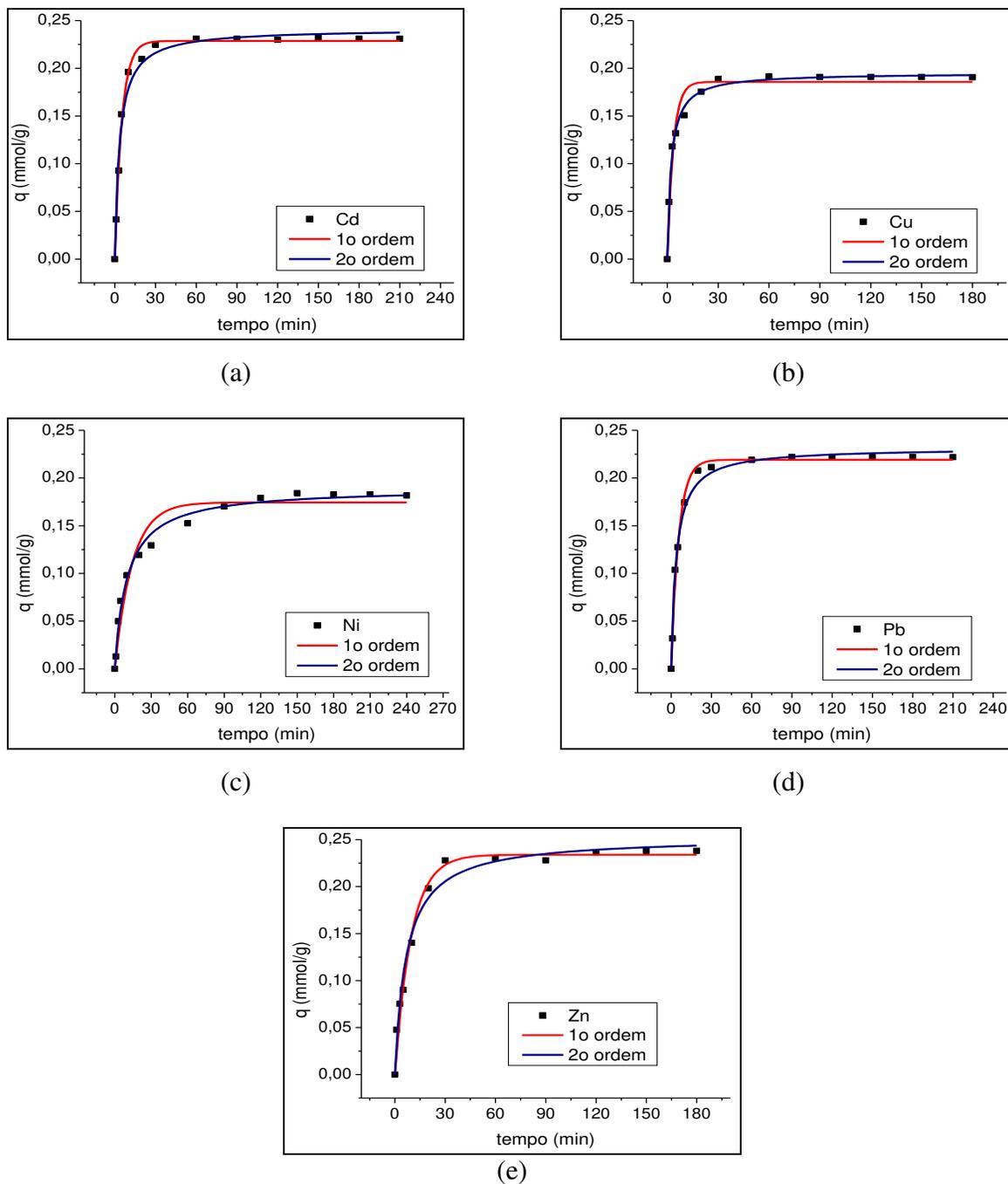


Figura 4.7- Ajuste dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para os íons de (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} , (c) Ni^{2+} , (d) Pb^{2+} e (e) Zn^{2+} adsorvidos na macrófita *A.*

pinnata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quando se compara os valores de capacidade de adsorção obtidos pelos modelos de pseudoprimeira (q_1) e pseudossegunda (q_2) com o valor obtido experimentalmente (q), observa-se que os valores do modelo de pseudoprimeira ordem encontram-se mais próximos dos dados experimentais obtidos para o Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , apresentando um desvio de 0,87, 1,37 e 1,71% (q_1 em relação a q), sendo, portanto, o modelo que melhor descreve os dados experimentais para esses íons. Enquanto os valores de capacidade de adsorção obtidos pelo ajuste do modelo de pseudossegunda ordem (q_2) foi o que melhor se aproximou dos dados obtidos para o Cu^{2+} e o Ni^{2+} , apresentando desvios de 2,55 e 4,21% (q_2 em relação a q).

Tabela 4.6 – Parâmetros dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem e valor de capacidade de adsorção obtido experimentalmente.

Íons	Modelo de pseudoprimeira ordem			Modelo de pseudossegunda ordem			Valor experimental
	q_1 (mmol/g)	k_1 (1/h)	R^2	q_2 (mmol/g)	k_2 (g/mmol*min)	R^2	q (mmol/g)
Cd^{2+}	0,229	0,194	0,995	0,241	1,205	0,986	0,231
Cu^{2+}	0,186	0,283	0,971	0,196	2,291	0,995	0,191
Ni^{2+}	0,174	0,07	0,962	0,19	0,097	0,991	0,182
Pb^{2+}	0,219	0,178	0,991	0,231	1,158	0,992	0,222
Zn^{2+}	0,234	0,102	0,988	0,248	0,620	0,985	0,238

Os mecanismos que governam a transferência de massa durante a adsorção podem ser simplificados em etapas. A difusão no filme externo não é limitante na resistência à transferência de massa quando a agitação do sistema é suficientemente alta para evitar gradientes de concentração na solução; a sorção é vista como um mecanismo quase instantâneo; assim, a resistência à transferência de massa externa à partícula e intrapartícula são provavelmente os fenômenos que controlam cinética do processo (GUIBAL et al., 1998). Para VOLESKY (2001), as reações de sorção são rápidas e, usualmente, esta não é a etapa que controla a taxa do processo de bioadsorção. A difusão intrapartícula é normalmente a etapa limitante nesses processos e, portanto, a etapa que controla a taxa de todo o processo. A Figura 4.8 apresenta o ajuste do modelo de difusão intrapartícula e mostra as três etapas previstas por este modelo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

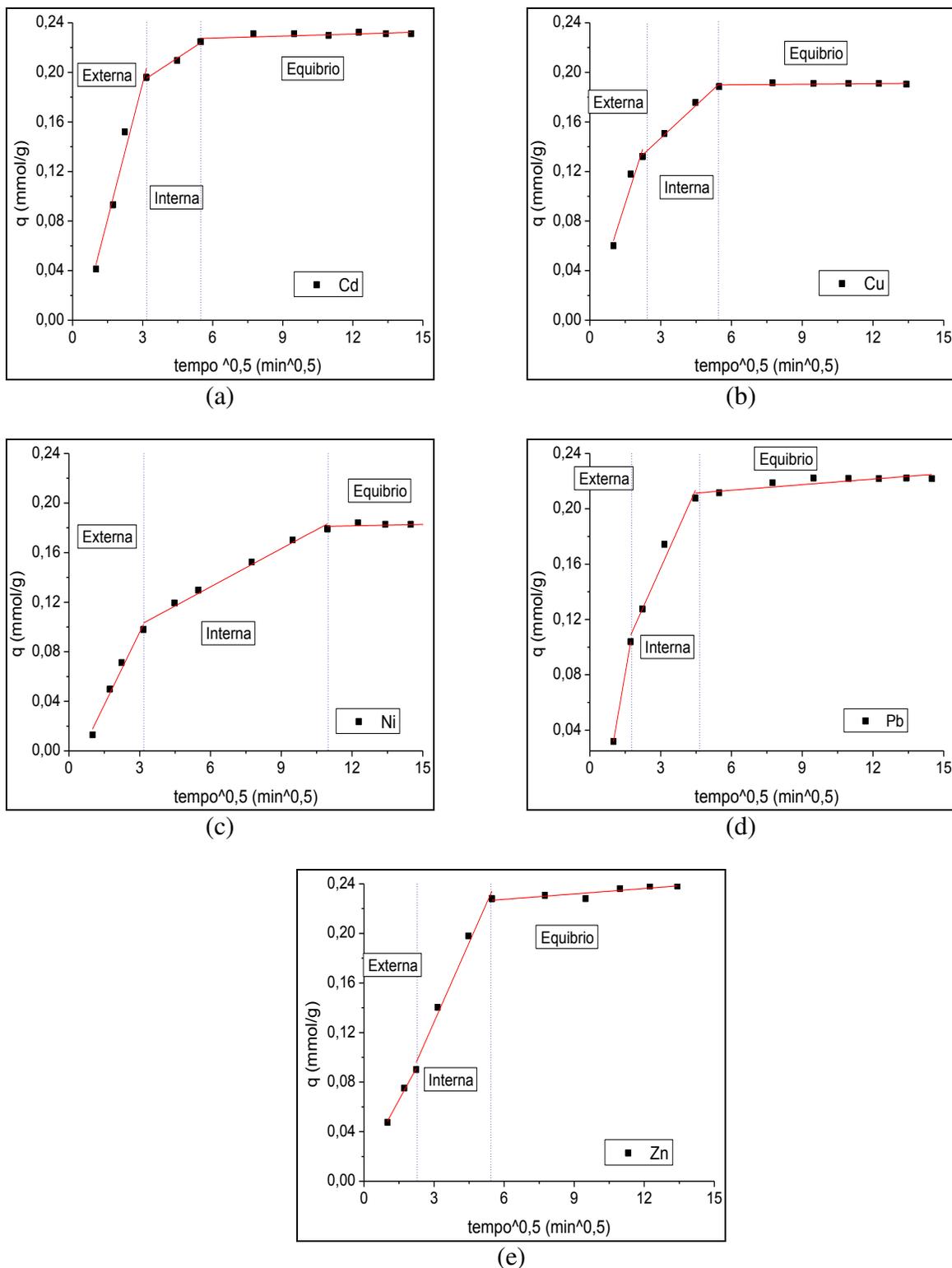


Figura 4.8 – Difusão intra partícula para a adsorção de (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} , (c) Ni^{2+} , (d) Pb^{2+} e (e) Zn^{2+} em *A. pinnata*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo CHEN et al. (2003), quando a concentração de metal no bioadsorvente é plotada em relação ao tempo^{0,5} (modelo proposto por WEBER e MORRIS, 1962), pode-se assumir que o comportamento de curva resultante apresentará três etapas distintas: o primeiro estágio linear onde ocorre uma rápida difusão externa (atribuída à difusão Bulk); o segundo estágio linear é uma adsorção gradual onde a difusão intrapartícula é o limitante; e o estágio final do equilíbrio onde a difusão intrapartícula decresce devido ao pequeno número de sítios ativos disponíveis para a adsorção.

