

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

P

P

E

Q

PPEQ - Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Química  
Cidade Universitária- Recife – PE  
CEP. 50640-901  
Telefax: 0-xx-81- 21267289



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**REMOÇÃO DE FERRO POR ADSORÇÃO PELA  
MACRÓFITA AQUÁTICA *Eichhornia crassipes***

***Santulla Leide Bernardes Vasconcelos Carvalho***

***Maurício Alves da Motta Sobrinho***  
***Marilda Nascimento Carvalho***

**Recife/PE**

**Agosto/2012**

Catalogação na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

C331r Carvalho, Santulla Leide Bernardes Vasconcelos.  
Remoção de ferro por adsorção pela macrófita aquática *Eichhornia crassipes* / Santulla Leide Bernardes Vasconcelos Carvalho. - Recife: O Autor, 2012.  
72 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.  
Co-Orientadora: Profa. Dra. Marilda Nascimento Carvalho.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2012.  
Inclui Referências e Anexo.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Íon Ferro. 4. *Eichhornia crassipes*. 5. Caule. 6. Folha. I. Motta Sobrinho, Maurício Alves da. (Orientador). II. Carvalho, Marilda Nascimento. (Co-Orientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2012-284

**SANTULLA LEIDE BERNARDES VASCONCELOS CARVALHO**

**REMOÇÃO DE FERRO POR ADSORÇÃO PELA MACRÓFITA AQUÁTICA**  
*Eichhornia crassipes*

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química da Universidade  
Federal de Pernambuco, como requisito  
parcial à obtenção do título de Mestre  
em Engenharia Química.

Área de concentração: Eng. Ambiental  
Orientadores: Prof. Maurício A. da Motta Sobrinho  
Prof<sup>a</sup>. Marilda Nascimento Carvalho

Recife  
2012

**Santulla Leide Bernardes Vasconcelos Carvalho**

**REMOÇÃO DE FERRO POR ADSORÇÃO PELA MACRÓFITA AQUÁTICA  
*Eichhornia crassipes***

**Área de concentração: Eng. Ambiental**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 27 de Agosto de 2012 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Prof. Dr. Maurício A. da Motta Sobrinho - DEQ/UFPE

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marilda Nascimento Carvalho - DEQ/UFPE

---

Prof. Dr. Mohand Benachour - DEQ/UFPE

---

Prof. Dr. Valderi Duarte Leite - DESA/UEPB

Este trabalho é dedicado especialmente  
a minha eterna mãe Olga, que sempre  
me deu amor e carinho nos momentos  
mais importantes da minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Meus carinhosos agradecimentos:

Primeiramente a DEUS e a Nossa Senhora, pois sem eles, minha vida não teria sentido;

A minha eterna mãe, Olga Bernardes, onde ela esteja, pelo amor, carinho, confiança, respeito, exemplo e dedicação;

Aos meus avós, meus eternos, Adroaldo Bernardes e Maria da Conceição Bernardes, pelo amor, confiança, carinho e respeito dado;

Ao meu esposo, Verinaldo Carvalho que mais uma vez esteve presente ao meu lado, sempre me fornecendo amor e confiança no meu dia a dia;

Aos meus filhos, Renato Bernardes e Natália Bernardes, presente de DEUS, inspirações da minha vida;

Aos meus irmãos Antônio Paulo e Nisa Paula, pela força que sempre me deram nos momentos difíceis;

Ao meu pai, Antônio Paulo, pelo orgulho que sempre teve de mim;

A minha tia Therezinha Bernardes, pelo amor dado e confiança;

Aos meus orientadores, Professor Maurício Motta e Professora Marilda Carvalho por toda ajuda, confiança e paciência para conclusão desta pesquisa;

A minha sempre amiga, Therezinha Alvim, pela força, companheirismo, carinho e confiança;

A Usina Pumaty, pela confiança e apoio oferecido para realização desta pesquisa;

Aos meus analistas, da Usina Nortesul, pela contribuição na realização da pesquisa;

As professoras Valdinete Lins, Marta Duarte e Joelma Ferreira pelo apoio dado e incentivo;

A Deyvison pela gentileza e presteza dada neste trabalho.

## RESUMO

A qualidade química da água está intimamente associada ao meio ambiente natural e as ações humanas. Sendo a água um solvente de várias substâncias e um componente vital à vida humana, diversas são as doenças veiculadas por ela, ou provocadas pelo excesso ou falta de elementos ou substâncias nas águas destinadas ao consumo humano. Com foco na redução dos impactos ambientais e na maior disponibilização do recurso água, o presente trabalho avaliou a remoção do íon ferro presente em solução com o intuito de aplicar à um tratamento secundário com adsorção de metais através da macrófita aquática conhecida popularmente como baronesa (*Eichhornia crassipes*), em especial o caule e a folha, na indústria sucroalcooleira. O procedimento experimental foi iniciado por pré-tratamento através da desidratação do caule e da folha da baronesa e posteriormente trituração e classificação em peneiras de Taylor. Foi realizada a caracterização do material através da avaliação da área superficial e volume de poros (BET), o qual permite também obter as isotermas de adsorção. Em seguida, partiu-se para otimização do processo através da técnica de planejamento experimental fatorial. Foi então realizado planejamento fatorial  $2^3$  em duplicata, no qual foram avaliadas as variáveis massa, granulometria e velocidade de agitação no processo, tendo como variáveis resposta a eficiência de remoção e a capacidade de adsorção. Uma vez otimizado o processo, as avaliações cinéticas e de equilíbrio foram executadas a fim de se obter os parâmetros essenciais deste sistema adsortivo, como a determinação do tempo de equilíbrio, capacidade máxima de adsorção, constante de equilíbrio adsortivo, constante cinética adsortiva, eficiência de remoção, fundamentais para estabelecer bases em estudos futuros neste tema abordado, assim como foi obtido modelo cinético e de equilíbrio para este processo. Os resultados indicaram que para o caule da baronesa, a massa foi a variável de maior influência, tanto na eficiência, quanto na capacidade de adsorção. Já para a folha a massa foi a principal para a capacidade de adsorção e para a eficiência foi a interação massa com a granulometria. A eficiência de remoção do íon ferro pelo caule foi de aproximadamente 92%, já em relação à folha a eficiência de remoção foi 85%. O modelo de Langmuir apresentou as melhores correlações lineares para ambos os adsorventes, 0,995 para o caule e 0,997 para a folha. A capacidade máxima de adsorção da folha apresentou valor mais elevado ( $q_m = 8,16 \text{ mg.g}^{-1}$ ) que a capacidade de adsorção do caule ( $q_m = 3,14 \text{ mg.g}^{-1}$ ).

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Íon Ferro, *Eichhornia crassipes*, caule, folha.

## **ABSTRACT**

The chemical quality of water is intimately linked to the natural environment and human actions. Because water is a solvent of various substances and a vital component to human life, there are several diseases carried by it, or caused by excess or lack of elements or substances in water intended for human consumption. With a focus on reducing environmental impacts and the increased availability of water resources, the present study evaluated the removal of iron ion present in solution in order to apply for a secondary treatment with adsorption of metals by aquatic macrophyte popularly known as Baroness (*Eichhornia crassipes*), in particular the stem and leaf in the sugar industry. The experimental procedure was initiated by pre-treatment by dehydration of the stem and leaf and subsequently baroness grinding and classification sieves Taylor. Was performed to characterize the material by assessing the surface area and pore volume (BET), which also affords the adsorption isotherms. Then broke for process optimization through factorial experimental design technique. It was then performed in duplicate  $2^3$  factorial design, in which parameters were evaluated mass, particle size and stirring speed in the process, with the response variable removal efficiency and adsorption capacity. Once optimized process, the kinetic and equilibrium evaluations were performed in order to obtain the adsorptive key parameters of this system, the determination of the equilibrium time, maximum adsorption equilibrium constant adsorptive, constant adsorption kinetics, efficiency removal, fundamental to establish bases for future studies in this subject matter, as it was obtained kinetic and equilibrium model for this process. The results indicated that the stem of the baroness, the mass was variable leverage, both in efficiency and in adsorption capacity. As for the sheet dough was the main adsorption capacity and the efficiency was the interaction with the particle mass. The removal efficiency for iron ion stems was approximately 92%, as compared to sheet removal efficiency was 85%. The Langmuir model showed the best linear correlations for both adsorbents, 0.995 to 0.997 for the stem and leaf. The maximum adsorption capacity of the sheet showed higher value ( $q_m = 8.16 \text{ mg.g}^{-1}$ ) than the adsorption capacity of the stem ( $q_m = 3.14 \text{ mg.g}^{-1}$ ).

**KEYWORDS:** Adsorption, Ion Iron, *Eichhornia crassipes*, stem, leaf.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1. Plantas Aquáticas.....	15
2.2. Planta Aquática Baronesa ( <i>Eichhornia crassipes</i> ).....	16
2.3. Aplicação da <i>Eichhornia crassipes</i> como adsorvente.....	19
2.4 Adsorção.....	22
2.4.1. Fundamentos dos processos adsortivos.....	24
2.4.2. Modelagem da evolução cinética em processo adsortivo.....	24
2.5. Biossorção.....	28
2.6. Remoção de metais.....	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1. MATERIAIS.....	32
3.1.1. Adsorvente.....	32
3.1.2 Solução de $\text{Fe}^{+2}$ .....	33
3.1.3. Equipamentos.....	33
3.2. MÉTODOS.....	33
3.2.1. Curva de Calibração.....	33
3.2.2. Caracterização do adsorvente.....	34
3.2.3 Planejamento Fatorial.....	35
3.2.4 Ensaios da cinética e equilíbrio de adsorção.....	38
3.2.5. Estudo de equilíbrio.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	40
4.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	42
4.2.1. Estudo do caule da baronesa.....	42
4.2.2. Estudo da folha da baronesa.....	48
4.3 ESTUDO CINÉTICO.....	53
4.4 MODELAGEM CINÉTICA.....	55
4.5 ESTUDO DE EQUILÍBRIO.....	57
4.6 ESTUDO TERMODINÂMICO.....	59
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	62
5.1 CONCLUSÕES.....	62

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63
REFERÊNCIAS.....	64
ANEXO.....	72

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01</b> – Planta aquática baronesa (A), caules e folhas secas (B), caules triturado e classificado (C), folha triturada e classificada (D).....	32
<b>Figura 02</b> – Granutest utilizado na classificação granulométrica.....	32
<b>Figura 03</b> – Curva de calibração do ferro no espectrofotômetro visível Thermo Genesys 10.....	72
<b>Figura 04</b> – Equipamento analisador de área específica CETENE.....	34
<b>Figura 05</b> – Mesa Agitadora QUIMIS utilizada no experimento.....	37
<b>Figura 06</b> – Espectrofotômetro UV visível Thermo-Genesys 10.....	37
<b>Figura 07</b> – Incubadora SHAKER Marconi MA 420.....	39
<b>Figura 08</b> – Distribuição percentual do volume dos poros em função do diâmetro para a folha (a) e para o caule (b).....	41
<b>Figura 09</b> – Isotermas de adsorção ( $\Delta$ ) e dessorção ( $\bullet$ ) para a folha (a) e para o caule (b).....	41
<b>Figura 10</b> - Gráfico de Pareto das variáveis que influenciam o processo de adsorção do ferro pela baronesa para resposta capacidade de adsorção (Q).....	43
<b>Figura 11</b> – Efeito da quantidade de adsorvente (M) e granulometria (G) sobre a quantidade adsorvida do ferro por unidade de massa do adsorvente.....	44
<b>Figura 12</b> - Efeito da quantidade de adsorvente (M) e agitação (A) sobre a quantidade adsorvida do ferro por unidade de massa do adsorvente.....	45
<b>Figura 13</b> – Gráfico de Pareto das variáveis que influenciam no processo de adsorção do ferro pela baronesa, tendo como resposta a eficiência ( $\varepsilon$ ).....	45
<b>Figura 14</b> – Efeito da quantidade de adsorvente (M) e granulometria (G) sobre a eficiência de remoção do ferro por unidade de massa adsorvente.....	47
<b>Figura 15</b> – Efeito da quantidade de adsorvente (M) e agitação (A) sobre a eficiência de remoção do ferro.....	48
<b>Figura 16</b> – Gráfico de Pareto das variáveis que influenciam no processo para a resposta capacidade de adsorção (Q) do ferro pelo caule da baronesa.....	49
<b>Figura 17</b> - Efeito da quantidade de adsorvente (M) e granulometria (G) sobre a quantidade adsorvida do ferro por unidade de massa do adsorvente.....	50
<b>Figura 18</b> - Gráfico de Pareto das variáveis que influenciam no processo para a resposta eficiência ( $\varepsilon$ ).....	51

<b>Figura 19</b> - Efeito da quantidade de adsorvente(M) e granulometria(G) sobre a eficiência de remoção do ferro por unidade de massa do adsorvente da folha.....	52
<b>Figura 20</b> – Efeito da granulometria (G) e agitação (A) sobre a eficiência de remoção do ferro.....	53
<b>Figura 21</b> - Curva cinética experimental do caule da baronesa. T= 25ºC, m= 0,5g, V=100mL, Ci= 10 mg/L, pH= 4,5.....	54
<b>Figura 22</b> - Curva cinética experimental da folha da baronesa. T= 25ºC, m= 0,5g, V= 100mL, Ci= 10 mg/L, pH=4,5.....	54
<b>Figura 23</b> - Cinética de adsorção do $\text{Fe}^{2+}$ por Difusão intraparticular pelo caule da baronesa. Condições: m= 0,5 g; T= 25 °C; V= 0,1L; pH= 4,5; $C_i= 10,00 \text{ mg L}^{-1}$ .....	55
<b>Figura 24</b> - Cinética de adsorção do $\text{Fe}^{2+}$ por Difusão intraparticular pela folha da baronesa. Condições: m= 0,5 g; T= 25 °C; V= 0,1L; pH= 4,5; Ci= 10,00 mg $\text{L}^{-1}$ .....	56
<b>Figura 25.</b> Isotermas de adsorção do íon ferro pelo caule da baronesa segundo os modelos de Henry (a), Freundlich (b) e Langmuir (c). pH=7,0; m= 0,5g ; Ci=10mg. $\text{L}^{-1}$ ; V=0,1L; T= 25 °C.....	57
<b>Figura 26.</b> Isotermas de adsorção do íon ferro pela folha da baronesa segundo os modelos de Henry (a), Freundlich (b) e Langmuir (c). pH=7,0; m= 0,5g ; Ci=10mg. $\text{L}^{-1}$ ; V=0,1L; T= 25 °C.....	58
<b>Figura 27.</b> Modelo de equilíbrio de R-D de adsorção do $\text{Fe}^{2+}$ pela folha da baronesa nas temperaturas de 45° C(■) e 60 ° C (▲). m= 0,5 g; V= 0,1L; pH= 4,5. ....	60
<b>Figura 28.</b> Modelo de equilíbrio de R-D de adsorção do $\text{Fe}^{2+}$ pela folha da baronesa nas temperaturas de 45° C(■) e 60 ° C (▲). m= 0,5 g; V= 0,1L; pH= 4,5. ....	61

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 01</b> – Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	36
<b>Tabela 02</b> – Resultado sumarizado da análise da área específica do adsorvente.....	42
<b>Tabela 03</b> – Matriz do planejamento experimental fatorial para o caule da baronesa.....	42
<b>Tabela 04</b> – Análise de variância para ajuste do modelo linear para o caule da baronesa.....	43
<b>Tabela 05</b> – Análise de variância para ajuste do modelo linear para a folha da baronesa.....	46
<b>Tabela 06</b> – Valores das capacidades de adsorção e eficiência de remoção do ferro pela folha da baronesa.....	48
<b>Tabela 07</b> – Análise de variância para ajuste do modelo linear.....	50
<b>Tabela 08</b> – Análise de variância para ajuste do modelo linear da eficiência de remoção de ferro pelo aguapé <i>Echornia crassipes</i> .....	52
<b>Tabela 09.</b> Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e de difusão intraparticular na adsorção do Fe <sup>2+</sup> pela baronesa.....	56
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros dos modelos de Henry, Freundlich e Langmuir para adsorção de Fe <sup>2+</sup> pelo caule e folha da aguapé.....	58
<b>Tabela 11.</b> Parâmetros do modelo de R-D para a adsorção do Fe <sup>2+</sup> sobre o caule e sobre a folha da baronesa. ....	61

## NOMENCLATURA

$C_A$	Concentração do adsorvato	mg.L <sup>-1</sup>
$C_{A0}$	Concentração inicial do adsorvato	mg.L <sup>-1</sup>
$C_{eq}$	Concentração do adsorvato no equilíbrio	mg.L <sup>-1</sup>
$Q_A$	Concentração de adsorvato retido no adsorvente	mg.g <sup>-1</sup>
$A$	Velocidade de Agitação	RPM
$\Delta H$	Variação de entalpia	J
$\theta_A$	Fração de sítios ocupados	Adimensional
$r_{AD}$	Termo cinético adsortivo	mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
$r_D$	Termo cinético dessortivo	mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
$r_A$	Taxa líquida de adsorção	mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
$k_{AD}$	Constante cinética de adsorção	L.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
$k_D$	Constante cinética de dessorção	mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
$K_A$	Constante de equilíbrio	L.mg <sup>-1</sup>
$V$	Volume da solução	L
$R^2$	Coeficiente de ajuste linear	Adimensional
$m_s$	Massa de adsorvente	G
$\mathcal{E}$	Eficiência de remoção	%
$R_L$	Fator de separação	Adimensional

## **SIMBOLOGIA**

pH	Potencial Hidrogeniônico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
FT	Fator de Translocação
FE	Fator de Enriquecimento
BET	Brunauer Emmett Teller
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry

## **1. INTRODUÇÃO**

Todas as águas naturais possuem um conjunto de sais em solução, sendo que as águas subterrâneas possuem, em geral, teores mais elevados que as águas superficiais por estarem intimamente expostas aos materiais solúveis presentes nos solos e nas rochas. A quantidade e tipo de sais presentes nas águas subterrâneas dependerão do meio percolado, do tipo e velocidade do fluxo subterrâneo, da fonte de recarga e do clima da região. Áreas de índice pluviométrico e recarga constante dos aquíferos permitem uma maior renovação nas águas subterrâneas e consequente diluição dos sais em solução (ZIMBRES, 2003).

A qualidade química da água está intimamente associada ao meio ambiente natural e às ações humanas. Nas proximidades dos centros urbanos pode haver problemas associados às descargas de resíduos domésticos, vazamento de depósitos de combustíveis, chorumes provenientes de depósitos de lixo, descargas gasosas na atmosfera, entre outros. Onde ocorrem atividades agrícolas, a composição da água também poderá ser fortemente influenciada pelos produtos químicos utilizados na fertilização do solo e combate a pragas, e ainda as indústrias, que lançam seus efluentes sem nenhum tratamento e os resíduos sólidos que são dispostos de forma inadequada.

Diversas são as doenças provocadas pelo excesso ou falta de elementos ou substâncias nas águas destinadas ao consumo humano, são exemplos: hipertrofia da tireóide provocada pela escassez de iodo; anemia ligada à falta de ferro, hiperpigmentação da pele e nanismo relacionados à deficiência de zinco; maior incidência de cáries devido à carência de flúor; anencefalia provocada pela presença de mercúrio entre outras.

O Brasil é um país privilegiado, pois possui 13% dos recursos hídricos superficiais de água doce. Vários são os poluentes descartados nos nossos rios, incluindo metais pesados, óleos, pesticidas, corantes, tensoativos, entre outros (BRAILE e CAVALCANTI, 1993). Por exemplo, a drenagem ácida de minas, efluentes de plantas de tratamento de minérios e o setor industrial metal-mecânico lançam grandes cargas de metais pesados nos recursos hídricos (SMITH, 1996). Na Amazônia, onde o mercúrio é empregado em garimpos de ouro, se observa também a contaminação em peixes e na população humana (YALLOUZ e CALIXTO, 2002). Derrames de óleos também ocorrem frequentemente no Brasil, vale lembrar que o derrame de poucos gramas de

óleo acarreta na inutilização de dezenas, ou até centenas, de metros cúbicos de água para consumo humano (CORSEUIL e MARINS, 1997). Assim, é fundamental que pesquisa, investimentos e muito trabalho sejam dedicados na conservação deste fantástico patrimônio.

