

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**  
***Campus UFRJ-Macaé Prof. Aloísio Teixeira***

**Núcleo em Ecologia e Desenvolvimento Socioambiental de Macaé NUPEM**

**Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Conservação**  
**PPG-CiAC**

**Emprego da biomassa seca e moída da *Eichhornia azurea* na remoção de íons metálicos em meio aquoso.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Conservação da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais e Conservação.

**Aluno:** Lindomar Luiz Ramos da Silva

**Orientador:** Dr. Mário Sergio Schultz

**Coorientador:** Dr. Maurício Mussi Molisani

**Macaé - RJ**

**2014**

**“O mundo está nas mãos daqueles que têm coragem de sonhar, e correr o risco de viver seus sonhos.”**

**Paulo Coelho, 2001.**

## **AGRADECIMENTOS**

**À Jesus Cristo.**

**Ao professor Mário Sergio Schultz pela orientação.**

**Aos professores Maurício Mussi Molisani e Cid Pereira, UFRJ-*Campus* Macaé pelo auxílio nos experimentos, sugestões e discussões durante a realização deste trabalho.**

**Ao professor Cícero Wellington Brito Bezerra, UFMA-São Luís/MA, pela parceria e discussões.**

**Ao PPGCiAC pela oportunidade da realização de um sonho.**

**À FAPERJ pelo financiamento do projeto.**

**Ao CENPES pela concessão da bolsa.**

**Aos meus pais Pedro Luiz da Silva e Creuza Ramos da Silva.**

**A Rosimere Batista Tavares, minha esposa, muito obrigado.**

**Evania, Maysa e Odara pesquisadoras e amigas sempre prontas para ajudar.**

**Aos servidores do NUPEM-UFRJ, pela convivência e amizade.**

**A todos que de alguma maneira contribuíram para a conclusão deste trabalho.**

## RESUMO

Neste trabalho, foi estudada a capacidade da raiz, caule e folha da biomassa seca e moída da planta aquática *Eichhornia azurea in natura* (BSIN), tratada com ácido nítrico (BSMH) e tratada com hidróxido de sódio (BSMOH) de adsorver e remover os íons metálicos de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em meio aquoso. Devido à maior adsorção da folha da BSMOH, os estudos de adsorção dos íons metálicos de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foram realizados usando este adsorvente. Os adsorventes foram caracterizados por análise elementar e espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Para determinar a faixa de pH de melhor adsorção dos íons metálicos pelos adsorventes, foram realizados estudos de pH ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ). Os estudos de adsorção dos íons metálicos foram feitos em triplicatas variando-se os tempos de contato, a concentração e a temperatura. A partir dos dados cinéticos, foi possível obter o tempo de equilíbrio e sugerir um possível modelo para as interações entre os íons metálicos e os adsorventes aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. O ajuste de pseudo-segunda ordem prevaleceu para todos os estudos cinéticos ( $R^2 = 1$ ) e o modelo de difusão intrapartícula mostrou três etapas de adsorção. Para avaliar a capacidade máxima de adsorção para cada íon metálico realizou-se o estudo das isotermas de adsorção. Neste estudo, variou-se a concentração dos íons metálicos entre 5 a 200  $\text{mg L}^{-1}$  nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C. Além disso, foram feitas linearizações para determinar qual o modelo de mecanismo de adsorção (Freundlich ou Langmuir). Dados experimentais obtidos mostram que a adsorção dos íons metálicos de cobre e cromo se aproxima do modelo teórico de Langmuir. Entretanto, foi observado um melhor ajuste ao modelo de Freundlich para os íons de chumbo. Os baixos valores de dessorção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  demonstraram a alta afinidade da biomassa por estes íons e baixa recuperação dos íons metálicos e do adsorvente.

Palavras-chave : *Eichhornia azurea*, adsorção, íons metálicos.