Quando a adsorção é gradual é provável que o processo e a velocidade sejam controlados por uma difusão intrapartícula (FERREIRA, 2007). Portanto, fazendo uma regressão linear na porção intermediária (segundo estágio) tem-se que a inclinação da reta é a constante de velocidade do transporte intrapartícula (k_3). Os valores da constante e o coeficiente de determinação para a adsorção em *A. pinnata* estão listados na Tabela 4.7 para cada íon.

Tabela 4.7 – Parâmetros obtidos pelo modelo de difusão intrapartícula.

Íons	k_3 (mmol/(g*min ^{0,5}))	R ²
Cd ²⁺	0,012	0,980
Cu ²⁺	0,018	0,989
Ni ²⁺	0,010	0,982
Pb ²⁺	0,038	0,960
Zn ²⁺	0,043	0,982

Por outro lado, a reta obtida da regressão linear do estágio um (difusão externa) não passou pela origem em nenhum dos casos apresentados. Esse desvio indica que a difusão intrapartícula não é a única etapa que limita a taxa de adsorção e que outros mecanismos complexos podem estar ocorrendo simultaneamente (JAIN, 2001).

4.5. Ensaios de Equilíbrio

A Figura 4.9 mostra as isotermas de adsorção experimentais obtidas e o ajuste de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais nas temperaturas de 25 °C e 45 °C, para cada metal de estudo. Temperatura mais elevada resultou em um acréscimo na capacidade máxima de adsorção (q_{max}) para todos os íons deste estudo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

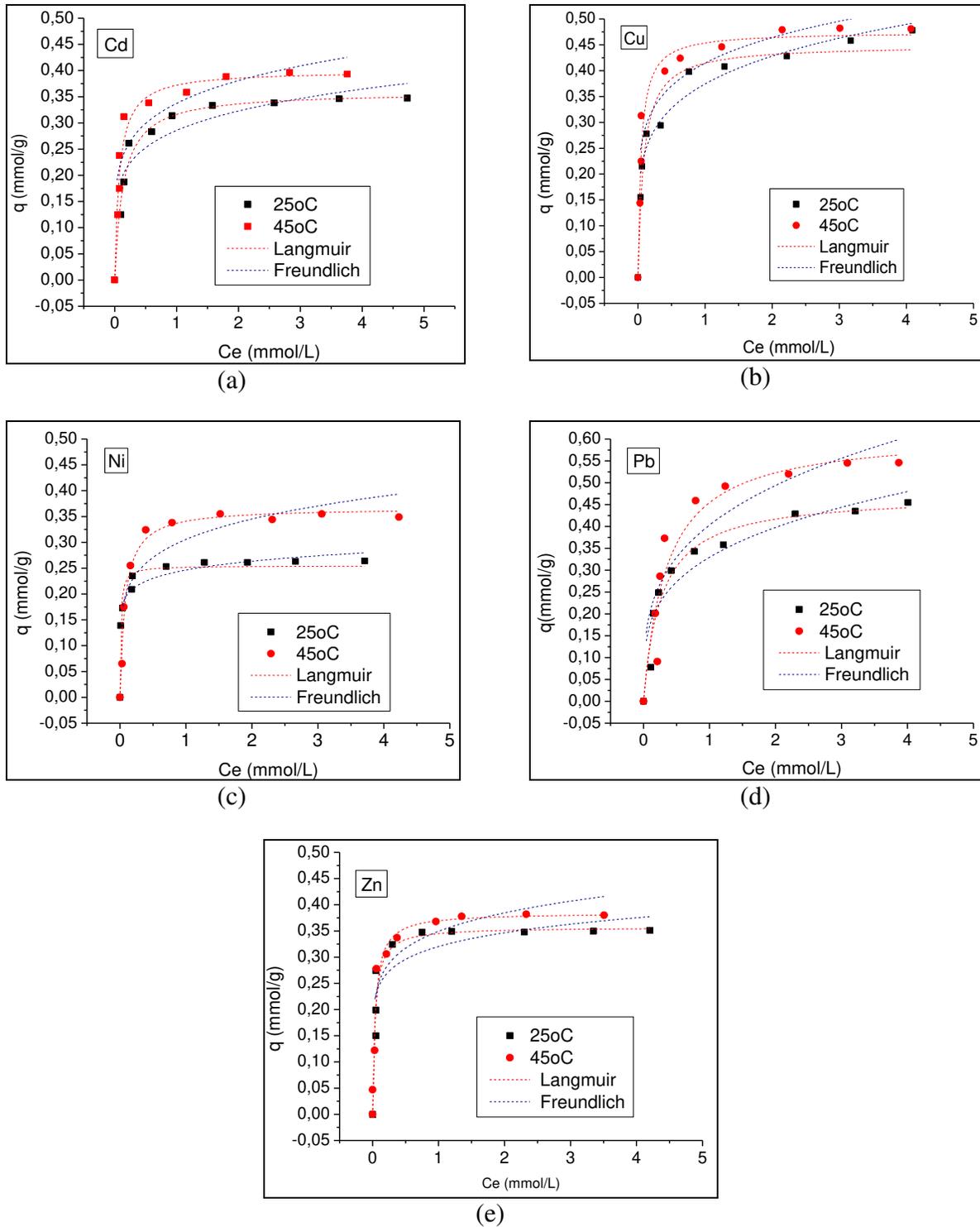


Figura 4.9– Ajuste de isotermas de adsorção segundo o modelo de Langmuir para os íons (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} , (c) Ni^{2+} , (d) Pb^{2+} e (e) Zn^{2+} no processo de adsorção em *A. pinnata*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em média o aumento na capacidade de adsorção com o acréscimo de 20 °C na temperatura, foi de 30% e esse resultado indica o caráter endotérmico do processo. Alguns íons apresentam comportamentos diferentes dependendo do biomaterial estudado, porém, em geral, as ligações entre a maioria dos metais e os sítios ativos provenientes de plantas aquáticas aumentam com o aumento da temperatura (WILDE E BENEMANN, 1993).

Verifica-se pelo coeficiente de determinação (R^2) que o modelo descreve adequadamente os dados do processo. Os valores obtidos para o parâmetro R_L foram menores do que um e, portanto, pela definição de McCABE (2001), todas as isotermas obtidas são do tipo favoráveis. Os parâmetros capacidade máxima de adsorção (q_{max}) e a constante K_L calculados estão apresentados na Tabela 4.8. Os maiores valores de q_{max} foram obtidos para o chumbo e o cobre em ambas as temperaturas estudadas, enquanto os maiores valores de K foram obtidos para o níquel e o zinco à temperatura de 25 °C e, para o zinco e o cobre à temperatura de 45 °C. Como o parâmetro K está relacionado à energia de ligação entre o adsorvente e o adsorvato, as diferenças encontradas quando a temperatura varia evidencia a sua influência na interação entre o biomaterial e os íons estudados.

Tabela 4.8 – Parâmetros do modelo de Langmuir ajustados aos dados experimentais na adsorção em *A. pinnata*.

Íon	q_{max} (mmol/g)		K (L/mmol)		R^2		R_L	
	25 °C	45 °C	25 oC	45 °C	25 °C	45 °C	25 °C	45 °C
Cd²⁺	0,359	0,399	7,353	13,333	0,980	0,960	0,026	0,015
Cu²⁺	0,448	0,474	14,085	21,277	0,968	0,962	0,014	0,009
Ni²⁺	0,254	0,366	83,333	12,987	0,960	0,983	0,002	0,015
Pb²⁺	0,472	0,614	3,759	2,841	0,965	0,910	0,051	0,066
Zn²⁺	0,357	0,384	28,571	24,390	0,930	0,962	0,007	0,008

Os resultados obtidos indicam que uma maior energia associada à ligação entre o metal e o adsorvente não necessariamente resulta em uma maior quantidade de íons metálicos adsorvidos visto que os valores de K_L encontrados para o íon chumbo são os mais baixos dentre os metais estudados e este é o íon que apresentou maior valor de capacidade máxima de adsorção. Apesar da ordem de afinidade definida pelos valores de q_{max} , pode-se

RESULTADOS E DISCUSSÃO

constatar que a macrófita apresentou boa capacidade de adsorção para todos os íons estudados.

O parâmetro q_{\max} obtido do modelo de isotermas de Langmuir é usualmente utilizado na literatura para comparação de capacidades de adsorção para diferentes adsorventes. A Tabela 4.9 mostra os valores obtidos na literatura para diversos materiais e biomateriais adsorventes na adsorção de metais pesados.

Tabela 4.9 – Capacidade de adsorção de íons para alguns adsorventes e bioadsorventes.

Adsorvente	Íon Metálico	q_{\max} (mmol/g)	Referência
Argila Verde-Lodo	Cu^{2+}	0,133	ALMEIDA NETO, 2011
Carvão ativado	Cd^{2+} e Cd^{2+}	0,068 e 0,051	TEKER, et al. 1999
Zeólita clinoptilolite	Cd^{2+} e Pb^{2+}	0,044 e 0,129	SPRYNSKYY et al., 2006
Bagaço de Caju	Cu^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+}	0,046; 0,015 e 0,031	MOREIRA et al., 2007
Alga <i>N. zarnadini</i>	Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}	0,174; 0,275; 0,533	MONTAZER-RAHMATI et al., 2011.
Macrófita <i>E. crassipes</i>	Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}	0,666; 0,615 e 0,633	LAVARDA, 2010
Alga <i>Sargassum fluitans</i>	Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}	1,15; 1,61; 1,65 e 0,81	LEE e SUH, 2001
Alga <i>S. filipendula</i>	Cu^{2+} e Ni^{2+}	1,324 e 1,070	KLEINÜBING et al., 2012
Fungo <i>Rhizopus cohnii</i>	Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}	0,24; 0,32; 0,27 e 0,21	FOUREST E ROUX, 1992
Macrófita <i>Azolla pinnata</i>	Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}	0,351; 0,451; 0,254; 0,461 e 0,355	Este estudo

Como pode ser observado, os valores de capacidade de adsorção dos biomateriais são, em geral, muito superiores aos materiais como argilas, carvão ativado e zeólitas. Além disso, a macrófita *Azolla pinnata* apresentou valores significativos de q_{\max} , simplicidade de utilização, baixo custo e abundância, podendo ser considerado um adsorvente atrativo.

A afinidade entre os metais e os ligantes do adsorvente é determinada por diversos parâmetros, dentre eles a eletronegatividade, a densidade eletrônica, o raio iônico e o caráter doador/receptor de elétrons, chamado caráter ácido/base, que difere em cada teoria

proposta (PAPAGEORGIOU et al., 2006; NIEBOER e RICHARDSON, 1980; DEAN, 1998). Algumas dessas propriedades estão listadas na Tabela 4.10. Neste trabalho a ordem de afinidade encontrada, considerando a capacidade máxima de adsorção, entre os íons e a macrófita foi $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ para as duas temperaturas estudadas.

Tabela 4.10 – Propriedades dos íons metálicos deste estudo.

	Cd²⁺	Cu²⁺	Ni²⁺	Pb²⁺	Zn²⁺
Eletronegatividade	1,69	1,90	1,91	2,33	1,65
Raio iônico	0,97	0,72	0,69	1,21	0,74
Classe (Nieboer e Richardson, 1980)	intermediário	intermediário	intermediário	intermediário	intermediário
Classe (Pearson, 1963)	“soft”	“borderline”	“borderline”	“borderline”	“borderline”

Fonte: (Lagowski (1973) and Purcell and Kotz (1980) citado por AL-AHEH e DUVNJAK, 1999; DEAN, 1998; NIEBOER e RICHARDSON, 1980).