O crescente desenvolvimento tecnológico promoveu um desequilíbrio nos ambientes aquáticos, como a alteração de ambientes lóticos em lênticos. Com a retirada da proteção e da competição proporcionada pelas matas ciliares, a erosão de solos agrícolas e o despejo de resíduos industriais e urbanos que se acumulam nos rios e lagos, alteram os equilíbrios físicos e químicos desses meios. Ao receber uma descarga de resíduos, começa, nos corpos hídricos, o processo de autodepuração realizado pelos organismos, que transformam o material biodegradável em nutrientes, promovendo, em caso de alta produção, a eutrofização do sistema. Todos esses fatores contribuem para o crescimento intenso de certos vegetais aquáticos, desde algas até macrófitas, que acabam por infestar vastas áreas da superfície livre dos corpos d'água, influenciando significativamente seus múltiplos usos (NEVES et al., 2002).

Segundo Mosse *et al.*(1980), a utilização da *Eichhornia crassipes* (macrófita) em conjunto com lagoas de estabilização proporciona uma maneira, não só econômica, como ecológica, para o tratamento de efluentes industriais e esgotos em cidades, lançando seus efluentes com alto padrão de qualidade, sem prejuízo aos corpos receptores.

Lavarda *et al.* (2009) citam que fatores como alta capacidade de incorporação de nutrientes, rápido crescimento e renovação, são positivos e atrativos para a realização de estudos na área da bioabsorção com a baronesa. Estudos como o de Hadad *et al.* (2011) comprovam que o processo de bioabsorção é um processo de baixo custo, com possibilidades de amenizar as concentrações de metais pesados satisfatoriamente, quando comparado com os demais tipos de tratamentos dos efluentes industriais

O tratamento secundário por adsorção permite possibilidade de se utilizar macrófitas aquáticas vivas e/ou secas no tratamento de efluentes domésticos e industriais, como meio de se reduzir a concentração de compostos orgânicos, metais pesados, fosfatos e compostos nitrogenados, além de interferir no crescimento de bactérias patogênicas, tendo sido um interessante objeto de estudos (ESTEVES, 1988).

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a remoção de íons de ferro presentes em solução por adsorção na macrófita aquática *Eichhornia crassipes* (conhecida como baronesa). Este estudo permitirá no futuro o uso deste aguapé como

um tratamento secundário para remoção de metais na indústria sucroalcooleira. Para tal foram estudados como adsorvente o caule e a folha do aguapé.

Para se alcançar este objetivo, foram traçadas as seguintes metas (objetivos específicos): caracterizar o caule e a folha da baronesa em relação à sua área superficial e volume de poros; otimizar o processo de adsorção do material através de um planejamento experimental fatorial completo para cada material (caule e folha); realizar um estudo cinético e de equilíbrio para identificação das variáveis do processo, como tempo de equilíbrio, constante cinética e capacidade de adsorção e realizar uma modelagem cinética do processo.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. PLANTAS AQUÁTICAS

Alguns exemplos de plantas aquáticas comumente encontradas no Brasil são a *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms (aguapé, lírio d'água, jacinto d'água, baronesa, rainha dos lagos), a *Pistia stratiotes* (alface d'água), a *Salvinia* sp. (samambaia da água, marrequinha, erva-de-sapo, murerê) e o *Potamogeton lucens* (potamogeton) (FORNO e HARLEY, 1979; TUR, 1982).

Quando o meio aquático em que vivem recebem nutrientes (nitrogênio e fósforo), através de processos naturais, atividades agropecuárias ou mesmo pelo esgoto doméstico, eles apresentam elevada capacidade de reprodução. Nessas situações, essas plantas são geralmente consideradas infestantes e nocivas, pois obstruem rios, lagos e represas, impedindo a navegação e alterando o ecossistema aquático (KISSMANN, 1991). Só para exemplificar, o aguapé é citado no “Guiness Book” como recordista entre as ervas daninhas aquáticas. A capacidade de produção de biomassa já foi computada em  $1000 \text{ kg ha}^{-1}\text{dia}^{-1}$  (WESTLAKE, 1963). Em certos locais do mundo, como na Flórida (EUA), o controle das plantas chegou a ser uma questão de defesa nacional, onde o exército americano mobilizou meios mecânicos, químicos e biológicos para controlar a infestação em canais de navegação (CAW, 1982).

As espécies de *Salvinia* são também consideradas como umas das plantas mais nocivas. Um caso de infestação extrema ocorreu no Lago Kariba, na África, onde no ano de 1963 ocorreu um recobrimento de  $1002 \text{ km}^2$  (CAW, 1982).

Um caso recente de infestação por essa macrófita, com repercussão nacional, ocorreu na barragem da hidroelétrica de Itá, no norte do Estado do Rio Grande do Sul, no verão do ano 2000.

Mas foi justamente a alta produtividade de biomassa que criou um grande interesse nas propriedades fisiológicas e uso potencial para o benefício do homem. Nas primeiras pesquisas realizadas nas décadas de 60 e 70, verificou-se que muitas plantas aquáticas, em especial o aguapé, removiam poluentes de águas, incluindo nitrogênio, fósforo, metais pesados e fenóis (WOLVERTON, 1975; WOLVERTON e McDONALD, 1975a, 1975b, 1976, 1979; KAWAI e GRIECO, 1983; PINTO et al., 1987; LEE e HARDY, 1987). Entretanto, muitas das experiências no uso de lagoas contendo as plantas aquáticas no tratamento de efluentes líquidos foram infrutíferas,

principalmente por causa da proliferação de mosquitos e pela dificuldade no manejo das plantas. Em muitos casos, elas adoeciam intoxicadas pelos metais pesados e também havia uma série de restrições quanto aos posteriores usos das plantas contaminadas com os poluentes (MURAMOTO e OKI, 1983; KAY *et al.*, 1984; ROSAS *et al.*, 1984; BLAKE *et al.*, 1987; REDDY e DEBUSK, 1987; JANA, 1988; DELGADO *et al.*, 1993).

Porém, uma nova filosofia de uso da biomassa das plantas aquáticas surgiu (SCHNEIDER, 1995). Em vez de empregar lagoas com macrófitos vivos, os vegetais foram secados, moídos e transformados em um material adsorvente e/ou absorvente. Nesse estado, o material apresenta uma série de vantagens, pois pode ser embalado, armazenado, transportado e usado a granel ou em reatores no tratamento de efluentes líquidos. Comparado com outros materiais, por exemplo, carvões ativados, apresentam um custo de produção bem mais baixo.

## 2.2 A PLANTA AQUÁTICA BARONESA (*EICHHORNIA CRASSIPIS*)

A baronesa, de nome científico *Eichhornia crassipes*, pertence à família da *Monocotiledônea pontederiaceae*. A planta tem origem na América do Sul e hoje ela ocorre em várias regiões do mundo, tais como: América Central, América do Norte, África, Índia, Ásia, Austrália e Nova Zelândia. Ela se reproduz sexualmente por sementes e é uma das plantas mais produtivas do planeta portanto, é considerada uma planta altamente produtiva. Faz tapetes densos que interferem na navegação, recreação, irrigação e na geração de energia. As baixas condições de oxigênio desenvolve densas esteiras que impede o fluxo de água e cria condições propícias para mosquitos. No entanto, sua taxa de reprodução, as suas outras qualidades e o trabalho de investigação crescente na utilização de aguapé para a remediação da contaminação química no ambiente, mostra o potencial desse aguapé como uma planta que tem o poder de reter metais pesados (RAHMAN *et al.*, 2011).

A planta remove grande quantidade de nutrientes das águas onde crescem, prejudicam a navegabilidade dos rios e podem causar problemas em reservatórios de usinas hidrelétricas em razão de sua rápida proliferação. O aguapé serve de abrigo natural a organismos de vários tamanhos e aspectos, servindo de habitat para uma fauna bastante rica, desde microorganismos, moluscos, insetos, peixes, anfíbios e répteis até aves.

O crescente desenvolvimento tecnológico promoveu o desequilíbrio nos ambientes aquáticos, como alterações de ambientes lóticos em lênticos. A retirada da proteção e da competição proporcionada pelas matas ciliares, à erosão de solos agrícolas e o despejo de resíduos industriais e urbanos que se acumulam nos rios e lagos, alterando o equilíbrio físico-químico desses meios. Ao receber descarga de resíduos, começa, nos corpos hídricos, o processo de autodepuração realizado pelos organismos, que transformam o material biodegradável em nutrientes, promovendo, em caso de alta produção, a eutrofização do sistema. Todos esses fatores contribuem para o crescimento intenso de certos vegetais aquáticos, desde algas até macrófitas, que acabam por infestar vastas áreas da superfície livre dos corpos d'água, influenciando significativamente seus múltiplos usos (NEVES et al., 2002).

A baixa diversidade e a falta de inimigos naturais, associados à eutrofização do ambiente são as principais causas do excessivo crescimento de plantas aquáticas (ESTEVES, 1998).

O caráter invasor da *Eichhornia crassipes* se deve à sua alta capacidade de multiplicação vegetativa, fazendo com que grandes extensões sejam ocupadas rapidamente (HOLM et al., 1969; RAJU e REDDY, 1988; GUITIÉRREZ et al., 1996).

Estes aguapés podem causar dificuldades de navegação fluvial, impedindo o tráfego de embarcações (RIZZINI et al., 1997; SCHNEIDER et al., 2003), assim como em hidroelétricas (PEREIRA et al., 2004). Esses fatores (alta capacidade de incorporação de nutrientes, rápido crescimento e renovação) são positivos e atrativos para a realização dos estudos, na área da bioassorção com o aguapé. Tais estudos comprovam que este é um processo de baixo custo, com possibilidades de amenizar as concentrações de metais pesados, satisfatoriamente, quando comparado com os demais tipos de tratamentos dos efluentes industriais (LAVARDA et al., 2009).

Ao proliferar-se excessivamente em um corpo hídrico, a baronesa pode propiciar a proliferação de insetos, diminuir a luminosidade, assim como diminuir a taxa de oxigênio dissolvido no recurso hídrico, causando desequilíbrio ecológico e alterando significantemente as comunidades de invertebrados e vertebrados (GOPAL, 1987).

A grande quantidade de baronesa retiradas dos corpos d'água acaba tornando-se um passivo ambiental, seja acumulando-se ao fundo do ambiente aquático, favorecendo sua eutrofização, ou às suas margens (PEDRALI, 1989)

Apesar dos inúmeros problemas causados pelo excesso de quantidade da baronesa em seu habitat, a baronesa é muito utilizada no tratamento de águas residuais poluídas, tendo sido empregada na monitoração biológica de metais pesados de efluentes industriais (PFEIFFER, 1986).

Em relação à concentração de oxigênio dissolvido, já foi registrada experimentalmente por Jedicke *et al.* (1989) a liberação de oxigênio dissolvido pelas raízes da *E. crassipes* para o meio aquático, o que poderia estar influenciando a seleção deste habitat por parte da ictiofauna. Além disso, foram observados por Sánchez-Botero *et al.* (2001), em lagos de várzea da bacia amazônica, maiores valores de oxigênio dissolvido em áreas colonizadas por *E. crassipes*, quando comparadas com áreas colonizadas por *Paspalum repens*. Desta forma, é provável que a ictiofauna que habita estandes desta macrófita apresente uma composição diferenciada, uma vez que o oxigênio dissolvido é um fator limitante em alguns períodos nos lagos da Amazônia Central (Val, 1986; Val e Almeida-Val, 1995; Crampton, 1998). Assim, o oxigênio dissolvido estaria sendo disponibilizado pelas estruturas submersas dessa planta, o que possibilitaria as espécies sem adaptações para suportar hipóxia selecionarem este ambiente. Por outro lado, a intensidade de penetração dos raios solares e a consequente entrada de luz e de aquecimento da água dependerá da biomassa disponível nas partes emersas e submersas de *E. crassipes*, a qual poderá influenciar a pressão de predação, a disponibilidade de alimento e, inclusive, a estrutura da ictiofauna (SANCHÉZ-BOTERO *et al.*, 2003).

A fitorremediação, tem recebido atenção crescente depois da descoberta de plantas hiperacumuladoras que são capazes de acumular, translocar, e concentrar elevadas quantidades de certos elementos tóxicos. Plantas, tanto terrestres quanto aquáticas, são usadas para remediar contaminantes de solos e de águas residuais. Um certo número de espécies de plantas aquáticas (aguapé, espinafre-d'água, samambaias) têm sido estudado para a remoção de contaminantes tóxicos, como Zn, Cd, Cu, Pb, Cr, Hg, Fe, As entre outros (FAVAS *et al.*, 2012).

A literatura apresenta algumas alternativas, além do uso como adsorventes, para o uso deste aguapé, como a produção de carvão e de óleo a partir desta biomassa (PEREIRA *et al.*, 2004), assim como incorporada na ração de galinhas poedeiras (BENÍCIO *et al.*, 1993).

## **2.3 APLICAÇÕES DA *Eichhornia crassipes* COMO ADSORVENTE**

Uma grande variedade de materiais tem sido utilizados como adsorventes para remoção de diferentes poluentes. Todos os materiais estudados têm suas vantagens e limitações, porém a necessidade de se desenvolver materiais adsorventes de baixo custo e de baixo impacto ambiental impulsionam a maior parte das pesquisas de hoje.

De acordo com o estudo realizado por Dhir *et al.* (2011) a macrófita aquática *Salvinia* apresentou a capacidade de acumular e remover mais de um metal pesado de soluções aquosas. O experimento utilizou os metais Zn, Cu, Ni e Cr em águas resíduária variando as massas em intervalos de tempo determinado, utilizando fluorescência de raios X para análise. Os metais Zn, Cu, Ni e Cr tiveram eficiência de remoção de 84,8%, 73,8%, 56,8% e 41,4%, respectivamente.

A baronesa foi empregada como adsorvente natural para adsorção de arsênio, chumbo, mercúrio e cádmio por Chigbo *et al.*, (1982). A baronesa foi colocada em tanques contendo  $10\text{ml.l}^{-1}$  de solução aquosa de cada metal. Após a permanência da planta por dois dias as folhas e caule foram separados e analisados separadamente. Os resultados mostraram que a concentração do cádmio na baronesa representou a maior quantidade adsorvida,  $0,5740 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Rahman e Hasegawa (2011), pesquisaram outros tipos de plantas aquáticas como adsorvente do arsênio em águas contaminadas. Os autores utilizaram baronesa (*Eichhornia crassipes*), lentilhas d'água (*Lemna gibba*, *Lemna minor*, *Spirodela polyrhiza*), espinafre-d'água (*Ipomoea aquática*), samambaias água (*Azolla caroliniana*, *Azolla filiculoides* e *Azolla pinnata*), repolho d'água (*Pistia stratiotes*), hydrilla (*Hydrilla verticillata*) e agrião (*Lepidium sativum*) e chegaram a conclusão que a eficiência de remoção da *Eichhorinia crassipes* foi maior devido à sua elevada produção de biomassa e condições climáticas favoráveis. Mishra *et al.* (2008) avaliaram a eficiência de remoção de arsênio da *E. crassipes*, *L. minor* e *S. polyrhiza* a céu aberto em ambiente tropical, quando em contato com efluentes de mina de carvão e observaram que a *E. crassipes* apresentou a maior eficiência de remoção (80%) em comparação com outras macrófitas aquáticas.

Favas *et al.* (2012) também estudaram a remoção de arsênio com aguapés. Eles empregaram as espécies de plantas aquáticas: O *Ranunculus* espécies *trichophyllum*, *Ranunculus peltatus subsp. saniculifolius*, *Lemna minor*, *Azolla caroliniana* e as folhas

de *Juncus effusus*. As concentrações mais elevadas de arsênio foram encontrados em *Lemna minor* (430 mg/kg ), *Azolla caroliniana* (397 mg/kg , *R. trichophyllum* (354 mg/kg ).

Pfeiffer et al. (1986) concluíram que após o tempo de contato das soluções contendo os metais Pb, Cu, Cr e Zn com a baronesa as concentrações desses foram significativamente elevadas na superfície da planta indicando que houve remoção desses metais para a superfície da aguapé.

Fatores químicos como temperatura e pH afetam a remoção de metais como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  entre outros pela *Eichhornia crassipes*. A máxima adsorção destes íons pela aguapé ocorre a pH entre 4 e 6 e a temperatura de 25°C. Um grama de *Eichhornia crassipes* pode acumular até 30mg  $\text{Fe}^{3+}$  (HAFEZ e RAMADAN, 2002).

Mondardo et al (2006) avaliaram o uso da *Eichhornia crassipes* na bioadsorção de zinco e cobre em biofertilizante de origem suína. Eles observaram que o sistema radicular concentrou mais metais que a parte aérea da planta.

Arantes (2002) estudou a eficiência de lagoas de maturação com baronesa no tratamento terciário de efluentes domésticos, da Estação Experimental, para a melhoria da qualidade da água de uma pequena comunidade rural localizada na Fazenda Experimental Lageado (UNESP/Botucatu), possibilitando a devolução do efluente doméstico com melhor qualidade ao corpo d'água receptor. Os resultados foram satisfatórios e indicaram a viabilidade técnica e econômica do processo.

Chen et al. (2010) avaliaram o uso da baronesa (plantas vivas e seca) para a remoção de fósforo no tratamento de águas residuais suínas. A baronesa seca apresentou uma redução rápida de fósforo total, a partir de uma solução de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . A eficiência de adsorção foi de cerca de 36% após a saturação.

A capacidade de adsorção da aguapé utilizando sistemas em batelada para os íons metálicos  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  foi estudada por Shama et al. (2010). O trabalho também avaliou o efeito do pH sobre a adsorção dos metais. Os resultados mostraram que o  $\text{Fe}^{3+}$  apresentou as maiores remoções com o efeito da massa do adsorvente , atingindo 99,88% de eficiência. O íon metálico menos adsorvido foi o  $\text{Cu}^{2+}$ , em torno de 70% de eficiência de remoção. Os resultados apresentados sobre o efeito do pH mostraram que, as máximas adsorções ocorreram a pH 4,86. Os dados

experimentais ajustaram-se aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os autores concluíram que a aguapé mostrou-se como um eficiente adsorvente de baixo custo.

O potencial da *Eichhornia crassipes* para servir como uma planta para fitorremediação de áreas contaminadas por metais foram avaliados por Agunbiade et al. (2009). Dez metais As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn foram monitorados em água e nas raízes das plantas na zona costeira do Estado de Ondo, na Nigéria. Os valores foram utilizados para avaliar o fator de enriquecimento (FE) e o fator de translocação (FT) na planta. As concentrações críticas de metais foram menores do que os especificados para hiperacumuladoras, podendo assim classificar a planta como um acumulador. Todavia, FE e o FT revelaram que a planta acumulou metais tóxicos, tais como Cr, Pb, Cd, o que indica que a planta, que forma uma grande biomassa na superfície da água e não é alimentado por animais, pode servir como uma planta para fitoextração e rizofiltração na tecnologia de fitorremediação.

Mohand e Pittman (2007) ilustram o uso da baronesa na remoção de arsênio de efluente, apresentando capacidade de adsorção de 5 a 20 mg.L<sup>-1</sup> em pH 7,5, tendo sido ajustado, o processo, ao modelo de Langmuir.

Litter et al. (2012) compararam diversos aguapés na remoção de arsênio em água e mostram que para a baronesa, com um tempo de detenção de 21 dias, obteve-se concentrações de 1,8 mg.Kg<sup>-1</sup> massa seca do aguapé para uma concentração inicial de 150 µg/L.

Hadad et al. (2011) avaliaram a eficiência de absorção, a cinética de absorção e bioacumulação de Cr, Ni e Zn em *Eichhornia crassipes*. As plantas foram expostas a 1 mg.L<sup>-1</sup> de cada metal e amostrada durante 30 dias. A *E. crassipes* removeu 81%, 95% e 70% de Cr, Ni e Zn, respectivamente. Os Metais foram acumulados fundamentalmente pelas raízes. Cr foi translocado para a parte aérea. Nestes tecidos o Ni mostrou a maior quantidade de acumulação enquanto Zn apresentou a maior taxa de acumulação (velocidade).

Avaliando a biosorção de chumbo pela macrófita aquática *Eichhornia Crassipes*, Araújo (2011) verificou que no estudo do equilíbrio do efluente sintético os modelos das Isoterma de Langmuir, Freundlich e de Redlich-Peterson apresentaram coeficiente de correlação igual a 0,99, mostrando que todos os modelos avaliados descreveram adequadamente o equilíbrio. O estudo do equilíbrio do efluente industrial foi realizado

utilizando os modelos da Isoterma de Langmuir e Isoterma de Freundlich, os dois modelos descreveram bem o equilíbrio apresentando os mesmos valores para o coeficiente de correlação, 0,99 e 0,97, nas concentrações de biomassa avaliadas, 40 e 50 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

A *Eichhornia crassipes* representa uma alternativa confiável para a biorremediação em sistema aquático embora, a planta possa causar problemas graves de gestão de água por causa de sua enorme reprodução vegetativa e alta taxa de crescimento. Assim, o uso do aguapé na fitorremediação deve ser considerada com cuidado (Giraldo e Garzon, 2002).

## 2.4. ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno nas quais componentes de uma fase gasosa ou líquida são seletivamente transferidos para a superfície de um adsorvente sólido (ABREU, 2004). Decorrentes das possibilidades de interações em diferentes níveis, devido às naturezas dos componentes das fases fluidas e dos materiais sólidos adsorventes, os processos elementares de adsorção e dessorção podem ser utilizados para a operacionalização de processos de separação, em catálise, como técnicas analíticas e em tratamentos de remoção de impurezas e subprodutos.

Caracterizado o potencial de materiais para aplicação como adsorvente, busca-se viabilizar suas aplicações com agentes determinantes nos processos adsortivos.

Para tais fins, orientam-se seus usos em termos cinéticos e de equilíbrio, procurando-se garantir tempos exequíveis de processamento e capacidades adsortivas significantes para determinadas interações adsorvente-adsorvato.

A adsorção como processo de separação pode utilizar um leito ou coluna de partículas granulares, porosas ou permeáveis para a remoção seletiva de um componente de uma alimentação líquida ou gasosa.

As interações adsortivas podem ser classificadas como adsorção física (fissorção) ou adsorção química (quimissorção). Na adsorção química o adsorvato se liga ao adsorvente por forças originadas a partir da troca ou compartilhamento de elétrons, como ocorre nas ligações químicas. A fissorção está caracterizada pela aderência do adsorvato no adsorvente através de forças de coesão, forças do tipo de Van

der Walls, que ocorrem em estados líquidos, sólidos e gasosos. As principais características dos tipos de adsorção são:

#### *Adsorção Física*

- requer baixo calor de adsorção, menor que duas ou três vezes o calor latente de evaporação ( $-\Delta H$ );
- a fase adsorvida (adsorvato) pode ser de natureza monocamada ou multicamada e não há dissociação das espécies adsorvidas;
- o processo ocorre sob temperaturas relativamente baixas (até 200°C);
- as forças de adsorção ocorrem sem a transferência de elétrons, embora possa ocorrer a polarização do adsorvato;
- o processo é reversível (dessorção) sem que haja necessidade de ativação.

#### *Adsorção Química*

- o calor de adsorção é bastante elevado, cerca de duas a três vezes maior que o calor latente de evaporação do fluido e na ordem de grandeza de calores de reação;
- a fase adsorvida compõe uma monocamada, podendo envolver apenas dissociação;
- adsorção pode ocorrer também sob temperaturas mais elevadas (acima de 400°C);
- as forças de adsorção acontecem com transferência de elétrons, conduzindo a ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato;
- reversibilidade muito lenta necessitando de ativação, porém normalmente o processo de adsorção química é irreversível.

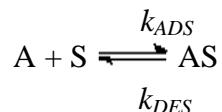
### **2.4.1. Fundamentos dos Processos Adsorptivos**

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros grandes quantidades de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento. Com o avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da Engenharia Química. A adsorção é aplicada em processos de purificação e separação de substâncias, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos (ABREU, 1999).

O conhecimento dos princípios físicos e químicos nos quais os processos adsorptivos estão inseridos é fundamental para a interpretação dos fenômenos de adsorção. Os aspectos cinéticos e de equilíbrio de adsorção constituem a base teórica para o entendimento entre os princípios fundamentais e as práticas industriais. Estes parâmetros são, portanto, essenciais à análise e interpretação dos dados experimentais servindo de sustentação para o estudo dinâmico em colunas de adsorção.

### **2.4.2 Modelagem da Evolução Cinética do Processo Adsorptivo**

A partir da adsorção fluido-sólido, em um processo adsorptivo, decorre um tempo até que se estabeleça um equilíbrio dinâmico entre as etapas de adsorção e dessorção. A cinética de adsorção aborda a interação do fluido, denominado adsorvato A, com os sítios ativos do sólido, denominado adsorventes, segundo a reação abaixo (FOGLER, 2002):



Sendo  $k_{ADS}$  e  $k_{DES}$  as constantes cinéticas de adsorção e dessorção respectivamente.

As taxas de adsorção e dessorção são representadas pelas Equações 01 e 02 respectivamente:

$$r_{ADS} = k_{ADS} [A] [S] \quad (01)$$

$$r_{DES} = k_{DES} [AS] \quad (02)$$

Sendo  $[A]$  a concentração do adsorbato na fase fluida,  $[S]$  a concentração de sítios vazios ainda não preenchidos pelo adsorbato e  $[AS]$  a concentração de sítios ocupados pelo adsorbato.

A taxa cinética global ( $r_{AD}$ ) é definida como a diferença entre a taxa de adsorção e dessorção (FOGLER, 2002), conforme apresentam as Equações 03, 04 e 05:

$$r_{AD} = r_{ADS} - r_{DES} \quad (03)$$

$$r_{AD} = k_{ADS} [A] [S] - k_{DES} [AS] \quad (04)$$

$$r_{AD} = dq_A / dt \quad (05)$$

Sendo  $q_A$  a concentração nos sítios ocupados pelas moléculas de A por grama de adsorvente (g de A / g de sólido) e  $t$  a variável temporal. Uma vez estabelecido o equilíbrio, a taxa global de adsorção é igual a zero,  $r_{AD} = 0$  ou  $dq_A/dt = 0$ .

Logo as taxas de adsorção e dessorção se igualam, obtendo-se a Equação 06:

$$k_{ADS} / k_{DES} = [AS] / [A] [S] \quad (06)$$

A relação entre as constantes cinéticas de adsorção e dessorção é denominada constante de equilíbrio de adsorção representada por  $K_{AD}$ , podendo-se agora reescrever a Equação 06 da seguinte forma (ABREU, 2002):

$$K_{AD} = k_{ADS} / k_{DES} = [AS] / [A] [S] \quad (07)$$

Considerando o parâmetro  $\theta_A$  como a fração dos sítios ocupados por adsorção do componente A em relação ao total de sítios ocupados pelo componente A na saturação, obtém-se a Equação 08:

$$\theta_A = q_A / q_{AS} \quad (08)$$

Sendo  $q_{AS}$  a concentração máxima de sítios disponíveis do material adsorvente por grama de sólido na saturação (g de A / g de sólido na saturação).

Considerando-se  $[AS]$  a concentração de sítios ocupados pelo adsorvato e  $[S]$  a concentração de sítios ativos vazios, então, uma vez atingido o equilíbrio, pode-se reescrever a Equação 07 deixando-a em função de  $\theta_A$ , conforme a Equação 08.

$$k_{ADS} [A] (1 - \theta_A) = k_{DES} \theta_A \quad (09)$$

Em termo de constante de equilíbrio adsortivo, obtém-se a Equação 10.

$$K_{AD} [A] (1 - \theta_A) = \theta_A \quad (10)$$

Isolando-se o parâmetro  $\theta_A$ , encerra-se com uma equação que representa um modelo de equilíbrio de adsorção, Equação (11), conhecida como Isoterma de Adsorção de Langmuir:

$$\theta_A = K_{AD} [A]_{eq} / (1 + K_{AD} [A]_{eq}) \quad (11)$$

Os parâmetros  $\theta_A$  e  $[A]_{eq}$ , presentes na Equação 11, são denominados respectivamente Parâmetro de Langmuir e concentração do adsorbato no seio do fluido durante o equilíbrio.

### Modelo de Langmuir

Um dos modelos mais comuns usados para representar comportamentos de equilíbrio num processo de adsorção é o modelo de Langmuir, cujas principais características propõem que haja uniformidade de superfície em termos de sítios de adsorção, interações independentes em sítios vizinhos e possibilidades de equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção. Sua expressão matemática para um sistema monocomponente é representada pela Equação 11 (FOGLER, 2002).

O modelo de Langmuir ainda pode ser aplicado a sistemas multicomponentes conforme mostra a Equação 12:

$$\theta_A = K_{AD.A} [A]_{eq} / (1 + K_{AD.A} [A]_{eq} + K_{AD.B} [B]_{eq} + \dots) \quad (12)$$

### Modelo de Langmuir-Hinshelwood

Também conhecido como Modelo dos Sítios Duplos, trata-se de uma reação entre duas espécies em dois sítios ativos. Esses sítios podem ser iguais (S), Equação 13, ou diferentes (S'), Equação 14. Suas expressões matemáticas são dadas por:

$$r_S = k_S [ C_{AS}C_{BS} - (C_{CS}C_{DS}/K_S) ] \quad (13)$$

$$r_S = k_S [ C_{AS}C_{BS'} - (C_{CS'}C_{DS}/K_S) ] \quad (14)$$

### Modelo Langmuir-Freundlich (Isoterma de Sips)

O modelo de Sips (Equação 15) une a equação de Langmuir com o modelo de potência de Freundlich, para tentar representar da melhor forma os dados experimentais. A interação adsorvato-adsorvente pode ser descrita pela equação abaixo (SCHIMMEL, 2008):

$$q_e = \frac{q_m K_A C_A^n}{1 + K_A C_A^n} \quad (15)$$

em que:  $q_e$  = capacidade adsorptiva no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $q_m$  = capacidade máxima de adsorção de saturação na monocamada (capacidade adsorptiva máxima) ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $K_A$  = constante de equilíbrio de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}$ );  $C_A$  = concentração final de adsorvato ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $n$  = parâmetro de heterogeneidade.

### Isoterma de Tóth

No modelo de Tóth, a equação de Langmuir foi modificada com o intuito de melhorar o ajuste do modelo aos dados experimentais. Esta equação fornece melhores resultados quando aplicada à adsorção em multicamadas. A isoterma de Tóth é representada pela Equação 16 (SCHIMMEL, 2008), citada também por Kumar (2010). Os parâmetros são idênticos aos descritos nos modelos anteriores.

$$q_e = \frac{q_m \cdot C_A}{(1/K_A + C_A^n)^{1/n}} \quad (16)$$

### Isoterma de Redlich-Peterson

Esse modelo propõe uma equação empírica com três parâmetros que podem ser usados para representar equilíbrios de adsorção sobre uma vasta gama de concentrações e pode ser aplicado tanto em sistemas homogêneos como heterogêneos, devido à sua versatilidade (SEVIM, 2011). A isoterma de Redlich-Peterson é dada pela seguinte Equação 17:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A^n} \quad (17)$$

Os parâmetros da Equação 17 são os mesmos dos descritos nos modelos anteriores.

### Isoterma de Radke e Prausnitz

Radke & Prausnitz (1972) propuseram uma modificação na equação de Langmuir, introduzindo outro coeficiente para melhorar o ajuste dos dados experimentais. A isoterma de Radke e Prausnitz é apresentada na Equação 18.

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_A \cdot C_A}{(1 + K_A \cdot C_A)^n} \quad (18)$$

Os parâmetros da Equação 18 são os mesmos dos descritos nos modelos anteriores.

## **2.5 BIOSSORÇÃO**

A bioassorção tem sido uma das opções mais estudadas no tratamento de águas e efluentes. O uso de plantas ou bactérias na remoção de metais, matéria orgânica tem despertado interesse por se tratar de uma alternativa de baixo custo e larga

aplicabilidade. A biosorção pode ser definida como a remoção de íons metálicos por meio de adsorção passiva ou complexação por biomassa microbiana ou material desta.

Muitos microrganismos, incluindo bactérias, algas e fungos, possuem a habilidade para remover metais pesados do meio ambiente. A capacidade de remoção, assim como o mecanismo de acumulação, pode variar amplamente de acordo com a espécie microbiana, ou até mesmo a linhagem. Células, produtos excretados, parede celular e polissacarídeos têm potencial para remover metais de solução.

Fatores externos como pH, temperatura, ausência ou presença de nutrientes e outros metais também influenciam no mecanismo atuante e, consequentemente, na eficiência e seletividade de acumulação (PINTO *et al.*, 2001). Sag *et al.*, (1997) utilizaram a alga *Chlorella vulgaris* e o fungo *Rhizopus arrizus* como biosorventes simultâneos de ferro III e cromo VI e concluíram que os modelos de adsorção competitiva estudados apresentaram resultados satisfatórios para ambos os microorganismos.

Na área de tratamento de efluentes líquidos existe um grande potencial para a exploração de bactérias, fungos e algas. A remoção de íons metálicos empregando microrganismos selecionados tem se tornado bastante promissora, já que os mesmos podem apresentar altas seletividades e taxa de remoção. Seu emprego também apresenta a vantagem de possuírem potencial para regeneração da biomassa, possibilitando a reutilização em novas etapas de remoção, após a recuperação do metal captado (PINTO *et al.*, 2001).

## 2.6 REMOÇÃO DE METAIS

Em geral, o tratamento de efluentes e águas contaminadas com metais envolve processos físico-químicos como precipitação, eletrólise, cristalização e adsorção. Um dos processos mais usados para remoção de metais pesados de soluções aquosas é a precipitação química, utilizando carbonatos, sulfetos, hidróxidos ou alguma combinação destes. A técnica mais comum utiliza hidróxidos devido à relativa simplicidade, baixo custo e facilidade de controle de pH. No entanto, a precipitação química é ideal para remoção de elevadas concentrações de metais, acima de  $100 \text{ mgL}^{-1}$ .

Em soluções diluídas o precipitado apresenta baixa cinética de sedimentação, levando à adição extra de outros sais (COSTA *et al.*, 2000).

Tradicionalmente, a remoção do ferro da água, por exemplo, é feita através da oxidação pelo ar (aeração) ou por meio de um agente oxidante, como permanganato de potássio que precipita o ferro II na forma de óxido de ferro III, oxidação físico-química, e após a oxidação é feita uma filtração. O estado do ferro na água depende, sobretudo, do pH e do potencial redox. A taxa de oxidação do ferro pelo ar aumenta com o pH. (DIMITRAKOS *et al.*, 1997).

A remoção do ferro pode ocorrer também por oxidação biológica. Estudos realizados por DIMITRAKOS *et al.*, (1997), mostraram a avaliação do grau de alcance entre a oxidação físico-química e a biológica utilizando filtros percoladores. Os resultados mostraram que utilizando o mesmo sistema, a oxidação biológica permite tratamento quase duas vezes superior ao tratamento por oxidação físico-química, principalmente por ocorrer a oxidação mais rapidamente e por não necessitar de aeração externa. A taxa de filtração mais elevada também aumentou as vantagens do uso da oxidação biológica.

Segundo Jayaweera *et al.* (2007), a grave contaminação dos recursos hídricos, incluindo águas subterrâneas com ferro (Fe), devido a diversas atividades antrópicas, tem sido um grande problema ambiental em áreas industriais do Sri Lanka. Com isso o estudo foi realizado utilizando a aguapé como adsorvente e um balanço de massa para investigar as eficiências de fitoremedias. A remoção de Fe foi em grande parte devido a fitoremedicação principalmente através do processo de rizofiltração e precipitação química. Entretanto, segundo os autores a precipitação química foi mais significativa principalmente nas três primeiras semanas do estudo, atingindo um ótimo na sexta semana. Logo, a aguapé mostrou uma eficiência de remoção de 47% com um acúmulo de massa seca de Fe  $6707 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Com estes resultados os pesquisadores concluíram que o aguapé acrescidas sob condições pobres em nutrientes, são ideais para remover Fe de águas residuárias com um tempo de retenção hidráulica de cerca de 6 semanas.

Outro processo de remoção de metais pesados na água utiliza um reator com algas. As algas possuem uma elevada afinidade por metais polivalentes, por esta razão elas podem ser usadas para a remoção de metais pesados na água e em águas residuais. TRAVISO *et al.*, (2002) utilizaram um reator BIOALGA<sup>R</sup> para testar a remoção de

cobalto de uma água residual. O modelo produziu um resultado inferior a 7% entre os valores teóricos e os obtidos experimentalmente. A eficiência da remoção de metais atingiu 94,5%.

A remoção de metais por troca iônica é também utilizada largamente. As resinas utilizadas possuem forte afinidade iônica com o metal a ser removido. Normalmente as resinas são regeneráveis. Por ser uma opção mais onerosa, atualmente a resina trocadora não é muito utilizada na remoção de metais nas águas (TCHOBANOGLOUS et al., 2002).

Pesquisas mostraram que a biomassa de macrófitos aquáticos possui elevada capacidade de acumular íons metálicos (SCHNEIDER *et al.*, 1995). No caso de íons de metais pesados essas biomassas podem suportar vários ciclos de sorção e dessorção e podem ser utilizadas para fabricação de carvão ativado e resinas de troca iônica (COSTA, 2000).

A remoção de metais pesados por essas macrófitas foi caracterizada detalhadamente por SCHNEIDER *et al.*, (1995). A sorção dos íons metálicos ocorre por reações de troca iônica, por grupos trocadores catiônicos fracos, predominantemente íons carboxila presentes na superfície das plantas (SCHNEIDER *et al.*, 1999). Esta pesquisa concluiu que a remoção dos metais pesados pode ser eficientemente realizada em colunas de percolação com leito empacotado. Após a saturação, os metais podem ser recuperados e a biomassa regenerada por eluição com soluções ácidas. Vários ciclos de sorção/dessorção podem ser realizados sem uma relevante perda na capacidade de sorção e degeneração física dos materiais.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

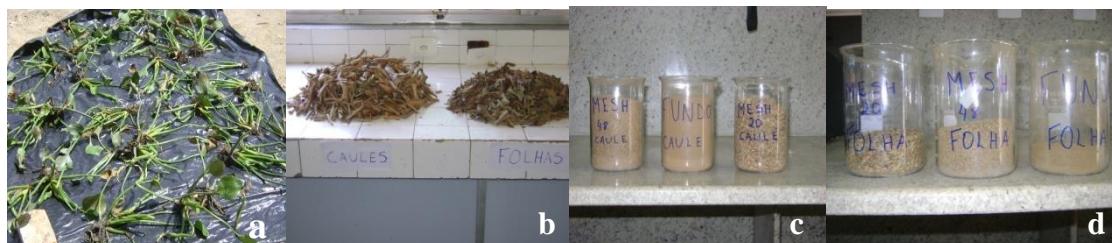
#### 3.1 MATERIAIS

A execução da presente pesquisa utilizou a baronesa (caules e folhas) e uma solução de ferro como materiais e vários equipamentos necessários à execução dos experimentos e realização das análises.

##### 3.1.1. Adsorvente

O adsorvente utilizado nesta pesquisa foi coletado no açude de Apipucos, na cidade de Recife – PE (Figura 01a). Foi realizado pré-tratamento com o adsorvente (Baronesa), sendo o mesmo exposto ao sol, com intuito de reduzir sua umidade. Em seguida foi procedida a separação de suas partes: raiz, caule e folhas (Figura 01b). Neste estudo foram utilizados apenas os caules e as folhas.

Após ser seco o material (caule e folhas) foi cortado, triturado em um moinho de facas (Figuras 01c e 1d), classificado em peneiras da série de Tyler (Figura 02) com mesh de 20 e 48.



**Figura 01.** Planta aquática baronesa (a), Caules e Folhas secas (b), Caule triturado e classificado (c), Folha triturada e classificada (d).



**Figura 02.** Granutest utilizado na classificação Granulométrica

### **3.1.2. Solução de Fe<sup>+2</sup>**

As soluções do adsorvato (íon metálico ferro, Fe<sup>+2</sup>) foram preparadas nas diversas concentrações utilizadas no estudo, a partir do sal de sulfato de ferro hepta hidratado (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), da marca Elite com pureza de 99,9% . O pH ficou em torno de 7,0.