HUHEEY et al. (1997) apresenta a teoria “Hard and soft acids and bases (HSAB)” proposta por Pearson em 1963 em que as espécies são classificadas em ácidos e bases de três classes: “hard”, “borderline” e “soft”. Segundo essa teoria, os metais são ácidos e, dentre as classes existentes, os ácidos “hard” tem alta carga positiva, baixa polarizabilidade e tamanho pequeno; enquanto que um ácido “soft” tem pequena carga positiva, alta polarizabilidade e tamanho pequeno. Pearson também sugere que ácidos “hard” preferem se ligar a bases “hard”, enquanto os ácidos “soft” preferem as bases “soft”. A dificuldade de utilização desta teoria se deve à grande dificuldade em calcular, dentro de um mesmo grupo, os ligantes mais fortes e mais fracos. Na Tabela 4.10 é mostrada a classificação de cada íon deste estudo segundo a teoria de Pearson. Assim, pode-se inferir que, se não houvesse outros parâmetros essenciais, o metal de menor afinidade seria o cádmio. Porém, sem calcular a força entre os outros íons não é possível determinar uma ordem de afinidade.

NIEBOER e RICHARDSON (1980) propuseram uma teoria em que os metais pesados são classificados de acordo com os íons preferenciais nas ligações. Metais na classe A preferem se ligar a oxigênio, os da classe B preferem nitrogênio/enxofre e existe uma classe de intermediários. Segundo estes autores, na classe intermediária, na qual se encontram todos os metais deste estudo, a ordem decrescente de afinidade pelos grupos

RESULTADOS E DISCUSSÃO

presentes nos bioadsorventes é $Pb^{2+}>Cu^{2+}>Cd^{2+}>Co^{2+}\sim Fe^{2+}>Ni^{2+}>Zn^{2+}>Mn^{2+}$. Comparando-se a ordem de afinidade encontrada experimentalmente, apenas os íons Zn^{2+} e Ni^{2+} apresentam-se em posições diferentes, porém muito próximas.

A eletronegatividade está relacionada à atração entre os elétrons e o núcleo de uma espécie. Assim, essa grandeza está intimamente relacionada ao tamanho do raio iônico porque, quanto menor o seu tamanho, maior é a força de atração entre os elétrons e o núcleo porque a distância entre eles será maior. Portanto, quanto maior a eletronegatividade, maior a afinidade entre os íons metálicos e o adsorvente. Com isso, a sequência de afinidade obtida por esse parâmetro é $Pb^{2+}>Ni^{2+}>Cu^{2+}>Cd^{2+}>Zn^{2+}$.

Da mesma forma, quanto menor o raio iônico, menor a afinidade, pois os elétrons da última camada estão mais fortemente ligados ao núcleo. Além disso, a ligação com íons de maior raio iônico é mais fácil por parâmetros estéreos, como por exemplo, a coordenação dos átomos de oxigênio que estão ao redor do metal ou a existência de ligações com dois grupos funcionais distantes entre si (PAPAGEORGIU et al., 2006). Assim, de acordo com esse parâmetro, a sequência de afinidade é $Pb^{2+}>Cd^{2+}>Zn^{2+}>Cu^{2+}>Ni^{2+}$.

Portanto, fica evidenciado que a sequência de afinidade obtida experimentalmente não depende de um, mas de muitos parâmetros, além das interações entre eles, sendo praticamente impossível prever uma sequência sem a realização dos experimentos. Observa-se ainda que o íon Pb^{2+} dentre os íons metálicos deste estudo apresentou maior afinidade independente do método de avaliação.

O modelo de isoterma de Freundlich assume que os sítios ativos mais fortes são ocupados primeiro e a força das ligações vai diminuindo com a crescente ocupação dos sítios. A Tabela 4.11 apresenta os valores calculados dos parâmetros K_F e n e $1/n$, que estão relacionados à quantidade de adsorção e à intensidade da ligação, respectivamente (LESAGE et al., 2007). Quanto maior o valor de K_F , melhor é a adsorção, porém esse parâmetro não é a quantidade máxima de adsorção, já que o modelo de Freundlich não prevê a saturação do sólido (FRIMMEL e HUBER, 1996). Um valor de $n<1$ indica que a intensidade de remoção é favorável na faixa de concentrações estudada; um valor de $n=1$ indica uma relação linear; e para $n>1$ a intensidade de remoção é favorável em altas

concentrações (FRIMMEL e HUBER, 1996; TREYBAL, 1988). Além disso, Segundo McKAY (1980), para valores de $1/n$ na faixa de 2–10, a adsorção é muito favorável. Portanto, os resultados obtidos neste trabalho mostram que o processo de adsorção é bastante favorável.

Tabela 4.11 – Parâmetros do modelo de Freundlich nas temperaturas de 25 e 45 °C.

Íon	K_F		n		1/n		R^2	
	25 °C	45 °C	25 °C	45 °C	25 °C	45 °C	25 °C	45 °C
Cd^{2+}	0,286	0,337	0,176	0,175	5,680	5,710	0,785	0,783
Cu^{2+}	0,379	0,414	0,181	0,163	5,520	6,130	0,919	0,831
Ni^{2+}	0,246	0,310	0,100	0,175	10,000	5,710	0,887	0,717
Pb^{2+}	0,329	0,403	0,271	0,291	3,690	3,420	0,856	0,735
Zn^{2+}	0,320	0,349	0,114	0,140	8,770	7,140	0,655	0,707

4.6. Dessorção em batelada

Os ensaios de dessorção foram realizados apenas com os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} , por serem estes os que apresentaram maior afinidade pela macrófita *A. pinatta* e, portanto, foram utilizados também nos ensaios dinâmicos de adsorção/dessorção em coluna de leito fixo.

O eluente HCl a 0,1 M foi utilizado para o processo de dessorção e o resultado se encontra apresentado na Figura 4.10. Como se pode observar, a eficiência do processo de dessorção utilizando o HCl é alta e a capacidade de eluição (q_{el}) calculada atingiu o valor de 98,8%. Verifica-se que o processo é extremamente rápido, chegando ao equilíbrio antes dos 20 min de contato com o biomaterial.

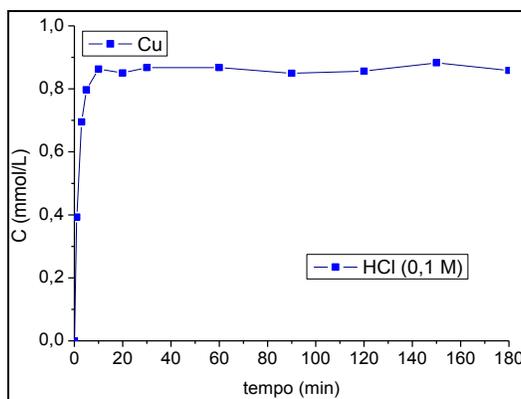


Figura 4.10 - Cinética de dessorção em *A. pinnata* utilizando HCl para o íon Cu^{2+} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme muitos trabalhos na literatura, o HCl é considerado o melhor e mais eficiente eluente de metais pesados (VIJAYARAGHAVAN et al., 2012; LEE e CHANG, 2011; ZHAO et al., 1999; ALDOR et al., 1995).

KUMAR e GAUR (2011) testaram os eluentes CaCl_2 , HNO_3 , NaOH e HCl na dessorção de duas espécies de cianobactérias e o HCl a 0,1 M se mostrou o mais eficiente. Após seis ciclos, a eficiência de adsorção de cobre e chumbo caiu apenas 12,4 e 15,3% respectivamente. Os autores atribuíram essa diminuição às ligações dos íons com sítios ativos de onde o metais não podem ser desorvidos pelo HCl e, portanto esses sítios não ficam disponíveis para a adsorção. Segundo SINGH et al. (2008), essa diminuição na capacidade de adsorção pode ser atribuída a danos estruturais provocados na biomassa pela concentração de HCl necessária para a eluição em cada ciclo.

No caso da macrófita *Azolla pinnata*, apesar do alto valor de eficiência de dessorção, o material foi completamente alterado pelo processo, causando sérios danos na estrutura do biomaterial e inutilizando-o para ciclos posteriores. Por esse motivo, a dessorção do chumbo com HCl não foi avaliada. Esse mesmo resultado foi apresentado por HAMMAINI et al. (2007) em que o HCl foi testado na dessorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} de uma biomassa (lodo ativado contendo microrganismos e algas) e, apesar da boa eficiência, o ácido comprometeu o biomaterial, impedindo ciclos sucessivos de adsorção/dessorção. A conclusão é de que este ácido tem um efeito agressivo nas moléculas de tecidos biológicos. Assim, o HCl é um bom agente eluente, porém sua utilização causa danos no biomaterial diminuindo significativamente a capacidade de adsorção ou mesmo inutilizando o bioadsorvente. Portanto, o HCl não é uma boa alternativa de agente eluente para processos que utilizam bioadsorventes similares ao deste estudo (KUYUCAK e VOLESKY, 1989).

A Figura 4.11 apresenta a cinética de dessorção para os íons (a) cobre e (b) chumbo utilizando o CaCl_2 e o EDTA como eluentes. Como se pode observar, a eluição dos íons Pb^{2+} foi maior do que dos íons Cu^{2+} para os dois eluentes estudados em um único ciclo de dessorção, mostrando que a eficiência deste processo está intimamente relacionada à

natureza dos íons. Nos dois casos o processo foi rápido, atingindo o equilíbrio em cerca de 60 min.

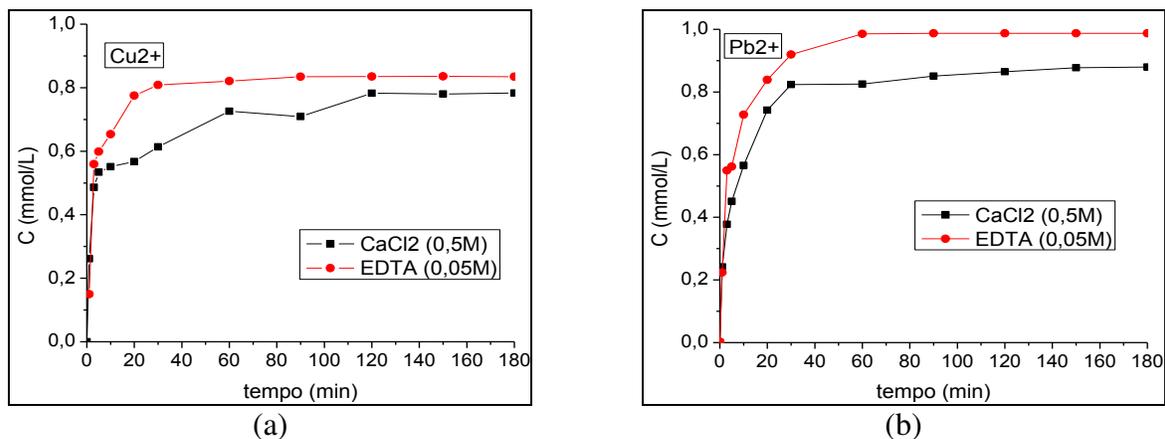


Figura 4.11 – Cinética de dessorção em macrófita *A. pinnata* utilizando os eluentes CaCl_2 e EDTA para íons (a) Cu^{2+} e (b) Pb^{2+} .