### **3.1.3. Equipamentos**

O desenvolvimento pleno desta pesquisa, para a preparação e caracterização do material adsorvente e estudos adsortivos, foi possível através do uso dos seguintes equipamentos:

- Mesa agitadora - QUIMIS;
- Espectrofotômetro Visível Thermo Genesys 10;
- Balança Analítica Eletrônica Digital - Q500L210C QUIMIS;
- Forno Mufla Microprocessado com Rampas e Patamares - Q318S QUIMIS;
- pHmetro de Bancada - Q400AS QUIMIS;
- Condutivímetro de Bancada - Q405M QUIMIS;
- Granutest;
- BET - Micromeritics ASAP® 2420;
- Incubadora (Shaker) Marconi MA-420.

O presente projeto foi desenvolvido no Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente (LIMA-UFPE) e no Laboratório de Análise de Minerais Solo e Água (LAMSA-UFPE).

## **3.2 MÉTODOS**

### **3.2.1 Curva de calibração**

Inicialmente foi construída uma curva de calibração, figura 03(anexo) para o Fe<sup>2+</sup>. Foram preparadas, através de diluições da solução estoque de ferro, soluções com concentrações de 2,0; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 mg.L<sup>-1</sup>. O comprimento de onda para o pico de absorção máxima para o Fe<sup>2+</sup> foi de 478nm (Espectrofotômetro UV Visível).

Em seguida foi realizada uma calibração para corrigir o efeito da adsorção do íon ferro pelo papel de filtro, realizando-se leituras das concentrações de ferro antes e após filtragem. Os resultados mostraram que não houve diferenças significativas nas concentrações de ferro.

### **3.2.2 Caracterização do Adsorvente**

O material adsorvente foi caracterizado através da análise da área superficial específica e volume dos poros. As superfícies específicas foram avaliadas através do método BET (Brunauer-Emmett-Teller) o qual mede a adsorção isotérmica do N<sub>2</sub> baseada na equação BET. O equipamento utilizado (Figura 04) foi o Micromeritics ASAP® 2420 Accelerated Surface Area and Porosimetry System do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).



**Figura 04.** Equipamento analisador  
de área específica do CETENE

Medições de adsorção de gás são amplamente utilizados para determinar a área de superfície e distribuição de tamanho de poro de uma variedade de diferentes materiais sólidos, tais como adsorventes, catalisadores industriais, pigmentos, materiais cerâmicos e materiais de construção. A medição da adsorção na interface gás / sólido também forma uma parte essencial de muitas investigações fundamentais e aplicados sobre a natureza e o comportamento de superfícies sólidas. Embora o papel de adsorção de gás na caracterização de superfícies sólidas está firmemente estabelecido, há ainda a falta de um acordo geral sobre a avaliação, apresentação e interpretação dos dados de adsorção. Infelizmente, a complexidade dos sólidos mais superfícies, especialmente aqueles de importância industrial torna-se difícil a obtenção de qualquer avaliação independente do significado físico das quantidades derivados (por exemplo, a magnitude absoluta da área de superfície e o tamanho dos poros). Um certo número de tentativas têm sido feitas a um nível nacional, para estabelecer procedimentos padrão para a determinação da área de superfície pelo método de adsorção BET de nitrogênio fazendo com que os erros sejam eliminados aos poucos (IUPAC 1985).

### **3.2.3. Planejamento Experimental Fatorial**

Segundo Rodrigues *et al.* (2005) planejamento experimental é baseado em fundamentos estatísticos, sendo considerada uma ferramenta poderosa para se chegar às condições otimizadas de um processo, desenvolvendo formulação de produtos dentro das especificações desejadas ou simplesmente avaliar os efeitos ou impactos que os fatores têm nas respostas desejadas. Logo, os planejamentos experimentais fatoriais envolvem combinações entre os níveis de dois ou mais fatores que favorecem os experimentos estudado.

Com a utilização do planejamento experimental fatorial, foi possível fazer um estudo mais abrangente das variáveis independentes, realizando de maneira mais organizada, uma quantidade mínima de experimentos (BARROS NETO *et al.*, 2006). Para a análise dos resultados do modelo estatístico obtido, foi feito o teste F. Segundo Montgomery e Betencourt (1977), o teste de significância F de um determinado fator, é feito em relação à média quadrada (MQ) e a média quadrática do erro (MQR). Por exemplo, para testar a significância F do efeito de um fator A, utiliza-se  $F_A = MQA/MQR$ , e se  $F_A$  é maior do que o valor tabelado  $F_2(\gamma_1, \gamma_2)$ , a hipótese de que não existe efeito significativo do fator A é rejeitada. Neste exemplo  $\gamma_1, \gamma_2$  são respectivamente, os graus de liberdade do fator A e do erro.

Buscou-se otimizar a capacidade adsorptiva da baronesa utilizando-se a técnica de planejamento fatorial (planejamento fatorial  $2^3$  completo em duplicata), onde foram investigados alguns dos principais fatores que mais influenciam no processo adsorptivo: a quantidade do adsorvente (M), a velocidade de agitação (A) e a granulometria do adsorvente (G). O tempo de contato entre as fases foi fixado em 120 minutos, valor este obtido a partir de Carvalho (2005). O efeito da temperatura foi analisado no estudo de equilíbrio a diferentes temperaturas.

Os ensaios foram realizados em batelada (em separado para o caule e para a folha da baronesa) utilizando uma série de erlenmeyers de 250 mL contendo 100 mL de uma solução de  $\text{Fe}^{2+}$  à uma concentração inicial de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ . Os fatores massa, granulometria e velocidade de agitação tiveram seus níveis variados (Tabela 1).

**Tabela 01.** Variáveis e níveis estudados no planejamento experimental fatorial  $2^3$

Experimentos (em duplicata)	Massa (g)	Granulometria	Vel. de Agitação (rpm)
	+1= 2,0 0=1,25 -1= 0,5	+1= >20 0= 20<mesh<48 -1= > 48	+1= 400 0= 250 -1= 100
1	+1	+1	+1
2	+1	+1	-1
3	+1	-1	+1
4	+1	-1	-1
5	-1	+1	+1
6	-1	+1	-1
7	-1	-1	+1
8	-1	-1	-1
9	0	0	0

As amostras foram colocadas em uma mesa agitadora (Figura 05) a uma temperatura de aproximadamente  $25^{\circ}\text{C}$ . Ao término da agitação as amostras foram filtradas. As concentrações finais foram determinadas através de um espectrofotômetro UV-Vis modelo Genesys 2 da Thermo Scientific (Figura 06).

A resposta estudada foi à capacidade de adsorção, ou seja, quantidade de Fe adsorvida por unidade de massa do adsorvente (Q) e a eficiência de remoção ( $\epsilon$ ).



**Figura 05.** Experimento realizado em mesa agitadora.



**Figura 06.** Espectrofotômetro UV Visível Thermo Genesys 10

A capacidade de adsorção foi calculada a partir da Equação 15:

$$Q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (15)$$

na qual:

Q: Capacidade de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$C_i$ : Concentração inicial da solução de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_f$ : Concentração final do  $\text{Fe}^{2+}$  após processo adsorvente ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

V: Volume da solução de  $\text{Fe}^{2+}$  (L);

m: Massa de adsorvente (g).

A eficiência de remoção de íons de ferro proporcionada pelo processo foi calculada pela Equação 16.

$$\varepsilon = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} 100 \quad (16)$$

na qual:

$\varepsilon$ : Eficiência de remoção (%);

$C_i$ : Concentração inicial da solução de Ferro ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_f$ : Concentração final do  $\text{Fe}^{2+}$  após processo adsorptivo ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

Em cada experimento foi adicionado aos erlenmeyers com a baronesa, 100 mL da solução de ferro. A mistura (Ferro+baronesa) foi colocada sob agitação por 120min em mesa agitadora. Os valores da massa, granulometria e velocidade de agitação seguiram os do planejamento (Tabela 1).

Para a quantificação de teor de ferro, após a adsorção a mistura foi filtrada e 50 mL de cada filtrado foi transferido para um balão de 100mL onde foram acidificados com  $\text{HNO}_3$  concentrado e adicionado 10 mL de KSCN 30% para a formação do complexo de ferro, apresentando coloração avermelhada.

### 3.2.4 Ensaios da cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi estudada em função de tempos de contato que variaram em: 1; 2; 5; 10; 30; 60; 90 e 120 minutos. A concentração de ferro inicial fora fixada em  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  e a uma temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Os demais parâmetros foram mantidos de forma idêntica aos empregados no equilíbrio. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

### 3.2.5 Estudo de equilíbrio

Com base nos resultados do planejamento fatorial foram estabelecidas as condições operacionais do equilíbrio de adsorção do ferro pela baronesa (folha e caule). Os experimentos de equilíbrio foram conduzidos em um tempo de 120 min e nas condições otimizadas obtidas através do planejamento experimental para as variáveis: massa e granulometria do adsorvente e velocidade de agitação, para cada uma das temperaturas de estudo. As concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  variaram da seguinte ordem: 2; 5; 7,5; 10; 12 e  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  e o volume utilizado de adsorvato foi de 100 mL

Após a adsorção a mistura foi filtrada em papel de filtro qualitativo. O sobrenadante foi filtrado em papel de filtro faixa azul e as concentrações finais foram determinadas através de um espectrofotômetro UV-Visível. O estudo de equilíbrio foi

realizado nas temperaturas de 45 °C e 60 °C, realizados numa incubadora (Shaker) Marconi MA-420 (Figura 07). O tempo de contato utilizado para obtenção das isotermas foi determinado a partir dos estudos cinéticos, 120 minutos. A modelagem do processo, os parâmetros para cada isoterma e os coeficientes de correlação foram determinados utilizando o MATLAB R2009a– MathWorks Inc.



**Figura 07.** Incubadora (Shaker)

Marconi MA-420

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

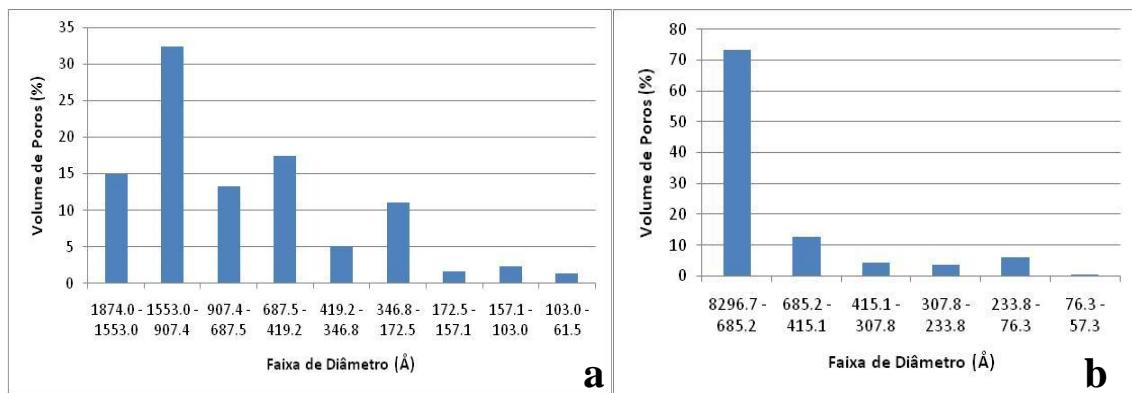
O volume e área específica dos poros foram determinados através da técnica de BET, e observou-se, através da Tabela 02, que a área superficial (BET) do caule é 115% maior que a da folha da baronesa. Considerando-se o modelo de Langmuir para o cálculo da área superficial, esta diferença de área aumenta para 142%.

Em relação ao volume de poros, o caule da baronesa apresenta um valor 81% acima do volume de poros das folhas. Todavia, o diâmetro médio dos poros é próximo, com um valor 4,5% acima para o diâmetro da folha.

**Tabela 02.** Resultado sumarizado da análise da área específica e volume de poros do caule e folha da baronesa

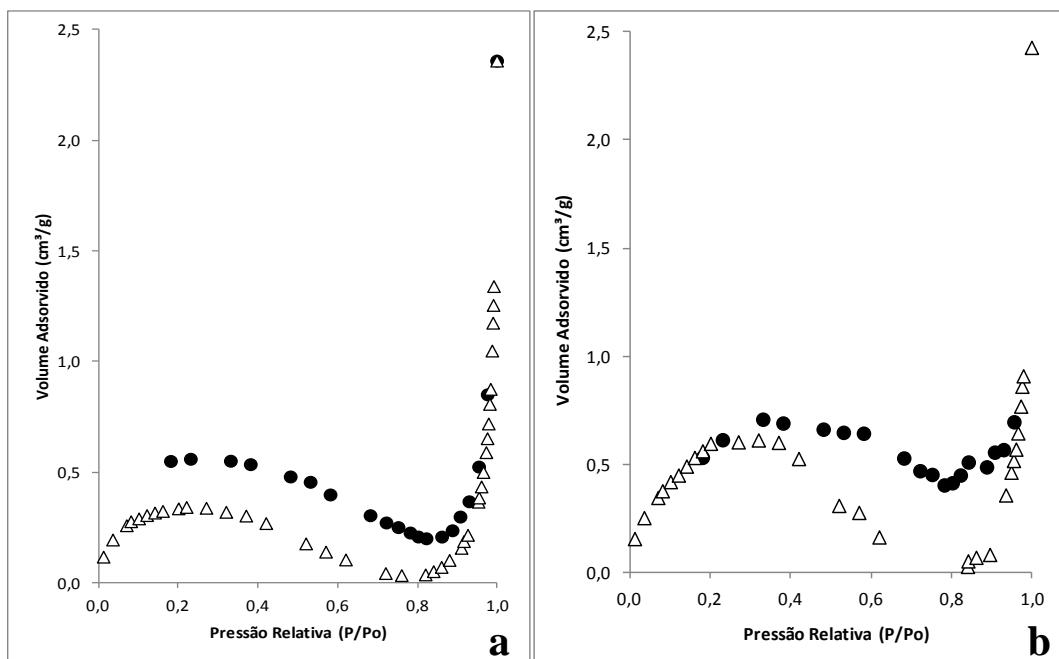
	Folha	Caule
<b>Área Superficial</b>		
Área Superficial (BET)	1.2097 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	2.6047 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
Área Superficial (Langmuir)	1.7340 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	4.1899 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
<b>Volume dos Poros</b>		
Volume acumulado dos poros na adsorção com diâmetros entre 17.000 Å e 3000.000 Å	0.001645 cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	0.002985 cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>
<b>Tamanho dos Poros</b>		
Diâmetro médio dos poros na adsorção (4V/A):	487.138 Å	465.986 Å

Conforme pode ser observado pela Figura 08, há uma distribuição mais homogênea do tamanho de poros para a folha, enquanto que para o caule constatou-se que cerca de 74% dos poros estão na maior faixa (entre 8296,7 e 685,2). Pode-se também verificar que há tamanhos de poros bem maiores nos caules (cerca de 360% acima do maior valor observado para as folhas). Este fato era esperado, uma vez que é através dos caules que se passam os fluídos que irão alimentar as folhas, responsáveis pela fotossíntese.



**Figura 08.** Distribuição percentual do volume dos poros em função do diâmetro para a folha (a) e para o caule (b)

A partir das isotermas de adsorção/desorção (Figura 8) obtidas para a folha e para o caule do aguapé baronesa e tomando como referência a IUPAC (1985), o caule e a folha da baronesa se caracterizam inicialmente como um material macroporoso. Todavia, a partir de pressões relativas acima de 0,8, há, aparentemente, uma saturação da monocamada o início da cobertura em multicamada.



**Figura 09.** Isotermas de adsorção ( $\Delta$ ) e dessorção ( $\bullet$ ) para a folha (a) e para o caule (b)

Em relação à histerese, ela se aproxima do tipo H3, no qual não apresenta limites de adsorção para pressões mais elevadas. São observadas formas como agregados de partículas (conjunto de partículas fracamente unidas) semelhantes às placas que dão origem às fendas em forma de poros (IUPAC, 1985).

## 4.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL $2^3$

O planejamento experimental foi realizado no intuito de observar a influência de variáveis dependentes no processo de adsorção do íon de ferro pelo caule e folha da baronesa.

### 4.2.1. Estudo do Caule da Baronesa

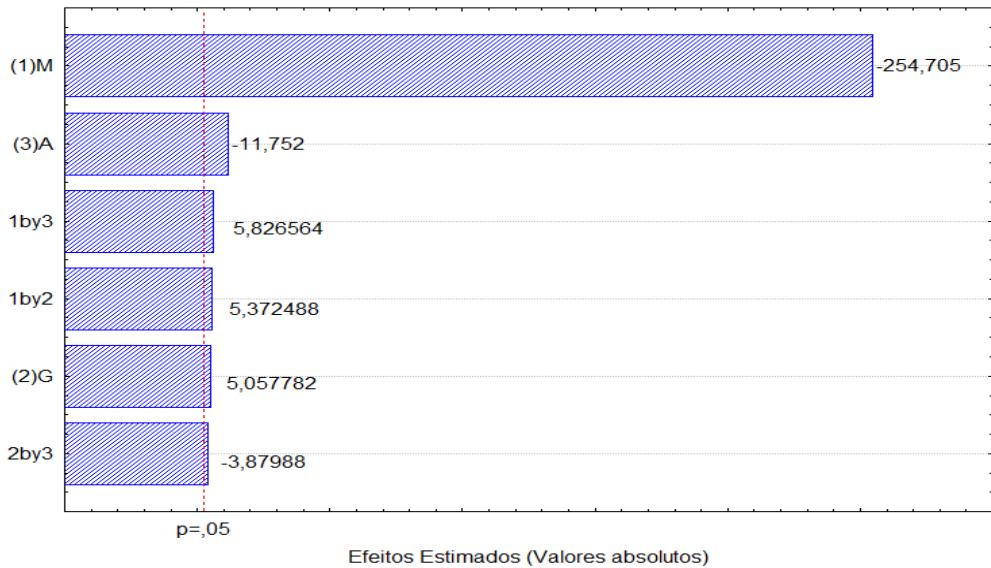
Na Tabela 03 estão expressos os resultados obtidos da capacidade de adsorção e a eficiência de remoção do ferro pelo caule da baronesa.

**Tabela 03.** Matriz do planejamento experimental fatorial para o caule da baronesa

<i>Experimentos</i>	<i>Absorbância (A)</i>	<i>Concentração final(<math>C_f</math>)</i>	<i>Capacidade de Adsorção <math>Q(mg.g^{-1})</math></i>	<i>Eficiência de Remoção <math>\mathcal{E}(\%)</math></i>
1	0,239	2,614	0,369	73,85
2	0,172	2,045	0,398	79,55
3	0,325	3,864	0,307	61,35
4	0,261	3,105	0,345	68,94
5	0,127	1,513	1,697	84,86
6	0,066	0,784	1,843	92,15
7	0,106	1,263	1,747	87,36
8	0,085	1,015	1,796	89,83
0	0,217	2,575	0,594	74,25

Examinando-se os valores encontrados na Tabela 03, é possível observar que para o caule o melhor experimento realizado foi o Exp.06, devido ao maior valor obtido para a capacidade de adsorção e melhor eficiência de remoção.

Para a resposta capacidade de adsorção (Q), através do gráfico de Pareto (Figura 10) fica evidenciado que a variável de maior influência no processo adsortivo é a massa de adsorvente (M). O valor negativo indica que o mesmo influencia de forma inversa, ou seja, quanto menor a massa, maior o valor de Q. Pode-se também observar que a agitação e granulometria, assim como a interação entre as variáveis tiveram influência significativa, porém bem mais discreta para a variável de resposta (Q).



**Figura 10.** Gráfico de Pareto das variáveis que influenciam o processo de adsorção do ferro pelo caule da baronesa para resposta capacidade de adsorção (Q)

A Tabela 04 mostra a avaliação do modelo pela metodologia da análise de variância (ANOVA) a qual indica que o modelo é estatisticamente significativo e preditivo segundo Barros Neto et al. (2001), pois ao serem comparados os valores dos testes F calculado e o tabelado obtém uma razão de **9,08** para a regressão quando essa razão é maior que 1 e maior que 5 respectivamente o modelo é estatisticamente significativo e preditivo. Além desta análise a ANOVA apresenta o coeficiente de correlação  $R^2$  o qual quanto mais próximo da unidade mais ajustado são os dados experimentais ao modelo, e as variâncias explicáveis simples e máximas que quanto mais próximas de 100% menos erros estarão sendo adicionados ao modelo, devido à falta de ajuste, a erros experimentais.

**Tabela 04.** Análise de variância para ajuste do modelo linear para o caule da baronesa

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Números de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	8,054	6	1,34
Resíduos	0,395	9	0,044
Falta de Ajuste	0,394	2	0,197
Erro Puro	0,0011	9	0,0001
Total	8,45	17	
$F_{tabelado}$ REG	3,37		
$F_{calculado}$	30,60		
$F_{cal}/F_{tab}$	9,08		
%Mx. Explicada	95,33		
%Mx. Explicável	99,99		
$R^2$	0,95		

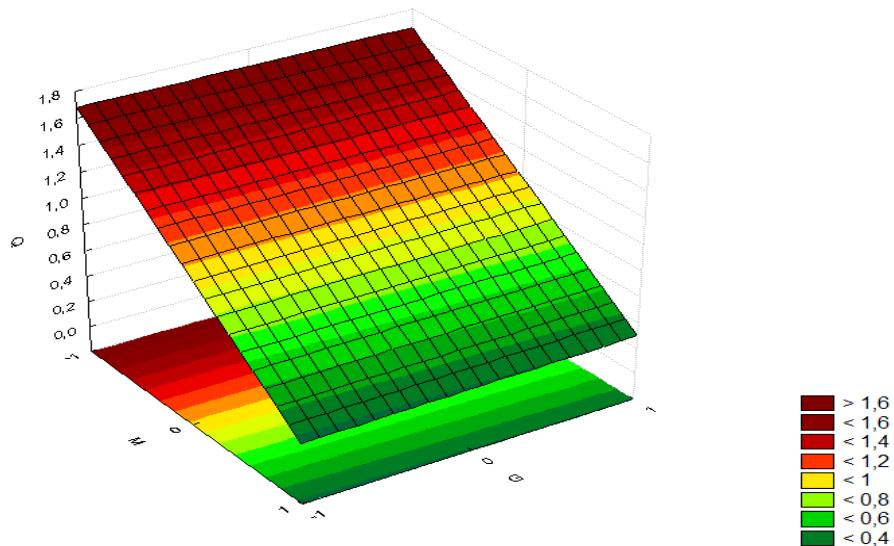
Foi obtido um modelo empírico (Equação 17) com  $R^2=0,95$ , através do qual é possível se estimar a capacidade de adsorção do ferro pelo caule da baronesa, dentro das faixas de agitação, massa e granulometria estudadas.

$$Q = 1,011 - 0,71 M + 0,014 G - 0,03 A + 0,015 MG + 0,016 MA - 0,010 GA \quad (17)$$

onde Q=capacidade de adsorção (mg/g); G= granulometria (mesh) , M=massa (g) e A= agitação (rpm).

Uma vez que o modelo ajustado se apresentou como estatisticamente significativo, foi possível construir o gráfico de superfície de resposta para verificar faixas das variáveis de entrada em estudo que maximizem a quantidade adsorptiva do caule da baronesa na remoção do íon de ferro.

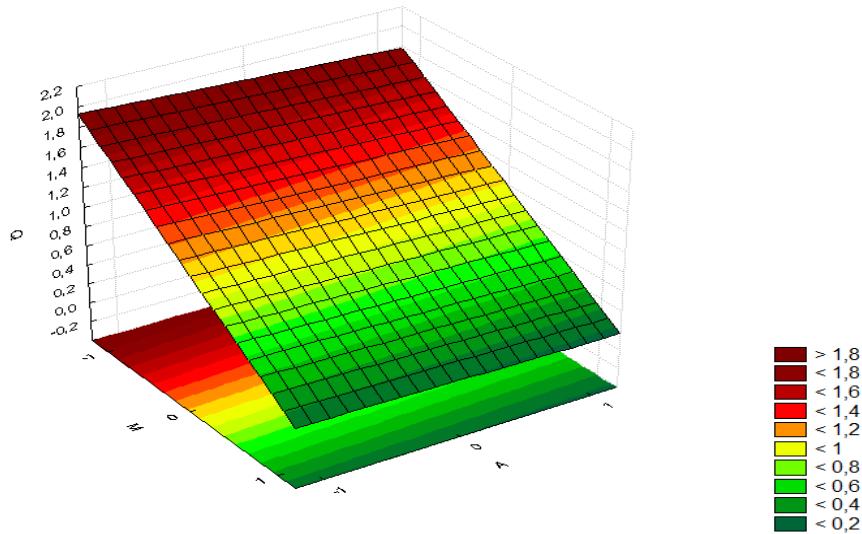
As superfícies de resposta para adsorção do ferro pelo caule da baronesa são apresentadas nas Figuras 11 e 12. De acordo com a Figura 11, observou-se um aumento na capacidade de adsorção com o decréscimo da massa do adsorvente em qualquer faixa de granulometria estudada.



**Figura 11.** Efeito da quantidade de adsorvente(M) e granulometria (G) sobre a quantidade adsorvida do ferro por unidade de massa do adsorvente (caule da baronesa).

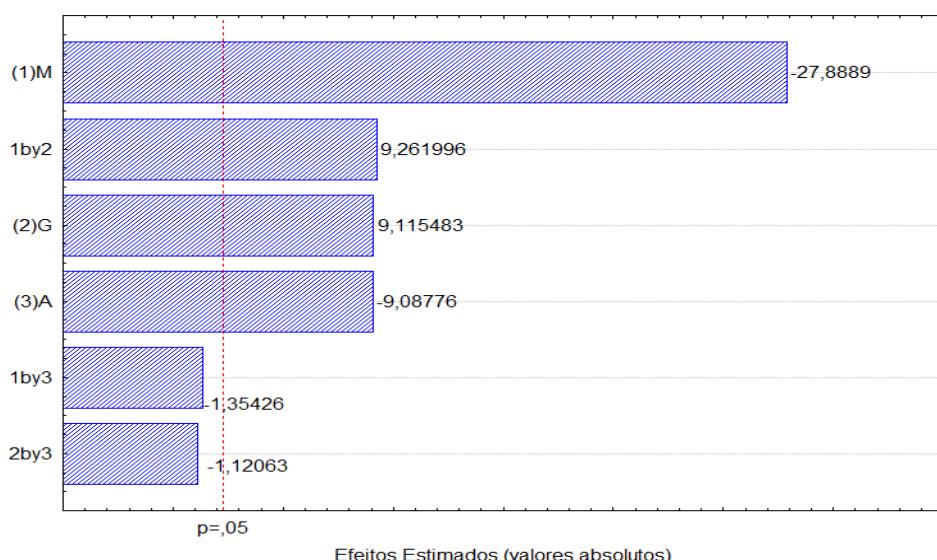
Na Figura 12 observa-se que à medida que as variáveis agitação e quantidade de adsorvente aumentam a capacidade de adsorção diminui. O primeiro efeito pode indicar

que, possivelmente, não há limitações de transferência de massa e o segundo que se está aquém da capacidade máxima de adsorção, ou seja, há mais sítios ativos que adsorbato.



**Figura 12.** Efeito da quantidade de adsorvente (M) e agitação (A) sobre quantidade adsorvida do ferro por unidade de massa do adsorvente (caule da baronesa).

Para a resposta eficiência de remoção ( $\mathcal{E}$ ), pelo gráfico de Pareto (Figura 13) fica evidenciado que a variável de maior influência neste processo adsorutivo é a quantidade de adsorvente (M), seguido pela interação massa versus granulometria, da agitação e da granulometria. Pôde-se constatar que as interações massa versus agitação e granulometria vs agitação não tiveram influência significativa na eficiência de remoção ( $\mathcal{E}$ ) do ferro pelo caule da baronesa.



**Figura 13.** Gráfico de Pareto das variáveis que influenciam no processo de adsorção do ferro pelo caule da baronesa, tendo como resposta a eficiência ( $\mathcal{E}$ )

A Tabela 05 mostra a avaliação do modelo pela metodologia da análise de variância (ANOVA) a qual indica que o modelo é estatisticamente significativo e preditivo segundo Barros Neto et al (2001), pois ao serem comparados os valores dos testes F calculado e o tabelado obtém uma razão de **9,19** para a regressão quando essa razão é maior que 1 e maior que 5 respectivamente o modelo é estatisticamente significativo e preditivo.

Além desta análise a ANOVA apresenta o coeficiente de correlação  $R^2 = 0,95$ , o qual quanto mais próximo da unidade mais ajustado são os dados experimentais ao modelo. Constatase ainda que e as variâncias explicáveis simples e máximas que quanto mais próximas de 100% menos erros estarão sendo adicionados ao modelo, devido à falta de ajuste, a erros experimentais.

**Tabela 05.** Análise de variância para ajuste do modelo linear para adsorção do ferro pelo caule da baronesa

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Números de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	1645,96	6	274,33
Resíduos	79,74	9	8,8600
Falta de Ajuste	65,400	2	32,7000
Erro Puro	14,34000	9	1,59333
Total	1725,70	17	
$F_{tabelado}$ REG	3,37		
$F_{calculado}$	30,96		
$F_c/F_{tab}$	9,19		
%Mx. Explicada	95,38		
%Mx. Explicável	99,17		
$R^2$	0,95		

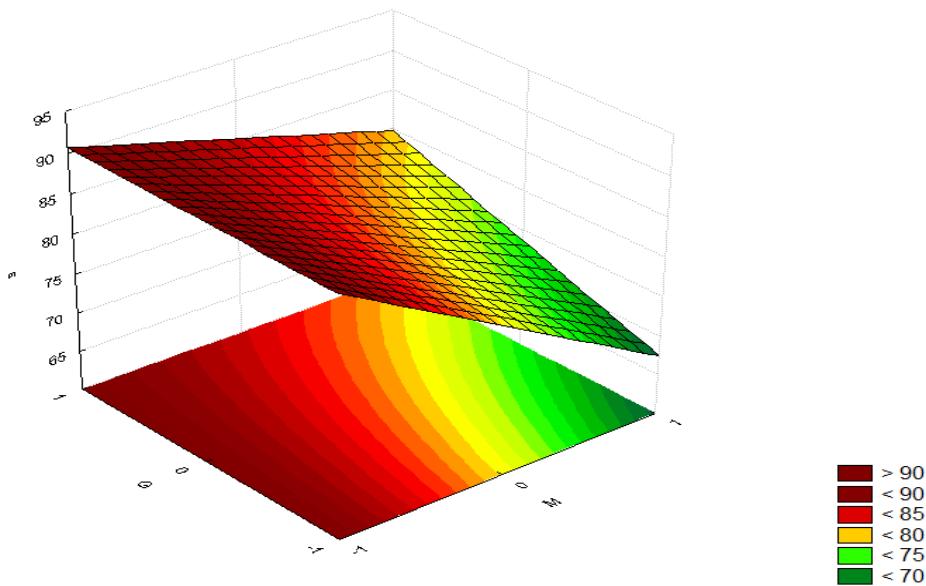
O modelo obtido para o cálculo da eficiência, com  $R^2 = 0,95$ , a partir das variáveis estudadas é apresentado na Equação 18.

$$\Sigma = 79,14 - 8,80 M + 2,88 G - 2,87 A + 2,92 M G \quad (18)$$

Com o modelo ajustado, o qual se apresentou estatisticamente significativo, foi possível construir os gráficos de superfície de resposta para verificar faixas das

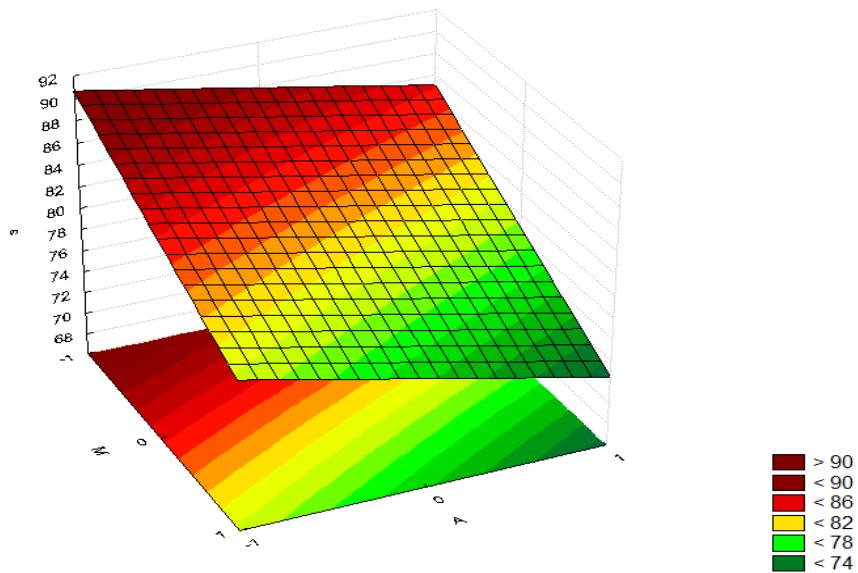
variáveis de entrada em estudo que maximizem a quantidade adsorptiva do caule da baronesa.

Na Figura 14 é possível verificar que com o aumento da variável granulometria (G) a eficiência aumenta e com a diminuição da quantidade de adsorvente (M) a eficiência também aumenta. Este último fato pode indicar que se está trabalhando em uma faixa de baixa concentração, pois tem-se que reduzir a massa de adsorvente para aumentar o grau de saturação do mesmo.



**Figura 14.** Efeito da quantidade de adsorvente (M) e granulometria (G) sobre a eficiência de remoção do ferro por unidade de massa do adsorvente (caule da baronesa).

De acordo com a Figura 15 observa-se que as variáveis agitação e quantidade de adsorvente diminuem à medida que a eficiência de remoção aumenta. As variáveis independentes massa e granulometria forneceram importantes efeitos na eficiência de adsorção do caule. Em torno de 90% de remoção foram obtidas ao se empregar a menor quantidade de massa e maiores granulometrias.



**Figura 15.** Efeito da quantidade de adsorvente (M) e agitação (A) sobre a eficiência de remoção do ferro pelo adsorvente (caule da baronesa).

#### 4.2.2. Estudo da Folha da Baronesa

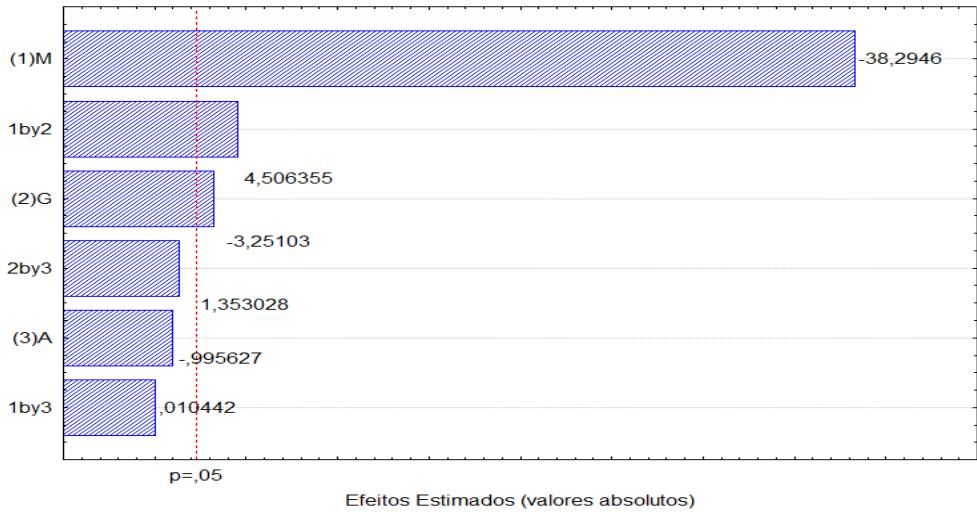
Analogamente ao que foi verificado para o caule, ao se verificar os valores da Tabela 06 é possível observar que para a folha o melhor experimento realizado foi o 08, no qual houve uma maior capacidade de adsorção e de porcentagem de remoção.

**Tabela 06.** Valores das capacidades de adsorção e eficiência de remoção do ferro utilizando-se a folha da baronesa

Experimentos	Absorbância(A)	Concentração final( $C_f$ )	Capacidade de Adsorção Q (mg/g)	Eficiência de Remoção E (%)
1	0,125	1,571	0,421	84,20
2	0,127	1,513	0,424	84,80
3	0,222	2,637	0,368	73,63
4	0,141	1,674	0,416	83,25
5	0,236	2,799	1,440	72,01
6	0,249	2,958	1,408	70,42
7	0,202	2,541	1,492	74,58
8	0,1274	1,511	1,698	84,88
0	0,174	2,063	0,635	79,37

Para a resposta capacidade de adsorção (Q), pelo gráfico de Pareto (Figura 16) fica evidenciado que apenas as variáveis a quantidade de adsorvente (M), granulometria

e a interação entre elas foram estatisticamente significantes. A agitação não teve influência significativa na variável de resposta (Q).



**Figura 16.** Gráfico de Pareto das variáveis que influenciam no processo para a resposta capacidade de adsorção (Q) do ferro pela folha da baronesa

Assim como foi obtido para o caule, foi também gerada uma equação que permite estimar a capacidade de adsorção da folha a partir da massa, granulometria e agitação empregadas. Este modelo tem validade limitada à faixa das variáveis e concentrações iniciais próximas às utilizadas nos experimentos ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ). A Equação 19 representa este modelo estatístico com os parâmetros significativos, obtido com  $R^2 = 0,96$ .

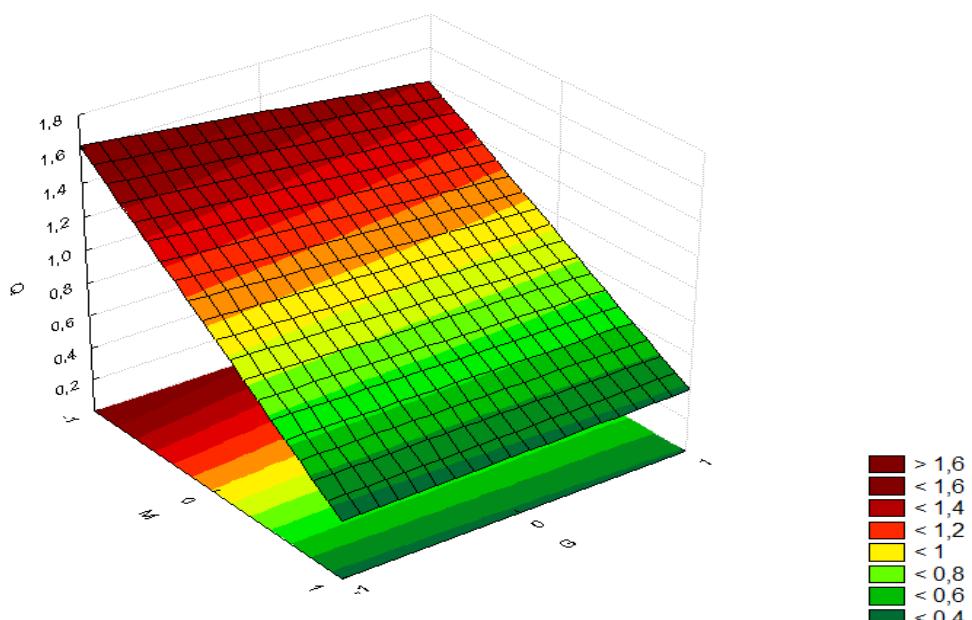
$$Q = 0,94 - 0,57 M - 0,05 G + 0,067 M G \quad (19)$$

A Tabela 07 mostra a avaliação do modelo pela metodologia da análise de variância (ANOVA). Pode-se constatar que ao serem comparados os valores dos testes F calculado e o tabelado obtém uma razão de 10,18 para a regressão quando essa razão é maior que 1 e maior que 5 respectivamente o modelo é estatisticamente significativo e preditivo (BARROS NETO *et al.*, 2006). Pode-se também verificar que a análise ANOVA apresenta o coeficiente de correlação  $R^2=0,95$ , o qual quanto mais próximo da unidade mais ajustado são os dados experimentais ao modelo, e as variâncias explicáveis simples e máximas que quanto mais próximas de 100% menos erros estarão sendo adicionados ao modelo, devido à falta de ajuste, a erros experimentais.