Contudo a capacidade de adsorção da biomassa desorvida pelo EDTA não se manteve para o ciclo seguinte, caindo em mais de 30% em ambos os casos. Além disso, houve uma expressiva perda de massa do bioadsorvente. Portanto, o agente quelante pode também ter danificado a estrutura do biomaterial, com isso esse eluente não é também recomendado para a dessorção de íons da macrófita *Azolla pinnata*.

A Tabela 4.12 apresenta os valores de eficiência em cada etapa do ciclo adsorção-dessorção-adsorção, assim como a perda de massa durante o processo. Pode-se observar que o EDTA 0,05 M foi mais eficiente na eluição dos dois íons. Esse fato pode ser explicado pelo alto valor da constante de formação (K_f) dos complexos Cu(II)-EDTA e Pb(II)-EDTA ($K_f = 5.10^{18}$ e 2.10^{18} a uma temperatura de 25°C , respectivamente) que favorece a dessorção destes íons (MARTINS et al., 2006; DEAN, 1998).

O CaCl_2 0,5 M se mostrou um eluente um pouco menos eficiente do que o EDTA, sendo sua eficiência em média 4% menor do que a do agente complexante. Por outro lado, a perda de massa decorrente do processo de adsorção foi pequena após o ciclo adsorção/dessorção/adsorção e a capacidade de adsorção não sofreu grande diminuição. LODEIRO et al. (2006) avaliou o processo de dessorção de cádmio da *Sargassum muticum*

RESULTADOS E DISCUSSÃO

com vários eluentes dentre ácidos, carbonato e sais. O carbonato não apresentou boa eficiência principalmente pela elevação do pH do meio, causando a precipitação dos íons. Os ácidos (HCl e HNO₃) segundo estes autores, demonstraram serem agentes eluentes eficientes, porém a perda de massa no processo foi alta (13%). Os melhores resultados foram encontrados para o CaCl₂ e Ca(NO₃)₂ ambos a 0,1 M.

Tabela 4.12 – Eficiências do ciclo adsorção-dessorção-adsorção e perda de massa durante o processo de dessorção

	Cu ²⁺			Pb ²⁺	
	CaCl ₂	EDTA	HCl	CaCl ₂	EDTA
Eficiência 1ª adsorção (%)	85,30	86,79	86,28	91,76	94,22
Eficiência dessorção (%)	84,26	91,29	98,8	87,46	95,73
Eficiência 2ª adsorção (%)	82,38	58,97	-	91,09	61,09
Perda da capacidade de adsorção (%)	3,42	32,05	-	3,20	35,16
Perda de massa (%)	6,92	16,38	-	4,93	11,93

Além de uma eficiência alta, pode-se verificar na Tabela 4.12 que, diferentemente do EDTA, a utilização do CaCl₂ como eluente não interfere de forma significativa na 2ª adsorção. Ou seja, a eficiência da adsorção não foi prejudicada e o cloreto de cálcio pode ser considerado como o melhor agente eluente dentre os três avaliados neste trabalho. Com esses resultados pode-se considerar que o melhor eluente a ser utilizado nos ensaios dinâmicos em coluna de leito fixo é o cloreto de cálcio.

Comparando-se as eficiências de eluição dos íons, pode-se observar que, tanto para o EDTA quanto para o CaCl₂, a quantidade de íons chumbo dessorvidos é maior do que de íons cobre. Esse mesmo resultado foi encontrado por diversos autores. KUMAR e GAUR (2011) testaram a dessorção de cobre e chumbo de cianobactérias utilizando como eluentes água deionizada, HCl, HNO₃, CaCl₂ e Na₂CO₃ e todos eles apresentaram maior eficiência na dessorção de Pb²⁺. SINGH et al. (2008) utilizaram EDTA e H₂SO₄ na dessorção destes dois íons e o chumbo também foi o metal de maior quantidade dessorvida em ambos os eluentes.

Esses resultados indicam que, mesmo que o bioadsorvente apresente uma maior afinidade por um determinado íon, isso não necessariamente significa que as ligações

formadas com este íon sejam mais fortes. Assim, a afinidade pode não ser diretamente proporcional à força das ligações que unem os íons metálicos ao adsorvente. Neste estudo, o chumbo apresentou o maior valor de q_{\max} dentre os íons estudados e, portanto, tem maior afinidade por este metal. Por outro lado, o Pb^{2+} apresentou o valor de 3,78 L/mmol para a constante K do modelo de Langmuir e, para o Cu^{2+} , o valor foi de 11,90 L/mmol. A constante K indica a energia da ligação, ou seja, está relacionada à força com que os ligantes estão presos (SHUKLA e PAI, 2005). Portanto, pode-se concluir que, pelos valores de K apresentados, os íons Cu^{2+} estão mais fortemente ligados ao bioadsorvente, sendo mais dificilmente removidos no processo de dessorção e, portanto, apresentando uma eficiência menor quando comparada aos íons Pb^{2+} .

4.7. Adsorção em sistema dinâmico

Os ensaios em sistema estáticos são muito importantes para a caracterização e conhecimento do comportamento do biomaterial como adsorvente de metais pesados. Entretanto, a remoção de metais pesados em batelada não é um processo viável em tratamento de grandes volumes de efluentes. Assim, faz-se necessário o estudo de um processo que possa contribuir com informações para ampliação de escala em sistema dinâmico com maior potencial de aplicação em condições reais.

A coluna de leito fixo é um sistema efetivo para a realização de ciclos de adsorção/dessorção, principalmente porque nesta condição a diferença de concentração ocorre ao longo do tempo de processo e esse gradiente é a força motriz da adsorção. Nesta configuração, uma grande quantidade em volume de efluente pode ser tratada com uma quantidade definida de biomassa, além de ser possível a utilização de biomassa em ciclos de adsorção/dessorção (KUMAR et al., 2011), não sendo necessária uma etapa de separação do adsorvente/efluente (SILVA et al., 2002). Assim, o processo em coluna permite uma utilização eficiente da capacidade do adsorvente e resulta em uma melhor qualidade do efluente. (MCKAY, et al., 1979; AKSU e GÖNEN, 2004).

A vazão é um parâmetro muito importante no processo em leito fixo. É conhecido que o tempo necessário para a ruptura, assim como a quantidade útil de metal adsorvido decresce com o aumento da vazão (SINGH et al., 2008; VIJAYARAGHAVAN et al., 2005;

SAG e AKTAY, 2001). Segundo AKSU e GÖNEN (2004), isso é explicado porque para valores elevados de vazão o tempo de residência da solução metálica torna-se insuficiente, dificultando a difusão nos poros do biomaterial e as ligações entre os sítios ativos e o metal. No caso deste trabalho, sendo a coluna de tamanho reduzido (10 cm de altura e 0,7 cm de diâmetro), optou-se por um valor baixo de vazão sendo definido o valor de 0,5 mL/min para todos os ensaios através de estudos preliminares. A concentração utilizada foi de 1mol/L de íons totais em solução, portanto, nos ensaios binários, foi utilizada a concentração de 0,5mmol/L de cada íon.

A escolha dos íons a serem estudados nesta etapa teve como base os resultados obtidos nos ensaios em batelada e foram escolhidos os íons Cu^{2+} e Pb^{2+} por terem sido os íons que apresentaram maior afinidade pela macrófita *Azolla pinatta*.

A Figura 4.12 apresenta as curvas de ruptura obtidas experimentalmente para o cobre e o chumbo em condições monocomponentes. Pode-se observar que o Pb^{2+} apresenta menor resistência à saturação e, portanto, melhor capacidade de adsorção, além de apresentar uma curva que mais se aproxima da idealidade (função degrau).

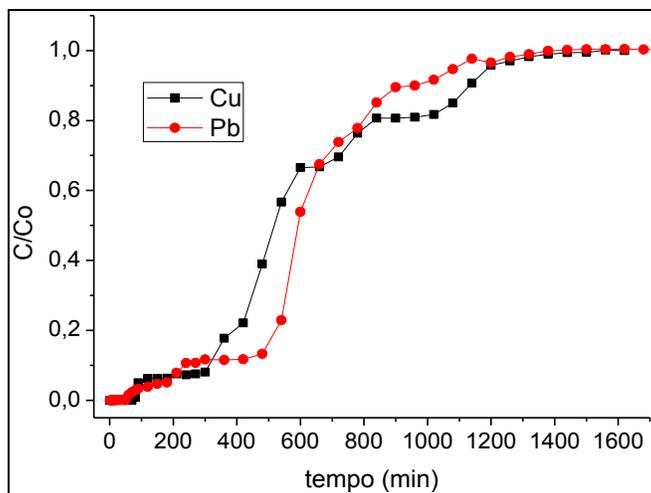


Figura 4.12 – Curvas de ruptura para os ensaios monocomponentes do Cu^{2+} e Pb^{2+} em macrófita *A. pinnata* com $C_0=1\text{mM}$.

A Tabela 4.13 apresenta os parâmetros obtidos pelas equações de 3.5 a 3.11 (capacidade total e útil, tempo total e útil, altura útil e zona de transferência de massa).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pode-se verificar que, como observado na Figura 4.12, a capacidade de adsorção (total e útil) obtida foi maior para o chumbo do que para o cobre. A diferença entre as capacidades totais de adsorção para os dois íons foi de 13,4% e entre as capacidades úteis foi de 7,5%.

Tabela 4.13 – Parâmetros dos ensaios dinâmicos de adsorção monocomponentes em macrófita *A. pinnata* ($C_0=1\text{mM}$).

	Monocomponente	
	Cu	Pb
q_u (mmol/g)	0,044	0,063
q_t (mmol/g)	0,306	0,342
t_u (min)	88,66	117,09
t_t (min)	609,80	623,54
H_u (cm)	1,45	1,88
ZTM (cm)	8,55	8,12

Segundo GEANKOPLIS (1993), o processo é mais próximo da idealidade quanto menor for o comprimento da ZTM. Valores mais baixos de ZTM indicam menor resistência à difusão e, portanto, indicam que o processo de adsorção é mais favorável. Neste caso, o valor de ZTM calculado para o chumbo foi um pouco menor do que para o cobre em cerca de 20%. Além disso, o tempo útil e total do processo também foi maior para o chumbo em relação ao cobre. Esses resultados indicam a maior eficiência no processo de remoção do chumbo quando comparado à remoção de cobre, mesmo resultado encontrado no processo em batelada.

Visando estudar a interferência que a presença de um íon pode causar na adsorção de outro, avaliou-se a adsorção de cobre e chumbo em sistema bicomponente. A fração molar utilizada foi 0,5 e as condições do processo como concentração total de íons e o pH da solução de alimentação, temperatura, vazão e quantidade de biomaterial utilizados foram iguais as dos ensaios monocomponente.

A Figura 4.13 apresenta a curva de ruptura obtida para o ensaio bicomponente, além das curvas de ruptura dos íons Cu^{2+} e Pb^{2+} em sistema monocomponente. Pode-se observar que há uma diferença significativa entre as curvas de ruptura obtidas no sistema binário quando comparadas às curvas do sistema monocomponente. Essa diferença entre as curvas obtidas deve-se, principalmente, ao efeito de competitividade entre os íons de cobre e

chumbo. O que mostra que esse efeito interfere de maneira diferente para cada íon avaliado. Verifica-se ainda que a presença do cobre afeta a adsorção do chumbo, porém o comportamento deste íon em sistema binário se assemelha ao obtido no sistema monocomponente, tendo sido obtidas curvas em formato sigmoidal para ambos os casos.