**Tabela 07.** Análise de variância para ajuste do modelo linear

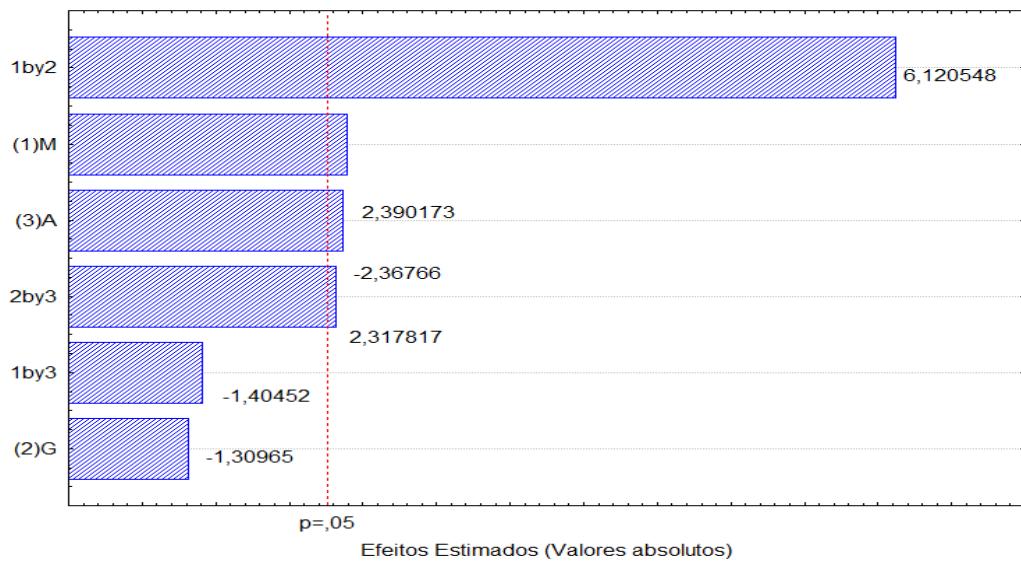
Fonte de Variação	Soma Quadrática	Números de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	5,327	6	0,89
Resíduos	0,233	9	0,0259
Falta de Ajuste	0,201	2	0,1005
Erro Puro	0,03200	9	0,00356
Total	5,56	17	
$F_{tabelado}$ REG	3,37		
$F_{calculado}$	34,29		
$F_{cal} / F_{tab}$	10,18		
%Mx. Explicada	95,81		
%Mx. Explicável	99,42		
$R^2$	0,95		

De acordo com a Figura 17 observa-se que o valor da capacidade de adsorção aumenta, à medida que a granulometria e a quantidade de adsorvente diminuem. Comparando-se com os resultados da folha, verifica-se que a influência da granulometria é muito baixa (quase paralela com o eixo), principalmente para os valores de massa maiores. Este fato é referendado pelo peso de 0,05 que a granulometria exerce sobre a adsorção no modelo obtido (Equação 19).



**Figura 17.** Efeito da quantidade de adsorvente(M) e granulometria(G) sobre a quantidade adsorvida do ferro por unidade de massa do adsorvente.

Para a resposta eficiência de remoção ( $\mathcal{E}$ ), pelo gráfico de Pareto (Figura 18) fica evidenciado que a variável de maior influência neste processo adsortivo foi a interação (1 e 2) quantidade de adsorvente (M) x Granulometria (G). De forma discreta tem-se as variáveis isoladas quantidade de adsorvente (M) e agitação (A), além da interação granulometria (G) x agitação (A) (2 e 3). Para a eficiência, a granulometria não apresentou-se influência estatisticamente significativa dentro da faixa estudada.



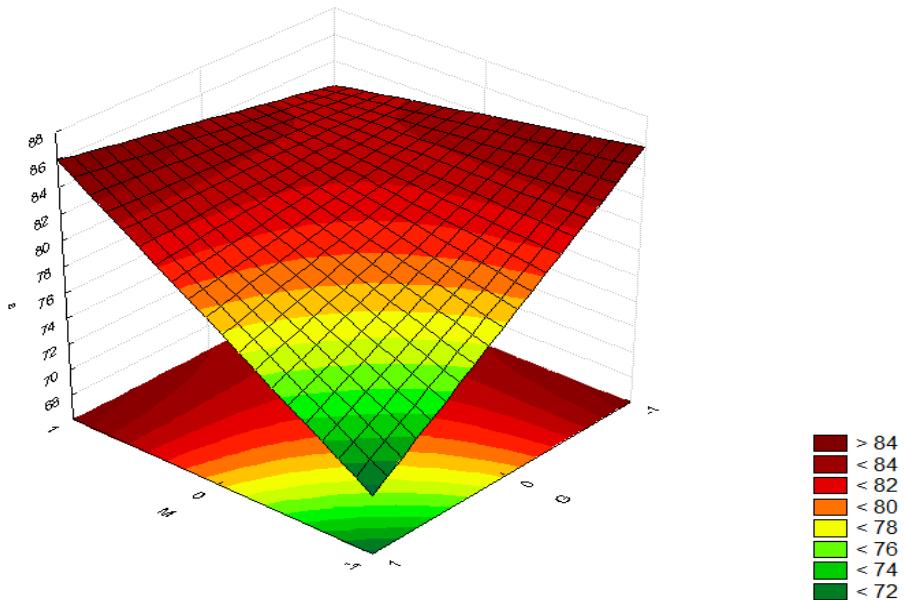
**Figura 18.** Gráfico de Pareto das variáveis que influenciam no processo para a resposta eficiência ( $\mathcal{E}$ )

A Tabela 08 mostra a avaliação do modelo pela metodologia da análise de variância (ANOVA) a qual indica que o modelo é estatisticamente significativo, pois ao serem comparados os valores dos testes F calculado e o F tabelado obtém uma razão de **2,77** para a regressão, e segundo Barros Neto et al 2001 quando esta razão é maior que 1 o modelo é estatisticamente significativo e se foi maior que 5 é preditivo, logo o modelo é estatisticamente significativo porém não preditivo. Além desta análise a ANOVA apresenta o coeficiente de correlação  $R^2$  o qual quanto mais próximo da unidade mais ajustado são os dados experimentais ao modelo, e as variâncias explicáveis simples e máximas que quanto mais próximas de 100% menos erros estarão sendo adicionados ao modelo, devido à falta de ajuste, a erros experimentais.

**Tabela 08.** Análise de variância para ajuste do modelo linear da eficiência de remoção de ferro pela folha aguapé *Eichhornia crassipes*.

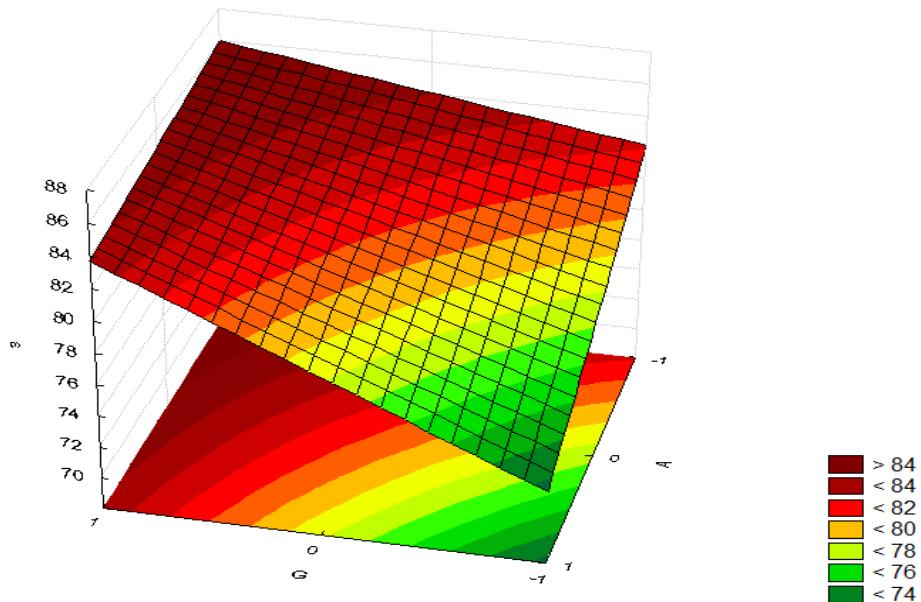
Fonte de Variação	Soma Quadrática	Números de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	559,301	6	93,22
Resíduos	89,969	9	9,9966
Falta de Ajuste	2,949	2	1,4745
Erro Puro	87,02000	9	9,66889
Total	649,27	17	
$F_{tabelado}$ REG	3,37		
$F_{calculado}$	9,32		
$F_c/F_{tab}$	2,77		
%Mx. Explicada	86,14		
%Mx. Explicável	86,60		
$R^2$	0,9		

A interação entre as variáveis massa e a granulometria fica evidente na Figura 19, onde é representado o efeito das mesmas sobre a eficiência de remoção. A maximização da remoção ocorre quando a massa (quantidade de adsorvente) a granulometria estão em seus valores máximos e quando estão nos seus valores mínimos ao mesmo tempo.



**Figura 19.** Efeito da quantidade de adsorvente(M) e granulometria(G) sobre a eficiência de remoção do ferro por unidade de massa do adsorvente da folha.

A Figura 20 mostra que quanto maior a variável granulometria e menor a variável agitação maior a será a eficiência de remoção. O fato da baixa agitação ser melhor pode indicar que não há problemas de limitação de transferência de massa, uma vez que o material é macroporoso.

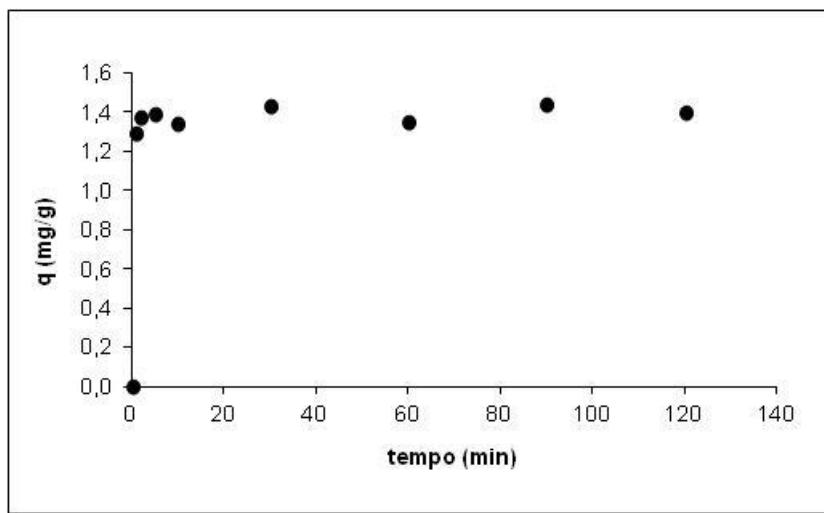


**Figura 20.** Efeito da granulometria(G) e agitação (A) sobre a eficiência de remoção do ferro pela folha da baronesa.

#### 4.3. ESTUDO CINÉTICO

A partir dos resultados obtidos para o caule e para a folha, foram realizados os experimentos cinéticos nas condições otimizadas para a determinação do tempo de equilíbrio. Para o caule o melhor experimento com melhor capacidade de adsorção de ferro foi o experimento 6 e para a folha foi o experimento 8.

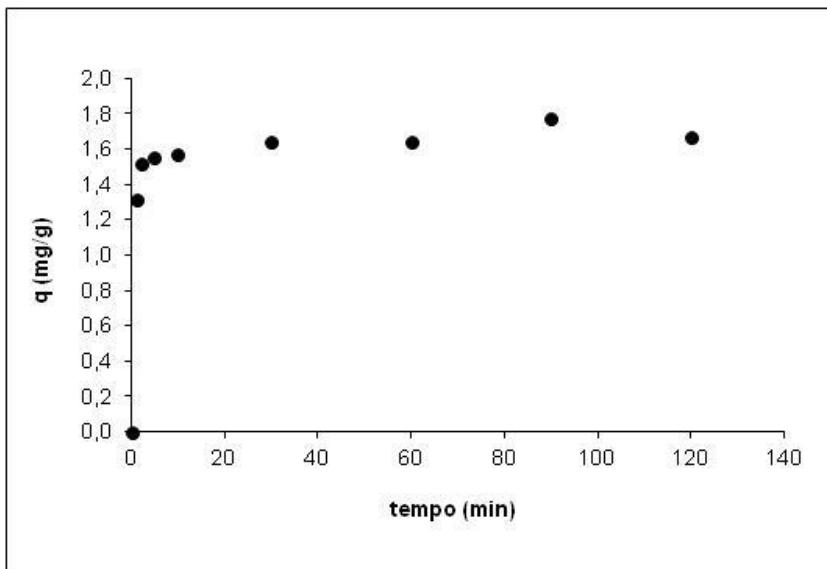
Logo, se utilizou as seguintes condições para a cinética do caule: Massa=0,5g; Concentração inicial=  $10\text{mg.L}^{-1}$ ; Agitação= 100rpm; Granulometria=  $M>20$ . Pode-se verificar, pela Figura 21, que a adsorção ocorre de forma muito rápida e que nos primeiros minutos (2 minutos) já se alcança o estado de equilíbrio. Todavia, para se garantir uma maior estabilidade do processo definiu-se o tempo de 30 minutos. Com este intervalo já se atinge uma eficiência de remoção acima de 70% e uma capacidade de adsorção de  $1,43 \text{ mg.g}^{-1}$ .



**Figura 21.** Curva cinética experimental do caule da baronesa.  
 $T= 25^{\circ}\text{C}$ ,  $m= 0,5\text{g}$ ,  $V= 0,1\text{L}$ ,  $C_i= 10 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}=4,5$

Para a folha da baronesa, as condições utilizadas foram: Massa=0,5g; Concentração inicial= 10mg/L; Agitação= 100rpm e Granulometria= M>48. Assim como para o caule, a adsorção se processou de maneira muito rápida (Figura 22), possivelmente pelo fato do material possuir um grande volume de macroporos.

Para o estudo de equilíbrio, ficou também definido o tempo de 30 minutos, no qual se alcança uma eficiência de remoção de 84% e uma capacidade de adsorção de  $1,69 \text{ mg.g}^{-1}$ .



**Figura 22.** Curva cinética experimental da folha da baronesa.  
 $T= 25^{\circ}\text{C}$ ,  $m= 0,5\text{g}$ ,  $V= 0,1\text{L}$ ,  $C_i= 10 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}=4,5$

#### 4.4. MODELAGEM CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO $\text{Fe}^{2+}$ PELA BARONESA

Para interpretar o comportamento dos sistemas adsorptivos aqui avaliados, foram comparadas as limitações em suas evoluções em razão de resistências oferecidas ao transporte de massa de ferro presente na fase fluida para as estruturas porosas dos adsorventes.

Foram aplicados três diferentes modelos de cinética de adsorção: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intraparticular, os quais estão representados através das Equações 20, 21, e 22, respectivamente.

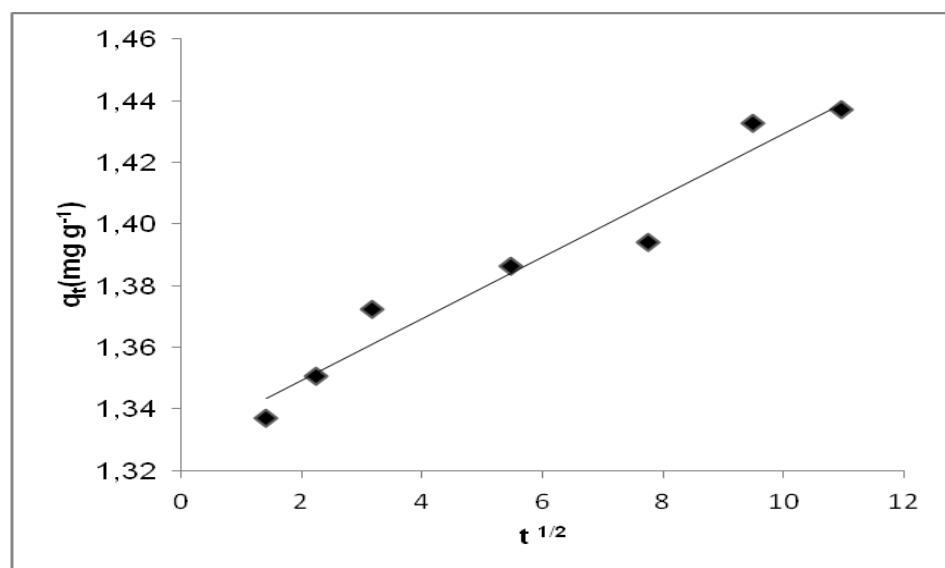
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e + k_1 t \quad (20)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (21)$$

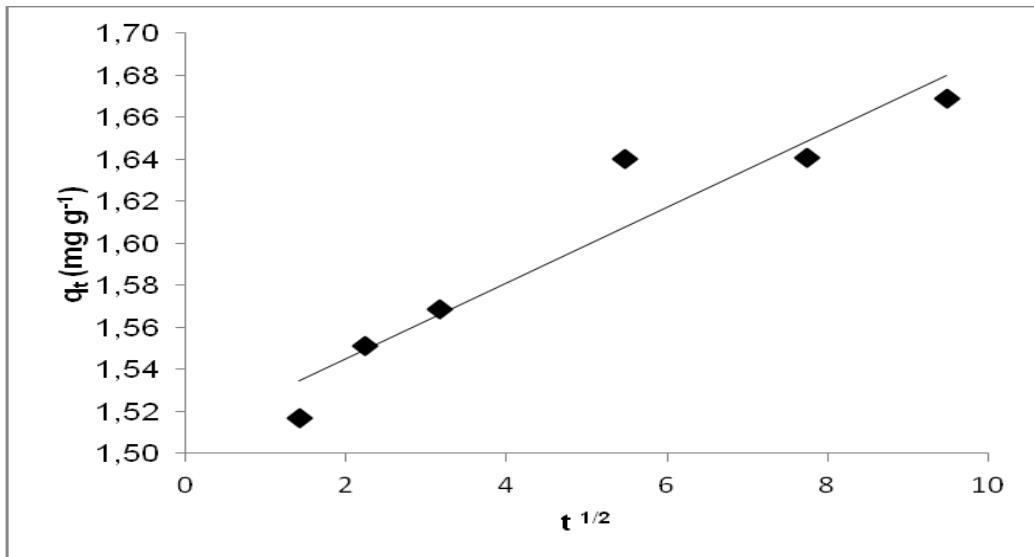
$$q_t = x_i + k_p t^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

nas quais:  $q_t$  são a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  no sólido no tempo  $t$  e  $q_e (\text{mg g}^{-1})$  no equilíbrio. Os parâmetros  $k_1 (\text{min}^{-1})$ ,  $k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$  e  $k_p (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$  representam as constantes cinéticas dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o de difusão intraparticular, respectivamente.

As Figuras 23 e 24 representam o modelo cinético de difusão intraparticular do  $\text{Fe}^{2+}$  na massa do caule e da folha da baronesa, respectivamente.



**Figura 23.** Cinética de adsorção do  $\text{Fe}^{2+}$  por difusão intraparticular pelo caule da baronesa. Condições:  $m = 0,5 \text{ g}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $V = 0,1 \text{ L}$ ;  $\text{pH} = 4,5$ ;  $C_i = 10,00 \text{ mg L}^{-1}$ .



**Figura 24.** Cinética de adsorção do  $\text{Fe}^{2+}$  por difusão intraparticular pela folha da baronesa. Condições:  $m= 0,5 \text{ g}$ ;  $T= 25^\circ\text{C}$ ;  $V= 0,1\text{L}$ ;  $\text{pH}= 4,5$ ;  $C_i= 10,00 \text{ mg L}^{-1}$ .

Um estudo cinético de bioabsorção de cromo pela aguapé, entre outras espécies de plantas aquáticas, realizado por Elangovan *et al.*, (2008), avaliaram os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os pesquisadores concluíram que o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou melhor a cinética experimental da aguapé.

Os parâmetros dos modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais da adsorção do caule e da folha da baronesa estão apresentados na Tabela 09.

**Tabela 09.** Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e de difusão intraparticular na adsorção do  $\text{Fe}^{2+}$  pela baronesa.

Adsorvente	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Difusão intraparticular		
	$k_1$	$q_e$	$R^2$	$k_2$	$q_e$	$R^2$	$x_i$	$k_p$	$R^2$
Caule	-0,029	0,12	0,934	7,4571	1,40	0,816	1,329	0,0100	<b>0,952</b>
Folha	-0,028	0,36	0,732	2,4284	1,67	0,898	1,509	0,0180	<b>0,914</b>

De acordo com os resultados dos coeficientes de correlação linear apresentados, ambos os adsorventes, caule e folha da baronesa, tiveram suas cinéticas de adsorção do  $\text{Fe}^{2+}$  melhor representados pelo modelo de difusão intraparticular. Os valores de  $x_i$  dão uma idéia da espessura da camada limite. Quanto maior o valor de  $x_i$  maior é o efeito da camada na resistência à transferência de massa (Ahmaruzzaman, 2008).