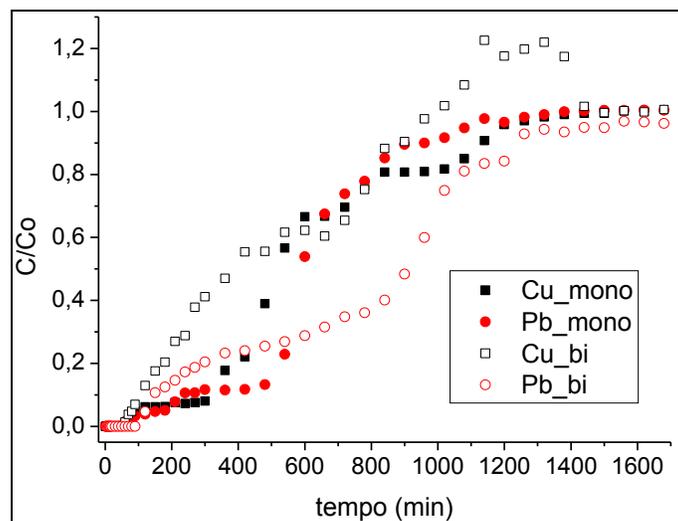


Figura 4.13 – Curva de ruptura para a adsorção em macrófita *A. pinnata* de Cu^{2+} e Pb^{2+} em sistema bicomponente ($C_0=0,5 \text{ mM}$, 1:1) e em sistemas monocomponente ($C_0 =1 \text{ mM}$).

Por outro lado, a influência negativa pela presença do chumbo na adsorção do cobre é muito mais acentuada. Além de interferir sensivelmente no perfil dos íons de cobre ao longo do tempo durante o processo, o que pode ser observado pela diferença no formato das curvas obtidas, a maior afinidade da macrófita pelos íons de chumbo resulta em uma expulsão dos íons de cobre dos sítios ativos. Isso porque, quando os sítios ativos já estão praticamente ocupados, os íons Pb^{2+} deslocam os íons Cu^{2+} ligados aos sítios, ocupando seus lugares. Esse fenômeno resulta no “overshoot” observado na Figura 4.13, em que a concentração de íons cobre na saída do leito é maior do que a concentração de entrada (C_0), ou seja, $C/C_0 > 1$, pois é a soma dos íons presentes nessa com os íons deslocados pelo chumbo. Esse fenômeno foi observado por outros autores que estudaram a competitividade dos íons metálicos em coluna de leito fixo.

NAJA e VOLESKY (2006) observaram que o íon Cu^{2+} , por apresentar maior afinidade pela biomassa *S. fluitans*, foi capaz de expulsar os íons Zn^{2+} e Cd^{2+} , gerando o

mesmo padrão de “overshoot”. Por outro lado, a combinação de Zn^{2+} e Cd^{2+} não resultou nesse comportamento, evidenciando que a afinidade do biomaterial por estes íons é muito próxima.

KLEINÜBING et al. (2012) mostraram que o Cu^{2+} apresentou uma maior afinidade pela *S. filipendula* na adsorção binária de Cu^{2+} e Ni^{2+} , deslocando o níquel e criando o “overshoot” mesmo quando o níquel se apresentava em proporções muito maiores do que o de cobre como 3:1. Eles propuseram um esquema da competição que ocorre no comprimento da coluna ao longo do tempo que pode ser extrapolado para o caso do Pb^{2+} e do Cu^{2+} , como mostrado na Figura 4.14. Pode-se observar que os dois íons são adsorvidos no início do processo. Entretanto, quando a coluna vai se aproximando da saturação, os íons de cobre vão sendo deslocados dos sítios ativos pelos íons chumbo e a coluna fica predominantemente saturada pelos íons de maior afinidade pelo adsorvente.

Portanto, esses resultados indicam que a afinidade da macrófita *A. pinnata* pelo chumbo é maior do que pelo cobre, como obtido nos ensaios em batelada, mas, principalmente, indicam que essa diferença entre as afinidades por esses dois íons é suficientemente grande para ocasionar a expulsão dos íons Cu^{2+} dos sítios ativos, que são, posteriormente, ocupados pelo Pb^{2+} .

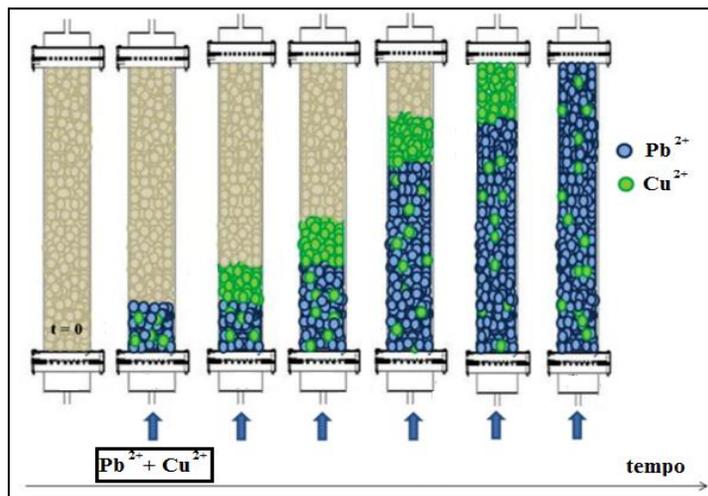


Figura 4.14 – Esquema da competição entre os íons Cu^{2+} e Pb^{2+} no processo de adsorção em coluna de leito fixo (adaptado de KLEINÜBING et al., 2012).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comparando as curvas obtidas em sistema mono e bicomponente para um mesmo íon pode-se observar que, além da competitividade, a variação da concentração de cada íon em solução também se mostrou um parâmetro importante na cinética do processo apresentada pela curva de ruptura. A Tabela 4.14 apresenta os parâmetros calculados para o sistema binário de Cu^{2+} e Pb^{2+} . Comparando-se estes resultados com os da Tabela 4.13, verifica-se que, para ambos os íons, a maior concentração da solução de alimentação utilizada no ensaio monocomponente (1 mM) resultou em uma maior capacidade da quantidade útil adsorvida e a uma melhor eficiência do processo. Isto porque, como mencionado anteriormente, o gradiente de concentração existente no sistema é a força motriz da difusão e, portanto, quanto maior o gradiente, maior a eficiência do processo. Além disso, a maior concentração da solução de alimentação resulta na ruptura e saturação mais rápidas do leito, ou seja, os valores de tempo útil (t_u) e tempo total (t_t) do processo são menores.

Na Tabela 4.14 se pode observar que a capacidade total de adsorção do chumbo é praticamente o dobro da capacidade do cobre, o que não ocorre no sistema monocomponente (Tabela 4.13), em que q_t do chumbo é apenas 13,4% maior do que q_t do cobre. Apesar disso, a presença do cobre claramente afeta a adsorção de chumbo, alterando o perfil de concentração desse íon em relação ao tempo e distanciando do comportamento ideal (função degrau). Portanto, a presença de cobre diminui a eficiência do processo de adsorção de chumbo.

Tabela 4.14 – Parâmetros o sistema bicomponente de Cu^{2+} e Pb^{2+} no processo de adsorção em macrófita *A. pinnata* ($C_o=0,5$ mM Cu+0,5 mM Pb).

	Bicomponente	
	Cu	Pb
q_u (mmol/g)	0,020	0,031
q_t (mmol/g)	0,104	0,210

Os valores de t_u , t_t , H_u e ZTM não foram calculados para o sistema binário, pois os íons apresentaram um comportamento diferente do modelo em que o cálculo dos parâmetros foi baseado. Assim, a competitividade faz com que a transferência de massa ocorra de maneira distinta e estes parâmetros não são adequados à forma como o processo está ocorrendo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 4.15 apresenta os resultados da capacidade total de adsorção obtidos em sistema dinâmico e os obtidos, a mesma concentração inicial, no processo em batelada nos ensaios de equilíbrio. Comparando-se estes resultados, verifica-se que os melhores resultados alcançados foram em sistema dinâmico, exceto para o cobre à concentração inicial de 0,5 mmol/L. Isso porque esse ensaio foi realizado em sistema binário e resultou no efeito competitivo visto anteriormente. Portanto, na maioria das condições, a capacidade de adsorção é melhor em sistemas dinâmicos. Esse mesmo resultado foi encontrado por alguns autores (ALMEIDA NETO et al., 2012; SILVA et al., 2002).

Tabela 4.15 – Comparação entre valores de capacidade de adsorção obtidos nos sistemas de equilíbrio em batelada e dinâmico em macrófita *A. pinnata*.

C_o (mmol/L)	0,5 mmol/L		1 mmol/L		
	Sistema	Batelada	Contínuo	Batelada	Contínuo
q_{Cu2+}		0,215	0,104	0,201	0,210
q_{Pb2+}		0,294	0,306	0,299	0,342

Segundo SILVA et al. (2002), o equilíbrio é diferente para sistemas em batelada e contínuos no primeiro os íons que passam do bioadsorvente para a solução (quando os íons metálicos ocupam esses sítios) continuam no sistema e, portanto, para manter o pH do sistema constante, é necessário a adição de soluções ácidas/básicas. Com isso, a força iônica da solução, bem como a interação entre a fase fluida e o bioadsorvente, podem ser afetadas. Além disso, a adição de ácidos e bases constantemente no sistema pode destruir sítios ativos, diminuindo a capacidade de adsorção do bioadsorvente. Em contrapartida, nos sistemas dinâmicos os íons que passam do bioadsorvente para a fase fluida são constantemente removidos deste. Assim, a condição de equilíbrio na fase fluida corresponde à concentração inicial e, ainda, o pH não necessita ser corrigido ao longo do processo.

4.8. Ciclos de Adsorção/Dessorção

Nesta etapa foi estudada a utilização da biomassa em ciclos de adsorção/dessorção para avaliar a capacidade de reutilização do biomaterial, além de avaliar a eficiência do

CaCl₂ na dessorção em sistema contínuo. A Figura 4.15 apresenta as curvas de ruptura para os íons cobre e chumbo nos três ciclos de adsorção.

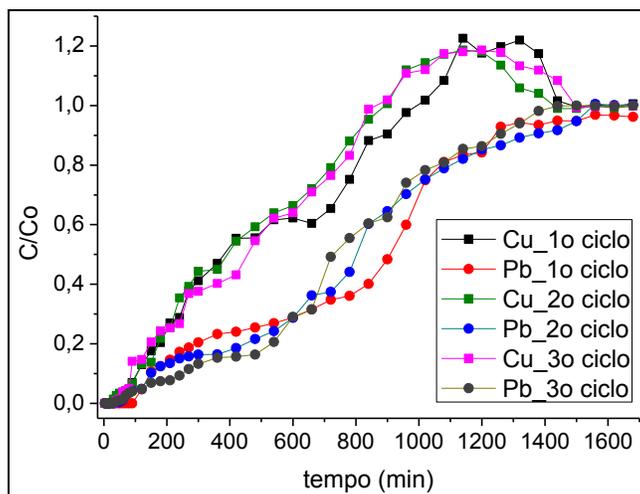


Figura 4.15 – Adsorção de Cu²⁺ e Pb²⁺ em macrófita *A. pinnata* em três ciclos após dessorção com CaCl₂.