#### 4.5 Estudo do equilíbrio de adsorção do Fe<sup>2+</sup> pela baronesa

As isotermas de adsorção foram usadas para estabelecer a correlação mais apropriada dos resultados experimentais de equilíbrio. A aplicação dos modelos de equilíbrio permite a determinação de constantes cujos valores expressam propriedades da superfície e afinidades entre as fases. Assim, valores de capacidade máxima de adsorção e constantes de equilíbrio são estimados, possibilitando a interpretação das curvas experimentais e de como o caule e folha da aguapé adsorveram o Fe<sup>2+</sup> das soluções aquosas. Os modelos de Henry, Langmuir e Freundlich foram utilizados para o ajuste dos dados de equilíbrio, cujas formas linearizadas estão representadas pelas Equações 23, 24 e 25 respectivamente.

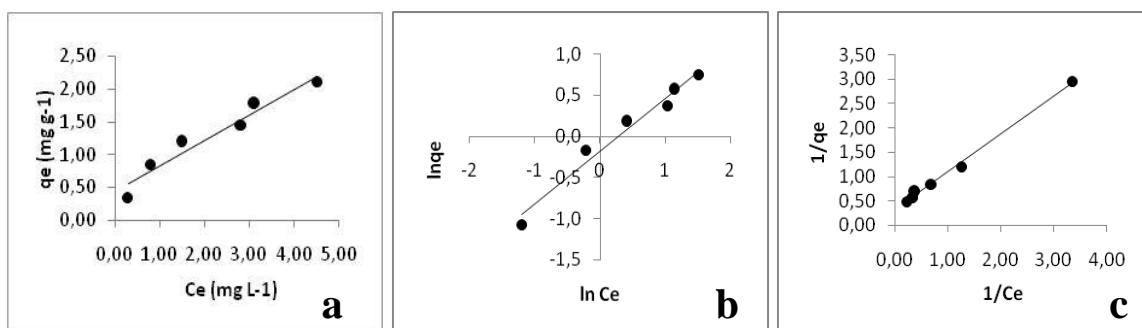
$$q_e = k_H C_e \quad (23)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (24)$$

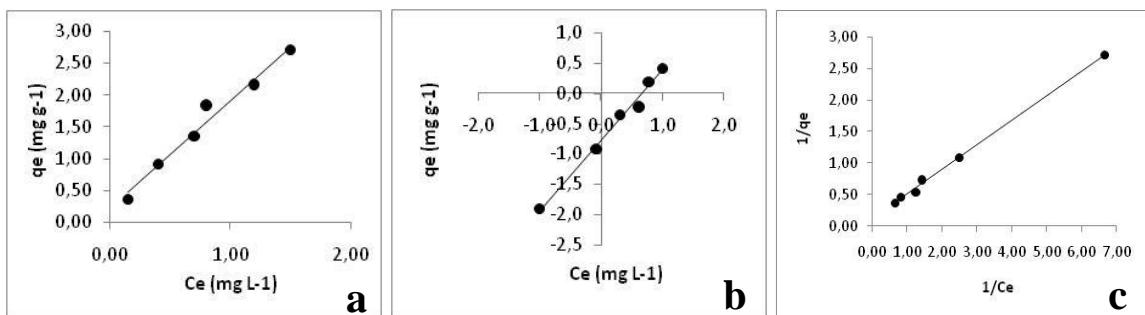
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (25)$$

Onde  $k_H$ ,  $k_F$  e  $k_L$  são as constantes de equilíbrio de adsorção dos modelos de Henry, Langmuir e Freundlich, respectivamente.

As Figuras (25 a, b, c) e (26 a, b, c) mostram os modelos de isoterma de Henry, Freundlich e Langmuir aplicados aos dados experimentais do caule e da folha da aguapé.



**Figura 25.** Isotermas de adsorção do íon ferro pelo caule da baronesa segundo os modelos de Henry (a), Freundlich (b) e Langmuir (c). pH=7,0; m= 0,5g ; Ci=10mg.L<sup>-1</sup>; V=0,1L; T= 25 °C.



**Figura 26.** Isotermas de adsorção do íon ferro pela folha da baronesa segundo os modelos de Henry (a), Freundlich (b) e Langmuir (c). pH=4,5; m= 0,5g ; Ci=10mg.L<sup>-1</sup>; V=0,1L; T= 25 °C.

As características essenciais da isoterma de Langmuir pode ser expressa por uma constante adimensional, denominada fator de separação ( $R_L$ ), representada pela expressão:  $R_L = 1/(1 + K_L C_i)$ , a qual indica o tipo de isoterma como  $R_L > 1$  não favorável,  $0 < R_L < 1$  favorável e  $R_L = 1$  irreversível (YAHYA *et al.*, 2012).

A Tabela 10 mostra parâmetros dos modelos de equilíbrio aplicados aos dados experimentais.

**Tabela 10.** Parâmetros dos modelos de Henry, Freundlich e Langmuir para adsorção de Fe<sup>2+</sup> pelo caule e folha da aguapé

Adsorvente	Henry		Freundlich			Langmuir			
	K <sub>H</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	K <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub>
Caule 25°C	0,3988	0,9409	0,8338	1,55	0,9703	0,4095	0,19	0,9952	3,14
Folha 25°C	1,6806	0,9735	0,4606	0,89	0,9898	0,3165	0,24	0,9979	8,16

Os modelos de Freundlich e Henry apresentaram coeficientes de correlação razoáveis. Entretanto, o modelo de Langmuir apresentou as melhores correlações lineares para ambos os adsorventes, 0,995 para o caule e 0,997 para a folha.

A capacidade máxima de adsorção da folha apresentou um valor mais elevado ( $q_m = 8,16$  mg g<sup>-1</sup>) que a capacidade de adsorção do caule ( $q_m = 3,14$  mg g<sup>-1</sup>). Este fenômeno não era esperado, uma vez que a superfície específica da folha é menor que a do caule.

O fator de separação calculado mostra que as isotermas são favoráveis ( $0 < R_L < 1$ ) tanto para o caule ( $R_L=0,19$ ), quanto para a folha ( $R_L=0,24$ ). Os Resultados encontrados por Yahya *et al.* (2012) sobre estudo de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  por várias macrófitas aquáticas, inclusive a aguapé (*Eichhornia crassipes*), apresentou valores de  $R_L$  na faixa de 0,25-0,85. Os autores também relataram que os modelos de Freundlich e Langmuir foram os que melhor se ajustaram aos seus dados de equilíbrio. Elangovan *et al.*, (2008) também representaram os dados experimentais de seus estudos de equilíbrio de adsorção do cromo pela aguapé através dos modelos de Langmuir e Freundlich. Ambos os modelos representaram os dados satisfatoriamente nas condições estudadas.

#### **4.6 Estudo termodinâmico de Adsorção**

Em razão da temperatura exercer importante influência sobre a adsorção dos metais por biomassas, o efeito da temperatura pode se avaliado à luz dos modelos de equilíbrio de Dubinin-Radushkevich (D-R) e de Redlich-Peterson (R-P), cujas formas lineares podem ser representadas pelas Equações 26 e 27, respectivamente. O efeito da temperatura sobre a adsorção do  $\text{Fe}^{2+}$  pela aguapé foi avaliado pela isoterma de D-R. Esta isoterma é, normalmente, utilizada para ilustrar o tipo do processo de adsorção como químico ou físico (Nourmoradi *et al.* 2012).

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (26)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_R} + \frac{b_R}{K_R} C_e^\beta \quad (27)$$

onde  $\varepsilon$  ( $\text{kJ L}^{-1}$ ) é o Potencial de Polanyi, igual a  $R\text{T}\ln(1+C_e^{-1})$ . A constante dos gases  $R$  ( $\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e a temperatura  $T$  (K).

A energia de adsorção é obtida pela relação (Equação 28)

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (28)$$

onde  $\beta E$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) está relacionada com a energia de adsorção. O valor de  $E$  indica o tipo do processo adsorptivo. Assim, interações como troca iônica podem ocorrer a valores de  $E$  na faixa de 8 a 16  $\text{kJ mol}^{-1}$ ,  $E > 16 \text{ kJ mol}^{-1}$  caracteriza adsorção química, enquanto que  $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  adsorção física (Nourmoradi *et al.* 2012).

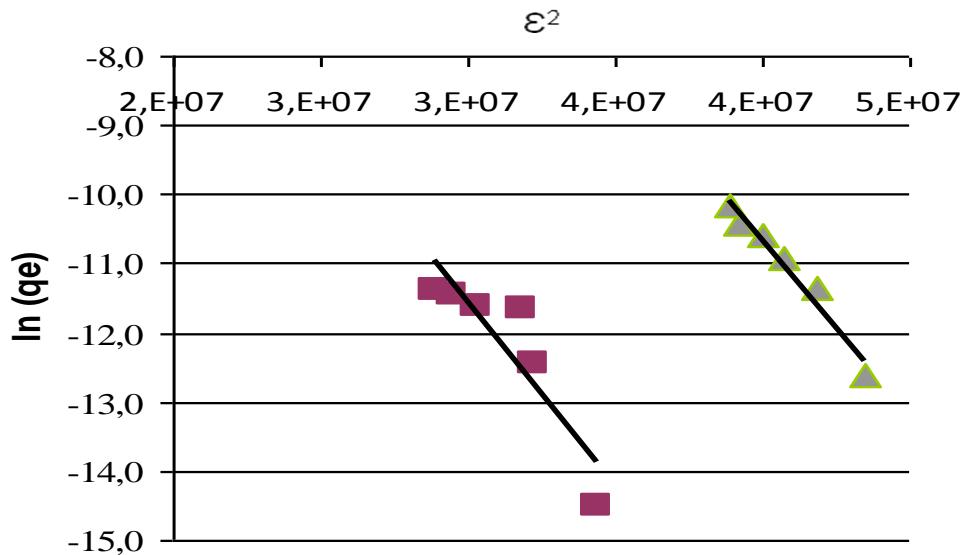
A entalpia  $\Delta H^0$ (kJ mol<sup>-1</sup>) e a entropia , $\Delta S^0$  (J mol<sup>-1</sup>K) podem ser obtidas através da relação expressa pela Equação 29, enquanto a energia livre de Gib's,  $\Delta G^0$  (kJ mol<sup>-1</sup>) é obtida pela Equação 30.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{2,303RT} \quad (29)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (30)$$

nas quais:  $K_c$  é a constante de equilíbrio dada pela razão entre a concentração do adsorvato na solução e no sólido,  $R$  (kJmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) a constante dos gases e  $T$  (K) a temperatura.

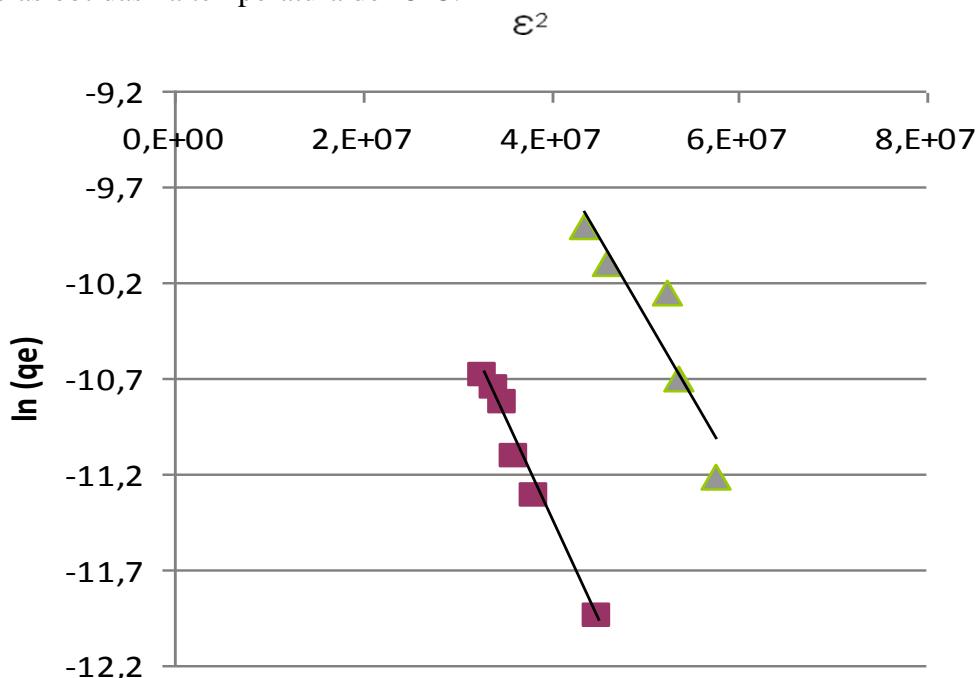
A equação de D-R foi empregada a fim de se caracterizar as isotermas de adsorção do  $Fe^{2+}$  pelo caule e pela folha da aguapé estudadas nas temperaturas de 45 °C e 60 °C . As Figuras 27 e 28 apresentam a aplicação deste modelo.



**Figura 27.** Modelo de equilíbrio de D-R de adsorção do  $Fe^{2+}$  pela caule da baronesa nas temperaturas de 45° C(■) e 60 ° C (▲).  $m= 0,5$  g;  $V= 0,1L$ ; pH= 4,5.

A literatura reporta que na adsorção física a capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura. Os estudos de bioadsorção de metais pesados por algas foram realizados por Bulgariu e Bulgariu (2012) para três temperaturas diferentes 10, 20

e 40° C. Os resultados obtidos mostraram que houve diminuição da capacidade de biossorção com o aumento da temperatura. Os autores concluíram que os resultados indicaram a natureza exotérmica do processo de biossorção de metais pesados pela biomassa de algas. Este fenômeno está evidenciado nas Figuras 27 e 28, em que a temperatura operacional de 60°C apresenta quantidades adsorvidas menores do que aquelas obtidas na temperatura de 45°C.



**Figura 28.** Modelo de equilíbrio de D-R de adsorção do  $\text{Fe}^{2+}$  pela folha da baronesa nas temperaturas de 45° C (■) e 60 ° C (▲).  $m = 0,5 \text{ g}$ ;  $V = 0,1\text{L}$ ;  $\text{pH} = 4,5$ .

A Tabela 11 apresenta os parâmetros do modelo de R-D.

**Tabela 11.** Parâmetros do modelo de D-R para a adsorção do  $\text{Fe}^{2+}$  sobre o caule e sobre a folha da baronesa.

Adsorvente	$E \times 10^4$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$B \times 10^{-6}$ ( $\text{mol kJ}^{-1}$ )	$R^2$
Caule 45°C (318 K)	5,0	2,0	0,9105
Caule 60°C (333 K)	5,0	2,0	0,7968
Folha 45°C (318 K)	2,4	9,0	0,9800
Folha 60°C (333 K)	2,5	8,0	0,8580

Ainda de acordo com a análise dos parâmetros do modelo de D-R os resultados de ( $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) é possível se concluir que o processo adsorptivo da folha e do caule da aguapé se caracteriza como adsorção por física.

## **5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

### **5.1 CONCLUSÕES**

O caule e a folha da baronesa apresentaram-se como um sólido com predominância de macroporos, com comportamento semelhante à isoterma do tipo I com histerese H3. O caule apresentou diâmetro médio dos poros acima ao da folha, fato que corresponde à sua função de canal de passagem para alimentação das folhas.

Pode-se também verificar que a massa, como variável do processo de adsorção do ferro pelo caule da baronesa, foi a que exerceu a maior influência no processo tanto para a capacidade de adsorção como para a eficiência (variáveis respostas).

Para a folha, a massa exerceu a maior influência no processo adsortivo tendo como resposta a capacidade de adsorção. Todavia para a eficiência, foi a interação massa versus granulometria que tiveram efeitos mais importantes.

O estudo cinético permitiu verificar que a adsorção ocorre de forma muito rápida, em menos de 5 minutos o sistema entra em equilíbrio para ambos os materiais.

Através do estudo de equilíbrio verificou-se que ambos os sistemas seguiram o modelo de Langmuir, apresentando capacidades de adsorção na ordem de 31,64 mg/g para a temperatura de 45 °C e de 3,11 mg/g para temperatura de 60°C, para o caule e de 1,566 e 3,344 mg/g para as temperaturas de 45 e 60°C, respectivamente para a folha. Com o aumento da temperatura, constatou-se diminuição da capacidade de adsorção, mostrando que o processo é físico, logo pode ser revertido.

O modelo de Langmuir apresentou as melhores correlações lineares para ambos os adsorventes, 0,995 para o caule e 0,997 para a folha. A capacidade máxima de adsorção da folha apresentou valor mais elevado ( $q_m = 8,16 \text{ mg g}^{-1}$ ) que a capacidade de adsorção do caule ( $q_m = 3,14 \text{ mg g}^{-1}$ ).

## **5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Resultados mostraram que muitas das experiências “in loco” (Usina Pumaty) utilizando lagoas de estabilização contendo as plantas aquáticas vivas no tratamento de efluentes líquidos tiveram resultados poucos satisfatórios no que diz respeito principalmente a proliferação de mosquitos, dificuldade no manejo das plantas, destinação adequada dos resíduos gerados (raiz, caule e folha). Em alguns casos, elas adoeciam intoxicadas por metais pesados havendo uma série de restrições quanto ao seu manuseio, armazenamento e destinação final.

Logo, em vez de empregar lagoas com macrófitos vivos, os vegetais sendo secados, moídos e transformados em um material adsorvente apresenta uma série de vantagens, pois pode ser acondicionado, armazenado, transportado e usado a granel ou diretamente em reatores para tratamento de efluentes líquidos. Comparado com o custo de utilização de produtos químicos nas estações de tratamento de efluentes, os macrófitos apresentam um custo bem mais baixo. Com isso viabilizando o custo benefício para as empresas.

No decorrer deste estudo, empresas multinacionais se interessaram na comercialização do produto, tendo em vista os resultados obtidos, além da facilidade do manuseio e logística do produto.

## REFERÊNCIAS

- ABNT NBR 10.004 de 2004 – Classificação dos Resíduos Sólidos;
- ABREU, C. A. M. *Apostila de Adsorção e Notas de Aula*. DEQ, UFPE, Recife, 2004.
- AGUNBIADE, F.O., OLU-OWOLABI, B.I. ADEBOWALE, K.O. Phytoremediation potential of *Eichornia crassipes* in metal-contaminated coastal water. *Bioresource Technology*. v. 100 , p. 4521–4526. 2009.
- ARANTES, L. A .Utilização de lagoas de maturação com aguapé (*Eichhornia crassipes* [rant.] Solms) no tratamento terciário de efluente doméstico de uma comunidade rural. 2002. 113 f. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura)–Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2002.
- ARAÚJO, R. R. L. Modelagem do processo de biossorção de chumbo utilizando a macrófita aquática *Eichhornia Crassipes*. dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFPR. 124p. 2011.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. v.1, 4.ed. Coleção Livros-Textos, Campinas: UNICAMP, 2007. 480 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Regional de Blumenau, Santa Catarina, 2006.
- BENICIO, L. A. S., FONSECA, J. B., SILVA, D. J., ROSTAGNO, H. S., SILVA M. A. A Utilização do Aguapé (*Eichornia crassipes*) em Rações Prensadas para Poedeiras Comerciais Revista da Sociedade Brasileira de Zootecnia v.22, n. 1, p.155-166. 1993.
- BLAKE, G; KAIGATE, B.; FOURCY, A.; BOUTIN, C. Incorporation of cadmium by water hyacinth. *Water Science Technology*, v.19, n.10, p.123-128, 1987.
- BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. Manual de Tratamento de Águas Residuárias. São Paulo: CETESB, 1993.
- CARVALHO, M. N. Avaliação do processo de remoção de ferro em água de origem subterrânea por adsorção com materiais naturais. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. 98 p. 2005.
- CAW. Mechanical control of aquatic weeds. *Aquaphyte*, v.2, n.2., p.1-6, 1982.
- CHEN, X., CHEN, X., WANA, X., WENGB, B., HUANG, Q. Water hyacinth (*Eichornia crassipes*) waste as an adsorbent for phosphorus removal from swine wastewater. *Bioresource Technology*. v. 101, p.9025–9030. 2010.
- CHIGBO, F. E.; SMITH, R. W.; SHORE, F. L. Uptake of arsenic, cadmium, lead and mercury from polluted waters by the water hyacinth *Eichornia crassipes*. Department of Chemistry, Jackson State University, Jackson, Mississipi, USA, 1982.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N<sup>o</sup> 357 de 17 de março de 2005

CORSEUIL, H.X; MARINS, M.D. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: O problema é grave? Engenharia Sanitária e Ambiental, v.2., n.2, p.50-54, 1997.

COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I.A.H.; RUBIO, J. Plantas aquáticas secas: uma alternativa moderna para remoção de metais pesados de efluentes industriais. Engenharia Sanitária e Ambiental, v.5, n.1/2, p.19-24, 2000.

COSTA, C.A.; RIBEIRO, T.H.; KALLFEZ, C.A.; SCHNEIDER, I.A.H; RUBIO, J. Sorption of pollutants by aquatic plant biomasses. In: INTERNATIONAL BIOHYDROMETALLURGY SYMPOSIUM, IBS-2001, Ouro Preto, MG. Byohydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development, Elsevier Science B.V., 2001, v.B, p.227-235.

CPRH – 2004 - Medição de Vazão de Efluentes Líquidos;

CRAMPTON, W.G.R. Os peixes da reserva Mamirauá: diversidade e história natural na planície alagável da Amazônia. In: QUEIROZ, H.; CRAMPTON, W.G.R. *Estratégias para manejo de recursos pesqueiros em Mamirauá*. cap. 2. Sociedade Civil Mamirauá, 1999.

DAVIS, MARK E. ROBERT J. Fundamentals of Chemical Reaction Engineering, Mc Graw Hill, USA, p. 144, 187-188, 2002.

DELGADO, M.; BIGERIEGO, M.; GUARDIOLA, E. Uptake of Zn, Cr and Cd by water hyacinths. Water Research, v.27, n.2, p.269-272, 1993.

DIMITRAKOS, G.; NIEVA, J. M.; VAYENAS, D. V.; LIBERATOS, G. Removal of iron from potable water using a trickling filter. Water Research. v. 31, p. 991- 996, 1997.

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

ESTEVES, F. A. Fundamentos de limnologia. Rio de Janeiro: FINEP/Interciência. 575p. 1998.

FAVAS, P.J.C., PRATAS, J., PRASAD, M.N.V. Accumulation of arsenic by aquatic plants in large-scale field conditions: Opportunities for phytoremediation and bioindication. Science of the Total Environment. v. 433, p.390–397. 2012.

FINCATO, F.; WALBER, M.; SCHNEIDER, I.A.H. Remoção do corante Rodamina B de efluentes do tingimento de ágatas por adsorção na biomassa do macrófito aquático *Salvinia* sp. In:

- FOGLER, H.SCOTT. Elementos de Engenharia das Reações Químicas, LTC, Brasil, p.542- 551, 2002.
- FORNO, I. W.; HARLEY, K. L. S. The occurrence of *Salvinia molesta* in Brazil. Aquatic Botany, v.6, p.185-187, 1979.
- GIRALDO, E., GARZON, A. The potential for water hyacinth to improve the quality of Bogota River water in the Muna reservoir: comparison with the performance of waste stabilization ponds. Water Sci. Technol. v. 45, n.1, p.103–110. 2002
- GOPAL, B. Water hyacinth. New York: Elsevier. 1987.
- GUITIÉRREZ, E. et al. Strategies for waterhyacinth (*Eichhornia crassipes*) control in Mexico. Hydrobiologia, v. 340, p. 181-185, 1996.
- HADADA, H.R., MAINEA, M.A., MU FARREGEA, M.M., DEL SASTREA, M.V., DI LUCAA, G.A. Bioaccumulation kinetics and toxic effects of Cr, Ni and Zn on *Eichhornia crassipes*. Journal of Hazardous Materials. v. 190, p.1016–1022. 2011.
- HAFEZ, M. B.; RAMADAN, Y. S. Treatment of radioactive and industrial liquid wastes by *Eichhornia crassipes*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. V. 252, n. 3, p.537-540, 2002.
- HOLM, L. G.; WELDON, L. W.; BLACKBURN R. D. Aquatic seeds. Science, v.. 166, p. 699. 1969.
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. Pure & Appl. Chem., v. 57, n. 4, pp. 603—619, 1985.
- JANA, S. Accumulation of Hg and Cr by three aquatic species and subsequent changes in several physiological and biochemical plant parameters. Water, Air and Soil Pollution, v.38, p.105-109, 1988.
- JAYAWEERA, M.W., KASTURIARACHCHIA, J.C., KULARATNEA, R.K.A. Wijeyekoon, S.L.J. Contribution of water hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms) grown under different nutrient conditions to Fe-removal mechanisms in constructed wetlands. Journal of Environmental Management. v.87, p. 450–460. 2008.
- JEDICKE, A., FURCH B., SAINT-PAUL U., SCHLÜTER U.-B. Increase in the oxygen concentration in Amazon waters resulting from the root exudation of two notorious water plants, *Eichhornia crassipes* (Potenderiaceae) and *Pistia stratiotes* (Araceae). *Amazoniana*, Kiel, v. 11, n. 1, p. 53-89, 1989.
- JUNK, W.J. Investigation of the ecology and production biology of the “Floating meadows” (Paspalo- Echinochloetum) on the Middle Amazon. II. The aquatic fauna in the root zone of floating vegetation. *Amazoniana*, Kiel, v. 4, p. 9-112, 1973.

- KAWAI, H.; GRIECO, V. M. Utilização do aguapé para tratamentos de esgoto doméstico. Estabelecimento de critérios de dimensionamento de lagoa de aguapé e abordagem de alguns problemas operacionais. Revista DAE, n.135, p.79-90, 1983.
- KAY, S. H.; HALLER, W. T.; GARRARD, L. A. Effects of heavy metals on water hyacinths (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms). Aquatic Toxicology, v.5, p.117-128, 1984.
- KISSMANN, K. G. Plantas infestantes e nocivas. Tomo I. São Paulo: BASF Brasileira S.A., 1991. 608p.
- LAVARDA, F.L., COLOMBO A., MORA, N.D., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., MÓDENES, A.N. Avaliação da Biosorção do Íon Zinco(II) Utilizando a Macrófita *Eichhornia crassipes*. In. IV Congresso da Academia Trinacional de Ciências. Foz do Iguaçu - PR. 2009
- LEE, T. A; HARDY, J. K. Copper uptake by the water hyacinth. Journal of Environmental Science and Health, v.A22, n.2, p.141-160, 1987.
- LITTER, M.I., ALARCÓN-HERRERA, M.T, ARENAS, M.J., ARMIENTA, M. A., AVILÉS, M., CÁCERES, R. E., CIPRIANI, H.N., CORNEJO, L. DIAS, L.E., CIRELLI, A.F., FARFÁN, E.M., GARRIDO, S., LORENZO, L., MORGADA, M.E., OLmos-MÁRQUEZ, M.A., PÉREZ-CARRERA, A. Small-scale and household methods to remove arsenic from water for drinking purposes in Latin America Science of the Total Environment. v. 429, p. 107–122. 2012.
- TCHOBANOGLOUS, G., BURTON, F., STENSEL, H.D. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse (Metcalf & Eddy, Inc.). McGraw-Hill Higher Education. 1848p. 2002.
- MISHRA, V., UPADHYAY, A., PATHAK, V., TRIPATHI, B. Phytoremediation of mercury and arsenic from tropical opencast coalmine effluent through naturally occurring aquatic macrophytes. Water Air Soil Pollut. v. 192, p.303–314. 2008
- MOHAN, D., PITTMAN Jr, C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. Journal of Hazardous Materials. v. 142, p.1–53. 2007.
- MONDARDO, E., GONÇALVES JUNIOR A.F., SACON, E. Uso da macrófita aquática (*Eichhornia crassipes*) na remoção de cobre e zinco em biofertilizante de origem suína Ci. Agr. Eng., Ponta Grossa, v.12, N. 2, p. 13-20. 2006
- MOSSE R. A., CHAGAS, J. M.. TERRA, A. R. S. Utilização de lagoas de maturação com aguapé (*Eichhornia crassipes*) na remoção de algas e coliformes em efluente de lagoas de estabilização. Engenharia Sanitária, v.19, n.1, p.72-76. 1980.
- MURAMOTO, S.; OKI, Y. Removal of some heavy metals from polluted water by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, v.30, p. 170-177, 1983.

- NEVES, T., FOLONI, L. L. , PITELLI, R. A. CONTROLE QUÍMICO DO AGUAPÉ (*Eichhornia crassipes*). Planta Daninha, Viçosa-MG, v.20, p.89-97, 2002.
- NUNES, J. A. Tratamento de Efluentes Industriais - 1996.
- PEDRALI, G., Aguapé: solução ou problema. Ciência Hoje, v. 53, n.9, p.76-77. 1989.
- PEREIRA. R.G., ROMEIRO, G.A., DAMASCENO, R.N., FERNANDES JUNIOR, L. A. P. , PEREIRA M. C. D. E., MELO, R. B. Obtenção de carvão e óleo a partir da biomassa residual da planta aquática *Eichhornia crassipes* utilizando o processo de conversão a baixa temperatura. ICTR 2004 – Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável. Florianópolis – S.C. 2004
- PFEIFFER, W. C.; FISZMAN, M.; MALM, O.; AZCUE, M. Heavy metal pollution in the Paraiba do Sul river, Brazil. The science of total environment, 1986.
- PINTO, C. L. R., CAÇONIA A.; SOUZA, M. M. Utilization of water hyacinth for removal and recovery of silver from industrial wastewater. Water Science Technology. v.19, n.10, p.89-101, 1987.
- RADKE, C. J.; PRAUNSNITZ, J. M. Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on GAC. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. v. 11, p. 445-451, 1972.
- RAJU, R. A.; REDDY, M. N. Control water hyacinth through herbicides. Ind. Farming, v. 38, p. 19-21.1988.
- M. AZIZUR RAHMAN, M.A., HASEGAWA, H. Aquatic arsenic: Phytoremediation using floating macrophytes. Chemosphere, v. 83, p. 633–646. 2011.
- REDDY, K. R.; DeBUSK, T. A. State-of-the-art of utilization of aquatic plants in water pollution control. Water Science Technology. v.19, n.10, p.61-79, 1987.
- RIBEIRO, T.M. Sorção de Petróleos na Biomassa Secas do Macrófito Aquático *Salvinia herzogii* dela Sota. Porto Alegre, 2000, 133p. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia, programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- RIBEIRO, T.M.; SMITH, R.W.; RUBIO, J. Sorption of oils by the nonliving biomass of *Salvinia* sp. Environmental Science and Technology, v.34, n.24, p.5201-5205, 2000.
- RIZZINI, C.T. Tratado de fitogeografia do Brasil: aspectos ecológicos, sociológicos e florísticos. 2<sup>a</sup> edição. Ed: Âmbito Cultural Edições Ltda. 1997
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. 1 . ed. Campinas: São Paulo – Casa do Pão Editora, 2005. R618p.

- ROSAS, I.; CARBAJAL, M. E.; GÓMEZ-ARROYO, S.; BELMONT, R.; VILLALOBOSPIETRINI, R. Cytogenetic effects of cadmium accumulation on water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). Environmental Research, v.33, p.386-395, 1984.
- RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons, Inc. Estados Unidos, USA, p. 220-244, 1984.
- SAG, Y.; AKSU, U. A. Z.; KUTSAL, T. A comparative study for the simultaneous biosorption of Cr(VI) and Fe(III) on *C. vulgaris* and *R. arrhizus*: application of the competitive adsorption models. Process Biochemistry, 1998.
- SÁNCHEZ-BOTERO, J. I., FARIAS, M. L., PIEDADE, M. T., GARCEZ D. S. Ictiofauna associada às macrófitas aquáticas *Eichhornia azurea* (SW.) Kunth. e *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms. no lago Camaleão, Amazônia Central, Brasil. Acta Scientiarum. Biological Sciences Maringá, v. 25, n. 2, p. 369-375. 2003
- SÁNCHEZ-BOTERO, J. I., GARCEZ, D.S., LOBÓN-CERVIÁ, J. Oxigênio dissolvido e temperatura em lagos da região de Ati Paraná-Solimões, Amazônia Central, Brasil. *Acta Limnologica Brasiliensis*, Botucatu, v. 13, n. 2, p. 45-51, 2001.
- SCHIMMEL, D. Adsorção dos Corantes Reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em Carvão Ativado Comercial. 2008, 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Centro de Engenharias e Ciências Exatas - Universidade Estadual do Oeste do Paraná- Unioeste, Paraná, 2008.
- SCHNEIDER, I. A. H. AND RUBIO J. Plantas Aquáticas: Adsorventes Naturais para a Melhoria da Qualidade das Águas. XIX Prêmio Jovem Cientista - 2003 – Água: Fonte de Vida. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Escola de Engenharia – PPGEM. Porto Alegre, RS – Brasil. 2003.
- SCHNEIDER, I.A.H. Biossorção de Metais Pesados com a Biomassa de Macrófitos Aquáticos. Porto Alegre, 1995, 141p. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia, programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- SCHNEIDER, I.A.H.; RUBIO, J. Sorption of heavy metal ions by the non living biomass of freshwater macrophytes. Environmental Science and Technology, v.33, n.13, p.2213-2217, 1999.
- SCHNEIDER, I.A.H.; RUBIO, J.; SMITH, R.W. Biosorption of metals onto plant biomass. Exchange Adsorption or Surface Precipitation? International Journal of Mineral Processing, v.62, p.111- 120, 2001.
- SEVİM, A. M.; HOJIYEV, R.; GÜL, A.; ÇELIK, M. S. An investigation of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a cationic cobalt porphyrazine onto sepiolite. Dyes and Pigments. v. 88, p. 25-38, 2011.

- SHAMA, S.A , MOUSTAFA, M.E., GAD, M.A. Removal of Heavy Metals Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from Aqueous Solutions by Using Eichhornia Crassipes. *Portugaliae Electrochimica Acta*. v. 28, n.2, p.125-133. 2010.
- SIMON, G. P. Ion exchange training manual. New York: van Nostrand Reinhold, 1991. 227p.
- SIPAÚBA-TAVARES, 2000.
- SMITH, J. M. Chemical Engineering Kinetics. McGraw-Hill Kogakusha LTD, Japan, p.390, 1970.
- SMITH, R.W. Liquid and solid wastes from mineral processing plants. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v.16, p.1-22, 1996.
- SOLOMONS, G; FRYHLE, C. Química Orgânica. LTC, Brasil, 7<sup>a</sup> Edição, v. 2, p. 262-265, 2002.
- TRAVIESO, L.; PELLÓN, A.; BENÍTEZ, F.; SÁNCHEZ, E.; BORJA, R.; O'FARRILL, N.; WEILAND. BIOALGA reactor: preliminary studies for heavy metals removal. *Biochemical Engineering Journal* 12, p.87-91, 2002.
- TUR, N. M. Revisión del género *Potamogeton* L. en la Argentina. *Darwiniana*, v.24, n.1-4, p.217-265, 1982.
- VAL, A. L. Hemoglobinas de *Colossoma macropomum* Cuvier, 1918 (Characoide, Pisces): aspectos adaptativos (Ilha da Marchantaria, Manaus, AM). 1986. Tese (Doutorado) - PPG Inpa/FUA, Manaus. 1986.
- VAL, A.L.; ALMEIDA-VAL, V.M.F. Fishes of the Amazon and their environment. Physiological and Biochemical Aspects. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 224 p. 1995.
- VOLESKY, B. **Biosorption of heavy Metals**. Boca Raton: CRC Press, 1990.
- WESTLAKE, D. F. Comparisons of plant productivity. **Biological Reviews**, v.38, p.385- 425, 1963.
- WOLVERTON, B. C. Water hyacinths for removal of cadmium and nickel from polluted waters. **Nasa Technical Memorandum TM-X-72721**, 1975.
- WOLVERTON, B. C.; McDONALD, R. C. The water hyacinth: from prolific pest to potential provider. **Ambio**, v.8, n.1, 1979.
- WOLVERTON, B. C.; McDONALD, R. C. Water hyacinths and alligator weeds for removal of lead and mercury from polluted waters. **Nasa Technical Memorandum TM-X-72723**, 1975a.
- WOLVERTON, B. C.; McDONALD, R. C. Water hyacinths and alligator weeds for removal of silver, cobalt and strontium. **Nasa Technical Memorandum TM-X-72727**, 1975b.

WOLVERTON, B. C.; McDONALD, R. C. Water hyacinths for removing chemical and photographic pollutants from laboratory wastewater. **Nasa Technical Memorandum TMX-72731**, 1976.

YAHYA, S. K.; ZAINUL, A. Z.; SAMIN, J.; RAJ, A. S. S.; AHMAD, W. A. Isotherm Kinetics of Cr (III) removal by non-viable cells of *Acinetobacter haemolyticus*. **Colloids and Surfaces B: V.94, p.362-368.2012**

YALLOUZ, A.V.; CALIXTO, T. Mercúrio. Análise de peixe “in situ” e a possibilidade de intoxicação. **Saneamento Ambiental**, 90, p.40-43, 2002.

ZIMBRES, E. Meio Ambiente. Pesquisa realizada através da internet no endereço: [www.meioambiente.pro.br](http://www.meioambiente.pro.br) em 20/03/2003.

## ANEXO

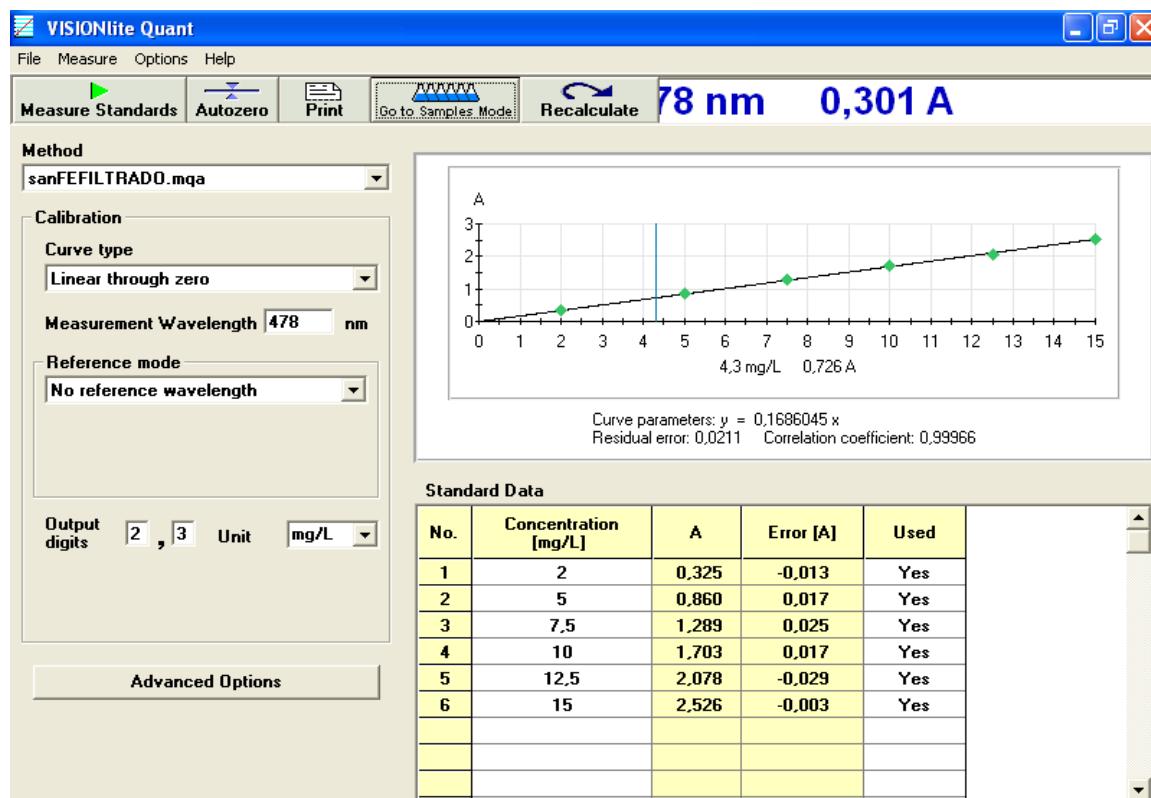


Figura 03: Curva de calibração do ferro no espectrofotômetro Visível Thermo Genesys 10