A Tabela 4.16 apresenta os parâmetros calculados pelas Equações 3.5 a 3.11 relativos à cinética de processo apresentado pela curva de ruptura obtidas em cada ciclo. Pode-se constatar que o primeiro ciclo foi o que apresentou os maiores valores de q_t tanto para os íons cobre quanto para o chumbo. A redução da capacidade de adsorção total nos ciclos 2 e 3 em relação ao ciclo 1 foi de cerca de 12 e 4% para o cobre e o chumbo, respectivamente. Porém, do ciclo 2 para o ciclo 3 a redução de q_t foi praticamente insignificante, o que pode indicar que alguns sítios foram ocupados permanentemente na 1ª adsorção, porém isso não ocorreu nos ciclos posteriores. LODEIRO et al. (2006) testou a adsorção/dessorção de Cd na *S. muticim* e a alga manteve suas características de adsorção por 11 ciclos, comprovando a resistência e potencial de reutilização das plantas aquáticas. O autor também observou que o 1º ciclo apresentou os melhores resultados de eficiência e que os ciclos posteriores não apresentaram alterações significativas entre si. VIJAYARAGHAVAN et al. (2005) mostraram que a diminuição na capacidade de adsorção tanto pode ser devido a danos no material após a eluição ou devido a sítios ativos que ficaram permanentemente inacessíveis.

Em relação à capacidade útil, praticamente não se verificou alterações durante os ciclos. Isso pode ser explicado porque no início do processo existe um maior número de

sítios ativos disponíveis e estes são adsorvidos mais facilmente independentemente da quantidade de ciclos de reutilização, desde que o material não seja danificado estruturalmente.

Os parâmetros altura útil, tempo total e útil e a zona de transferência de massa não foram calculados, pois, como discutido anteriormente, o efeito da competitividade altera a forma como o processo está ocorrendo.

Tabela 4.16 – Parâmetros de cada ciclo de adsorção em macrófita *A. pinnata* de Cu^{2+} e Pb^{2+} (1:1) em sistema binário.

	Ciclo 1		Ciclo 2		Ciclo 3	
	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu	Pb
q_u (mmol/g)	0,020	0,031	0,019	0,031	0,019	0,030
q_t (mmol/g)	0,104	0,210	0,092	0,201	0,092	0,199

Portanto, a partir dos resultados apresentados, pode-se concluir que a utilização da macrófita *Azolla pinnata* em ciclos não alterou significativamente a capacidade de adsorção do biomaterial por três ciclos, além de não ter afetado de forma significativa a sua estrutura.

A Figura 4.16 apresenta a cinética dos ciclos de dessorção utilizando o CaCl_2 como eluente. O processo ocorreu predominantemente nas primeiras 2 horas de contato com a solução eluente, sendo um processo extremamente rápido. Como um elevado tempo na dessorção pode causar a destruição da estrutura da biomassa, um processo rápido pode aumentar a vida útil do biomaterial (LODEIRO et al., 2006). Além disso, como foi utilizada a mesma vazão dos processos de adsorção (0,5 mL/min), a quantidade necessária de eluente para dessorver os íons não ultrapassou 150 mL de solução de CaCl_2 em cada ciclo. Pode-se observar ainda que o ponto máximo da dessorção ocorre em tempos muito semelhantes para o cobre e para o chumbo. Isso significa que, apesar das diferentes forças de ligação entre os íons e o bioadsorvente discutidas anteriormente, o eluente foi utilizada em uma concentração suficientemente alta (0,5 M) para viabilizar a dessorção dos íons metálicos.

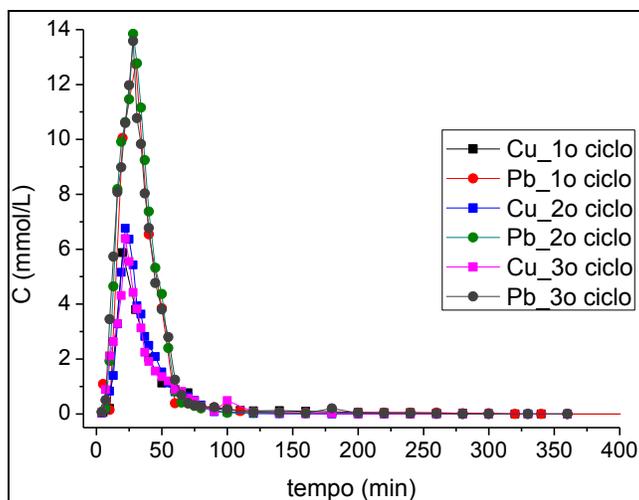


Figura 4.16 – Dessorção de Cu^{2+} e Pb^{2+} utilizando com CaCl_2 como eluente em 3 ciclos.

A Tabela 4.17 apresenta os valores de eficiência na dessorção de cada ciclo. Os altos valores obtidos indicam uma boa eficiência do CaCl_2 também em sistema contínuo. A dessorção dos íons, diferentemente da adsorção, não parece ser afetada pela presença de outros íons em solução, apresentando resultados ainda melhores do que os obtidos no processo em batelada, provavelmente devido à passagem constante de eluente no sistema dinâmico. Verifica-se ainda que a eficiência de dessorção do chumbo é maior do que a do cobre para todos os ciclos, exatamente como ocorreu nos ensaios em batelada.

Tabela 4.17 – Eficiência de dessorção nos ciclos de reutilização da macrófita *A. pinnata*.

Ciclo	Eficiência de dessorção (%)			
	Sistema contínuo (binário)		Batelada (monocomponente)	
	Cu	Pb	Cu	Pb
1	82,25	88,81	84,26	87,46
2	90,36	94,03	-	-
3	90,66	94,80	-	-

Alguns autores reportaram perdas de massa mesmo durante o processo em leito fixo, sendo possível detectar uma diminuição da altura da biomassa dentro da coluna (VOLESKY et al., 2003). Nos ensaios deste trabalho não foi visualmente observado redução na altura do leito, indicando que, se ocorreu, a perda de massa não foi significativa durante os ciclos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Portanto, o estudo da reuso da macrófita em ciclos de adsorção/dessorção e a utilização do CaCl_2 como eluente mostrou que este bioadsorvente é promissor pela alta eficiência de adsorção, dessorção e por não apresentar danos estruturais quando submetido a diferentes ciclos de reutilização.

CAPÍTULO 5

Neste capítulo estão apresentadas as conclusões obtidas ao longo do desenvolvimento deste trabalho e também as sugestões para trabalhos futuras que possam complementar as conclusões deste estudo.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. Conclusões

Este trabalho teve como objetivo o estudo do potencial da macrófita *Azolla pinnata* na bioadsorção dos íons metálicos Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} . As avaliações e análises realizadas foram divididas em três etapas: a caracterização do bimatéria e do complexo biomassa-metal o estudo do processo de adsorção em sistema de batelada e dinâmico em coluna de leito fixo e a avaliação da reutilização do bioadsorvente em ciclos de adsorção/dessorção.

Na caracterização, as técnicas de EDX e FTIR foram utilizadas para ajudar na compreensão do processo em nível molecular. O desaparecimento de alguns íons de competição (Ca, K, Na) após o processo de adsorção mostra que o fenômeno de troca iônica pode ser um mecanismo do processo. A análise de grupos funcionais presentes antes da adsorção e as modificações decorrentes do processo indicaram que grupos carboxílicos e hidroxilas participaram efetivamente do processo. O bloqueio de grupos funcionais específicos mostrou que os grupos carboxílicos foram os mais ativos na adsorção pela macrófita *A. pinnata*, no entanto ainda existem outros grupos que têm papel fundamental na boa capacidade de adsorção.

O pré-tratamento com base (NaOH) se mostrou bastante eficiente na melhora da capacidade de adsorção, o que confirmou os resultados obtidos nas análises de caracterização, na qual os grupos funcionais desprotonados são a principal forma de ligação biomaterial-metal pesado. Portanto, o estudo de caracterização se mostrou essencial para o entendimento do processo e utilização da macrófita como bioadsorvente.

Os ensaios de cinética mostraram que várias etapas de transferência de massa limitam a difusão dos íons e não somente a difusão intrapartícula. O equilíbrio do sistema foi

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

ajustado pelos modelos de isoterma de Langmuir e de Freundlich, sendo o primeiro o que melhor se ajustou aos dados. Os valores de capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) obtidos foram altos para todos os íons, principalmente quando comparados aos materiais adsorventes não biológicos. A ordem de afinidade pela macrófita obtida experimentalmente foi: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \sim \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Essa ordem está relacionada a muitos fatores intrínsecos aos íons como eletronegatividade, raio iônico e caráter ácido/básico.

A dessorção foi avaliada com três eluentes sendo que o EDTA e o HCl afetaram a estrutura da macrófita, inviabilizando a reutilização de material em outros ciclos de adsorção. A utilização do CaCl_2 se mostrou eficiente e viável na dessorção de chumbo e cobre, permitindo o reuso da macrófita mais de uma vez.

Os ensaios em sistema dinâmico foram realizados apenas com o chumbo e o cobre e mostraram que a macrófita apresentou boa resistência mecânica. Nos ensaios em sistemas monocomponente, a eficiência de remoção foi superior à obtida em sistemas estáticos. Nos ensaios bicomponentes se verificou uma grande inibição à remoção do cobre pela presença dos íons chumbo. Enquanto os íons cobre afetaram a adsorção de chumbo de forma bem menos significativa. A dessorção utilizando o CaCl_2 também atingiu maior eficiência em sistema dinâmico do que em batelada e, em três ciclos de adsorção/dessorção, não foi constatado perda significativa na capacidade de adsorção ou de massa pelo bioadsorvente.

Esses resultados indicam a viabilidade da utilização da macrófita *Azolla pinnata* como biomaterial de baixo custo, abundante, eficiente e resistente a utilizações em ciclos e, portanto, tornam este biomaterial atrativo como um novo bioadsorvente.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Para a continuidade deste estudo e otimização do processo, sugere-se os seguintes temas para trabalhos futuros:

- Realizar o estudo de dessorção e em sistemas contínuos para os outros íons (Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}) e com outros eluentes;

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

- Otimizar o processo contínuo, realizando planejamentos fatoriais para variar conjuntamente parâmetros importantes como vazão, concentração, razão molar dos íons, etc;
- Avaliar o comportamento da macrófita em sistemas ternários, quaternários; testar outros interferentes como matéria orgânica (normalmente presentes em efluentes reais);
- Estudar modelos preditivos para o processo de adsorção de metais em sistemas multicomponentes.
- Avaliar a possibilidade de encapsulamento da macrófita em polímeros (alginato, quitosana) para melhorar a capacidade de adsorção, resistência mecânica e permitir a reutilização em mais ciclos de adsorção e dessorção;

CAPÍTULO 6

Neste capítulo estão apresentadas as bibliografias utilizadas no desenvolvimento do trabalho e na avaliação e discussão dos resultados obtidos.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, v. 39, p. 599-613, 2004.

AL-ASHEH, S.; DUVNJAK, Z. Adsorption of copper by canola meal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 48, p. 83-93, 1995.

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

ALMEIDA NETO, A. F. Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2011.

ALMEIDA NETO, A. F.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. da. Cu(II) adsorption on modified bentonitic clays: different isotherm behaviors in static and dynamic systems. *Materials Research*, v. 15, p. 114-124, 2012.

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

AL-GARNI, S. M. Biosorption of lead by Gram-ve capsulated and non-capsulated bacteria. *Water SA*, v. 31, n. 3, 2005.

AMORIM, W. B. Estudo do processo de dessorção de cromo hexavalente presente em algas marinhas provenientes do processo de biossorção. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2002.

ARICA, M. Y.; BAYRAMOGLU, G.; YILMAZ, M.; BEKTAS, S.; GENÇ, O. Biosorption of Hg^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} by Ca-alginate and immobilized Wood-rotting fungus *Funalia trogii*. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 109, p. 191-199, 2004.

BIBLIOGRAFIA

BARDAKÇI, B.; BAHÇELI, S. FTIR study of modification of transition metal on zeolites for adsorption. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, v. 48, p. 615-620, 2010.

BARROS, M. A. S. D, ARROYO, P. A., SOUSA-AGUIAR, E. F. Problemas Ambientales con Soluciones Catalíticas. CYTED – Ciência y Tecnología para El Desarrollo, 1o Edicion, Madrid, Espana, 2001.

BEDOUI, K.; BEKRI-ABBES, I.; SRASRA, E. Removal of cadmium (II) from aqueous solution using pure smectite and lewateite S 100: the effect of time and metal concentration. *Desalination*, v. 223, p. 269-273, 2008.

BHATNAGAR, A.; VILAR, V. J. P.; FERREIRA, C.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Optimization of nickel biosorption by chemically modified brown macroalgae (*Pelvetia canaliculata*). *Chemical Engineering Journal*, v. 193-194, p. 256-266, 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA): Brasília-DF, 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 17 de maio de 2011.

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

CHEN, J. P.; YANG L. Chemical modification of *Sargassum* sp. for prevention of organic leaching and enhancement of uptake during metal biosorption. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.44, p. 9931-9942, 2005.

CHEN, J. P.; YANG, L. Study of a heavy metal biosorption onto raw and chemically modified *Sargassum* sp. via spectroscopic and modeling analysis. *Langmuir*, v. 22, p. 8906-8914, 2006.

CHEN, J. P; WU, S; CHONG, K-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon*, v. 41, p. 1979-1986, 2003.

BIBLIOGRAFIA

- COSTA, C. A. Sorção de íons cobre, níquel e zinco com o rejeito do beneficiamento de carvões e outros materiais alternativos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre- RS, 1998.
- DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, v. 37, p. 4311-4300, 2003.
- DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; VIEIRA, R. H. S. F. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Research*, v. 34, n. 17, p. 4270-4278, 2000.
- DEAN, J. A. Lange's Handbook of Chemistry. McGraw-Hill, 15a Edition, 1998.
- 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, n. 1, 2000.
- ESTEVES, F. A. Fundamentos da Limnologia. Interciência/FINEP, Rio de Janeiro – RJ, 1988.
- FARINELLA, N. V.; MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 1940-1946, 2007.
- FERENTINOS, L.; SMITH, J.; VALNZUELA, H. Azolla. Sustainable Agriculture Green Manure Crops Aug, SAGM-2, 2002.
- FERREIRA, F. A. Estudos da modificação da resina não-iônica Amberlite XAD-7 com monoetanolamina (MEA) para retenção de espécies de S(IV). Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de São Paulo, São Paulo– SP, 2007
- FOUREST, E.; ROUX, J-C. Heavy metal biosorption by fungal mycelia by-products: mechanisms and influence on pH. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 37, p. 399-403, 1992.
- FOUREST, E.; VOLESKY, B. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Environmental Science and Technology*. v. 30, p. 277-282, 1996.

BIBLIOGRAFIA

FRIMMEL, F. H.; HUBER, L. Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases. *Environmental International*, v. 22, p. 507-517, 1996.

FRITIOFF, A.; KAUTSKY, L.; GREGER, M. Influence of temperature and salinity on heavy metal uptake by submersed plants. *Environmental Pollution*, v. 133, p. 265-274, 2005.

GARDEA-TORRESDEY, J.; BECKER-HAPAK, M. K.; HOSEA, J. M.; DARNALL, D. W. Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding. *Environmental Science and Technology*, v.24, n. 9, 1990.

GEANKOPLIS, C. J. Transport Process and Unit Operations. PTR Prentice Hall, 3ª edição, 1993.

GONÇALVES, R. S.L.; FREIREB, G. S. S.; NASCIMENTO NETO, V. A. Determinação das concentrações de cádmio, cobre, cromo e zinco, na ostra *Crassostrea rhizophorae* dos estuários dos rios Cocó e Ceará. *Revista de Geologia*, v. 20, p. 57-63, 2007.

GOULET, R. R.; LALONDE, J. D. ; MUNGER, C. ; DUPUIS, S. ; DUMONT-FRENETTE, G. ; PRÉMONT, S. ; CAMPBELL, P. G. C. Phytoremediation of effluents from aluminum smelters: A study of Al retention in mesocosms containing aquatic plants. *Water Research*, v. 36, p. 2291-2300, 2005.

GUIBAL, E.; MILOT, C.; TOBIN, J. M. Metal-anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetics studies. *Industrial and Engineering Chemical Research*, v. 37, p. 1454-1463, 1998.

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

GUIBAUD, G.; TIXIER, N.; BOUJU, A.; BAUDU, M. Relation between extracellular polymer's composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb. *Chemosphere*, v. 52, p. 1701- 1710, 2003.

BIBLIOGRAFIA

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solo e sistemas aquáticos. In: *Tópicos Ci. Solo*, v.4, p.345-390, 2005.

GUPTA, V. K.; RASTOGI, A. Biosorption of lead from aqueous solution by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 407-414, 2008.

HAMMAINI, A.; GONZÁLEZ, F.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEA, M. L.; MUÑOZ, J. A. Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics. *Journal of Environmental Management*, v. 84, p. 419-426, 2007.

HAN, R.; LI, H.; LI, Y.; ZHANG, J.; XIAO, H.; SHI, J. Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 137, p. 1569-1576, 2006.

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

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

HOMEM, E. M. Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2001.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. Inorganic Chemistry – Principles of structure and reactivity. Prentice Hall, 4a Edition, 1997.

JAIN, C. K. Adsorption of zinc onto bed sediments of the River Ganga: adsorption models and kinetics. *Hydrological Sciences- urnal-des Sciences Hydrologiques*, v. 46, p. 416-434, 2001.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. del; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. Faculdade de Química, Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias, Campinas –SP, 2004.

BIBLIOGRAFIA

JÚNIOR, I. L. C. Cinética de bioacumulação do íon Pb^{2+} na macrófita aquática *Pistia stratiotes*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo - PR, 2007.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Biosorption of heavy metals on *Aspergillus niger*: effect of pretreatment. *Bioresource Technology*, v. 63, p. 109-113, 1997.

KLEINÜBING, S. J. Remoção de Cádmiio, Chumbo e Cobre utilizando zeólita natural Clinoptilolita em coluna de leito fixo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2006.

KLEINÜBING, S. J.; GUIBAL, E.; SILVA, M. G. C. da. Characterization of *Sargassum* sp. from Brazil and evaluation of Cu and Ni biosorption. *Advanced Materials Research*, v. 71-73, p. 589-592, 2009.

KLEINÜBING, S. J.; GUIBAL, E.; SILVA, E. A.; SILVA, M. G. C. da. Copper and nickel competitive biosorption simulation from single and binary system by *Sargassum filipendula*. *Chemical Engineering Journal*, v. 184, p. 16-22, 2012.

KLEINÜBING, S. J.; VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M.; GUIBAL, E.; SILVA, M. G. C. da. Characterization and evaluation of copper and nickel biosorption on acid algae *Sargassum filipendula*. *Materials Research*, v. 13, p. 541-550, 2010.

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

KUMAR, R.; BHATIA, D.; SINGH, R.; RANI, S.; BISHNOI, N. Sorption of heavy metal from electroplating effluent using immobilized biomass *Trichoderma viride* in a continuous packed-bed column. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 65, p. 1133-1139, 2011.

KUMAR, D.; GAUR, J. P. Metal biosorption by two cyanobacterial mats in relation to pH, biomass concentration, pretreatment and reuse. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 2529-2535, 2011.

KUYUCAK, N.; VOLESKY, B. Desorption of cobalt-laden algal bisorbent. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 33, p. 815-822, 1989.

BIBLIOGRAFIA

- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. *Handlingar*, v. 24, p. 1-39, 1898.
- LAVARDA, F. L. Estudo do Potencial de Bioissorção dos íons Cd(II), Cu (II) e Zn (II) pela macrófita *Eichhornia crassipes*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo - PR, 2010.
- LEE, H. S.; SUH, J. H. Interference of aluminum in heavy metal biosorption by seaweed biosorbent. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 18, p. 692-697, 2001- a.
- LEE, S.T.; MI, F.L.; SHEN, Y.L.; SHYU, S.S. Equilibrium and Kinetic Studies of Copper(II) Ion Uptake by Chitosan-Tripolyphosphate Chelating Resin. *Polymer*, n.42, p. 1879-1892, 2001 - b.
- LEE, Y-C.; CHANG, S-P. The biosorption of heavy metals from aqueous solution by Spirogyra and Cladophora filamentous macroalgae. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 5297-5304, 2011.
- LESAGE, E.; MUNDIA, C.; ROUSSEAU, D. P. L.; VAN DE MOORTELE, A. M. K.; DU LAING, G.; MEERS, E.; TACK, F. M. G.; DE PAUW, N.; VERLOO, M. G. Sorption of Co, Cu, Ni and Zn from industrial effluents by the submerged aquatic macrophyte *Myriophyllum spicatum* L. *Ecological Engineering*, v. 30, p. 320-325, 2007.
- LI, Y.; XIA, B.; ZHAO, Q.; LIU, F.; ZHANG, P.; DU, Q.; WANG, D.; LI, D.; WANG, Z.; XIA, Y. Removal of copper ions from solution by calcium alginate immobilized kaolin. *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, p. 404-411, 2011.
- 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 B*, v. 137, p.1649-1655, 2006.
- LUMPKIN, T. A.; PLUCKNETT, D. L. *Azolla*: Botany, physiology and use as a green manure. *Economic Botanic*, v.34, p. 111-153, 1980.

BIBLIOGRAFIA

- MAINE, M. A.; SUÑE, N. L.; LAGGER, S. C. Chromium bioaccumulation: comparison of the capacity of two floating aquatic macrophytes. *Water Research*, v. 38, p. 1494-1501, 2004.
- MARTINS, A.T. DIQUAT no manejo de aguapé *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms. e seu impacto sobre fatores limnológicos.: Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Estadual Paulista, Botucatu – SP, 2009.
- MARTINS, B. L.; CRUZ, C. C. V.; LUNA, A. S.; HENRIQUES, C. A. Sorption and desorption of Pb²⁺ ions by dead *Sargassum* sp. biomass. *Biochemical Engineering Journal*, v. 27, p. 310-314, 2006.
- MATA, Y. N.; BLÁZQUEZ, M. L.; BALLESTER, A.; GONZALÉZ, F.; MUÑOZ, J. A. Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, p. 280-301, 2009.
- MATHEICKAL, J. T.; YU, Q. Biosorption of lead (II) and copper (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae. *Bioresource Technology*, v. 69, p. 223-229, 1999.
- MCAFEE, B.; GOULD, W. D.; NADEAU, J. C.; COSTA, A. C. A. da. Biosorption of metal ions using chitosan, chitin and biomass of *Rhizopus oryzae*. *Separation Science and Technology*, v. 36, p. 3207-3222, 2001.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. McGraw-Hill, 6^a edição, 2001.
- MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents – IV. Silica: Equilibrium and column studies. *Water Research*, v. 14, p. 21-27, 1979.
- MCMURRY, J. E. Organic Chemistry. Brooks Cole, 7 edition, chapter 12, 2007.
- MISHRA, V. K.; TRIPATHI, B. D. Concurrent removal and accumulation of heavy metals by three aquatic macrophytes. *Bioresource technology* v. 99, p. 7091-7097, 2008.

BIBLIOGRAFIA

- MIRETZKY, P.; MUNÓZ, 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. Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals. *Chemosphere*, v. 57, p. 997-1005, 2004.
- MONTAZER-RAHMATI, M. M.; RABBANI, P.; ABDOLALI, A.; KESHTKAR, A. R. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified Brown algae. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, p. 401-407, 2011.
- MOREIRA F. R.; MOREIRA J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Revista Panamericana de Salud Publica*, v. 15, p. 119-129, 2004.
- NAJA, G.; VOLESKY, B. Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column. *Colloids and Surfaces*, v. 281, p. 194-201, 2006.
- NIEBOER, E.; RICHARDSON, D. H. S. The replacement of the nondescript term ‘heavy metals’ by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environmental Pollution*, v. 1, p. 2-26, 1980.
- 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. Tese (Doutorado em Geologia), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, 2007.
- PANSINI, M. Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection. *Mineralium Deposita*, v. 31, p. 563-575, 1996.
- PAPAGEORGIU, S. K.; KATSAROS, F. K.; KOUVELOU, E. P.; NOLAN, J. W.; DEIT, H. L.; KANELLOPOULOS, N. K. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 137, p. 1765-1772, 2006.
- POMPÊO, M. L. M. Ecologia de *Echinochloa polystachya* (H. B. K.) Hitchcock na represa Jurumirim (zona de desembocadura do rio Paranapanema – SP). (Tese) Universidade de São Paulo – São Carlos - SP, 1996.

BIBLIOGRAFIA

PUIGDOMENECH, I. Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software, 2004.

RAI, P. K. Wastewater Management through Biomass of *Azolla pinnata*: An Eco-sustainable Approach. *Journal of the Human Environment*, v. 36, p. 426-428, 2007.

RAI, U. N.; SINHA, S.; TRIPATHI, R. D.; CHANDRA, P. Wastewater treatability potential of some aquatic macrophytes: removal of heavy metals. *Ecological Engineering*, v. 5, p. 5-12, 1995.

RAIZE, O.; ARGAMAN, Y.; YANNAI, S. Mechanisms of biosorption of different heavy metals by brown marine macroalgae. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 87, n. 4, 2004.

RAKSHAE, R.; GIAHHI, M.; POURAHMAD, A. Studying effect of cell wall's carboxyl-carboxylate ratio change of *Lemna minor* to heavy metals from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 165-173, 2009.

REDDAD, Z.; GÉRENTE, C.; ANDRÈS, Y.; RALER, M-C.; THIBAUT, J-F.; CLOIREC, P. L. Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, v. 49, p. 23-31, 2002.

RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C.; Legislação sobre micronutrientes e metais pesados. In: FERRERA, M. E. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001.

SAG, Y.; AKTAY, Y. Application of equilibrium and mass transfer models to dynamic removal of Cr(VI) ions by chitin in packed column reactor. *Process Biochemistry*, v. 36, p. 1187-1197, 2001.

SAG, Y.; KUTSAL, T. The selective biosorption of chromium (VI) and copper (II) ions from binary metal mixtures by *R. arrhizus*. *Process Biochemistry*, v. 31, p. 561-572, 1996.

SAHU, R. C.; PATEL, R.; RAY, B. C. Adsorption of Zn (II) on activated red mud: neutralized by CO₂. *Desalination*, v. 266, p. 93-97, 2011.

BIBLIOGRAFIA

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.

SCHIMMEL, D. Adsorção dos corantes reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em carvão ativado comercial. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo – PR, 2008.

SEOLATTO, A. A. Dessorção de metais da alga marinha *Sargassum filipendula*. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá - PR, 2008.

SHALABY, E. A. Algae as promising organisms for environmental and health. *Plant Signal and Behavior*, v. 6, p. 1338-1350, 2011.

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

SHORT, P. S.; DIXON, D.J. Ferns and allied plants. In Short, P.S. & Cowie, I.D. (eds), *Flora of the Darwin Region*. (Northern Territory Herbarium, Department of Natural Resources, Environment, the Arts and Sport), v. 1, 2011.

SHUKLA, S. R.; PAI, S. R. Adsorption of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) on modified jute fibers. *Bioresource Technology*, n. 96, p. 1430–1438, 2005.

SILVA, E. A. da; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; CARDOSO FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. Modeling of copper (II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. in fixed-bed column. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 791-799, 2002.

SINGH, A.; KUMAR, D.; GAUR, J. P. Removal of Cu (II) and Pb (II) by *Pithophora oedogonia*: Sorption, desorption and repeated use of biomass. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 1011- 1019, 2008.

BIBLIOGRAFIA

SPRYNSKY, M.; BUSZEWSKI, B.; TERZYK, A. P.; NAMIESNIK, J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 304, p. 21-28, 2006.

TAN, G.; YAUN, H.; LIU, Y.; XIAO, D. Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, p. 740-745, 2010.

TEKER, M.; IMAMOGLU, M.; SALTABAS, Ö. Adsorption of copper and cadmium ions by activated carbon from rice hulls. *Turkish Journal of Chemistry*, v. 23, p. 185-191, 1999.

TREYBAL, R. E. Operaciones de Transferencia de Masa. 2ª edição, McGraw-Hill, 1988.

TUZEN, M.; SARI, A. Biosorption of selenium from aqueous solution by green algae (*Clodophora hutchinsiae*) biomass: Equilibrium, thermodynamic and kinetics studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 158, p. 200-226, 2010.

VIEIRA, D. M.; COSTA, A. C. A. da; HENRIQUES, C. A.; CARDOSO, V. L.; FRANÇA, F. P. Biosorption of lead by the Brown seaweed *Sargassum filipendula* – batch and continuous pilot studies. *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 10, n. 3, 2007.

VIJAYAKUMAR, G.; TAMILARASAN, R.; KUMAR, M. D. Removal of Cd^{2+} ions from aqueous solutions using live and dead *Bacillus Subtilis*. *Chemical Engineering Research Bulletin*, v. 15, p. 18-24, 2011.

VIJAYARAGHAVAN, K.; GUPTA, S.; JOSHI, U. M. Comparative assessment of Al (III) and Cu (II) biosorption onto *Turbinaria conoides* in single and binary systems. *Water Air Soil Pollution*, v. 223, p. 2923-2931, 2012.

VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinaria ornate*. *Chemical Engineering Journal*, v. 106, p. 177-184, 2005.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for next century. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 203-216, 2001.

VOLESKY, B. Biosorption and me. *Water Research*, v. 41, p. 4017-4029, 2007.

BIBLIOGRAFIA

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

VOLESKY, B.; WEBER, J.; PARK, J. M. Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. *Water Research*, v. 37, p. 297-306, 2003.

WAGNER, G. M. Azolla – A review of its biology and utilization. *The Botanical Review*, v. 63, p. 1-26, 1997.

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

WEBER JR., W.J.; MORRIS, J.C. *Advances in Water Pollution Research*, Pergamon Press, p. 231–266, 1962.

WILDE, E.; BENEMANN, J. R. Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae. *Biotechnology Advances*, v. 11, p. 781-812, 1993.

YAVUZ, Ö.; GUZEL, R.; AYDIN, F.; TEGIN, I.; ZIYADANOGULLARI, R. Removal of cadmium and lead from aqueous solution by calcite. *Polish Journal of Environmental Studies*, v.16, p. 467-471, 2007.

ZHAO, M.; DUNCAN, J. R.; VAN HILLE, R. P. Removal and recovery of zinc from solution and electroplanting effluent using *Azolla filiculoides*. *Water Research*, v. 33, p. 1516-1522, 1999.

7. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA

Arielle Muniz de Barros, Sirlei Jaiana Kleinübing e Meuris Gurgel da Silva. “Adsorção e Dessorção dos Íons Cu^{2+} E Pb^{2+} pela Macrófita *Azolla Pinnata*”. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ2012, setembro de 2012, Búzios - RJ. Apresentado e publicado nos anais na forma de Cdrom, p. 956 - 965, 09/2012, Científico Nacional, Búzios – RJ, BRASIL, 2012. ISSN 2178-3659.

Harrison Silva Santana, Arielle Muniz de Barros, Sirlei Jaiana Kleinübing e Meuris Gurgel da Silva. “Bioadsorção do Níquel pela Macrófita *Limnobium Spongia* Quimicamente Modificada”. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ2012, Apresentado e publicado nos anais na forma de Cdrom, p. 439 - 448, 09/2012, Científico Nacional, Búzios – RJ, BRASIL, 2012. ISSN 2178-3659.

SANTANA, H. S.; KLEINÜBING, Sirlei Jaiana ; da Silva, M. G. C. ; BARROS, A. M. Adsorção e Dessorção de cádmio (II) cobre (II), chumbo (II), níquel (II) e zinco (II) pela *Limnobium spongia* modificada quimicamente. In: Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA9) & Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção (IBA1), publicado nos anais em Cdrom, Ed. Itarget, Científico Nacional, Recife-PE, BRASIL, 2012.

BARROS, A. M. ; KLEINÜBING, Sirlei Jaiana ; da Silva, M. G. C. . Adsorção do íon Ni^{2+} pela macrófita aquática *Azolla pinnata*. In: Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA9) & Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção (IBA1), publicado nos anais em Cdrom, Ed. Itarget, Científico Nacional, Recife-PE, BRASIL, 2012.

SANTANA, H. S.; de BARROS A. M.; KLEINÜBING, S. J. e da SILVA, M. G. C. . Adsorção de Cobre (II), Cádmio (II), Chumbo (II) E Zinco (II) pela *Limnobia spongia* modificada quimicamente. Apresentado no XXXV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados - XXXV ENEMP2011, publicado nos anais na forma de Cdrom, Científico Nacional, Vassouras, RJ, BRASIL, 2011.

ARIELLE MUNIZ DE BARROS, SIRLEI JAIANA KLEINÜBING e MEURIS GURGEL CARLOS DA SILVA. “Utilização da Macrófita *Azolla Pinnata* na Bioadsorção dos Íons Metálicos: Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} ”. Apresentado no XXXV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados - XXXV ENEMP 2011, publicado nos anais na forma de Cd-rom, Científico Nacional, Vassouras, RJ, BRASIL, 2011