## ABSTRACT

In this work, we studied the ability of root, stem and leaf dry biomass and ground aquatic plant *Eichhornia azurea in natura* (BSIN), treated with nitric acid (BSMH) and treated with sodium hydroxide to adsorb (BSMOH) and remove metal ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  in an aqueous medium. Due to the higher adsorption leaf BSMOH, it was decided to continue the studies of adsorption of metal ions  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  using this adsorbent. The adsorbents were characterized by elemental analysis and vibrational spectroscopy in the infrared region. For determine the best pH range for adsorption of metal ions by the adsorbent, the  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  study was done. Thus, for adsorption of metal ions listed were made in triplicate varying the contact time, the concentration and temperature. From the kinetic data, it was possible to obtain the equilibrium time and suggest a possible model for adjust the interactions between metal ions and adsorbents for kinetic models of pseudo-first order, pseudo-second order and intra-particle diffusion. The adjustment of pseudo-second order prevailed in all kinetic studies ( $R^2 = 1$ ) and the intra-particle diffusion model showed three steps of adsorption. To evaluate the maximum adsorption capacity of each metal ion was carried out to study the adsorption isotherms. In this study, we varied the concentration of metal ions from 5 to 200  $\text{mg L}^{-1}$  at temperatures of 15, 25 and 35 °C and there was a significant adsorption of lead and copper ions in relation to chromium ions. Furthermore, linearization were made to determine if the adsorption mechanism is modeled Langmuir or Freundlich and it was observed that the experimental data for the metallic ions of copper and chromium approach the theoretical model Lagmuir. However, we observed a better fit to the Freundlich model for lead ions. The low values of desorption of metal ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  demonstrated the high affinity of these ions for biomass and low recovery of metal ions and the adsorbent.

Keywords: Adsorption, *Eichhornia azurea* and metal ions.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Foto de um exemplar da planta aquática <i>Eichhornia azurea</i> com destaque para a suas principais partes.	3
<b>Figura 2</b>	Estrado para secagem das plantas quando expostas ao sol	14
<b>Figura 3</b>	Amostras trituradas: raiz e caule secos e moídos da amostra BSIN.	15
<b>Figura 4</b>	Sistema para realização dos experimentos em batelada.	18
<b>Figura 5</b>	Espectros vibracionais na região do infravermelho das diferentes partes da BSIN diluídas em pastilhas de KBr.	21
<b>Figura 6</b>	Espectros vibracionais na região do infravermelho das diferentes partes da BSMH, diluídas em pastilhas de KBr.	21
<b>Figura 7</b>	Espectros vibracionais na região do infravermelho das diferentes partes da BSMOH, diluídas em pastilhas de KBr.	22
<b>Figura 8</b>	Espectros vibracionais na região do infravermelho da folha BSMH, BSIN e BSMOH, diluídas em pastilhas de KBr.	22
<b>Figura 9</b>	Gráficos da variação do pH <i>versus</i> $pH_{\text{inicial}}$ para as partes da BSIN.	24
<b>Figura 10</b>	Gráficos da variação do pH <i>versus</i> $pH_{\text{inicial}}$ para as partes da BSMH.	25
<b>Figura 11</b>	Gráficos da variação do pH <i>versus</i> $pH_{\text{inicial}}$ para as partes da BSMOH.	25
<b>Figura 12</b>	Cinéticas de adsorção para os íons de cobre, $5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 6,0 para raiz, caule e folha da amostra BSIN.	27
<b>Figura 13</b>	Cinéticas de adsorção para os íons de cobre, $5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 6,0 para raiz, caule e folha da amostra BSMH.	28
<b>Figura 14</b>	Cinéticas de adsorção para os íons de cobre, $5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 6,0 para raiz, caule e folha da amostra BSMOH.	29
<b>Figura 15</b>	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a adsorção de cobre, $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperatura $15,0, 25,0$ e $35,0 \pm 1,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .	31

<b>Figura 16</b>	Modelo cinético de pseudo segunda ordem para a adsorção de cobre, 5,0 mg L <sup>-1</sup> , a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH na temperatura 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C.	32
<b>Figura 17</b>	Modelo cinético de difusão intrapartícula para a adsorção de cobre, 5 mg L <sup>-1</sup> , a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperatura 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C.	35
<b>Figura 18</b>	Isotermas de adsorção para os íons de cobre nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C, a pH 6,0 pela folha da BSMOH.	37
<b>Figura 19</b>	Regressão linear para o modelo de Freundlich em relação à adsorção dos íons de cobre pela folha da BSMOH na temperatura de 15,0, 25,0 e 35,0 °C a pH 6,0.	40
<b>Figura 20</b>	Regressão linear para o modelo de Langmuir em relação à adsorção dos íons de cobre pela folha da BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 °C a pH 6,0.	42
<b>Figura 21</b>	Cinéticas de adsorção para os íons de cromo a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH.	44
<b>Figura 22</b>	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a adsorção de cromo, 5,0 mg L <sup>-1</sup> , a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C.	45
<b>Figura 23</b>	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a adsorção de cromo, 5,0 mg L <sup>-1</sup> , a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C.	46
<b>Figura 24</b>	Modelo cinético de difusão intrapartícula para a adsorção de cromo, 5,0 mg L <sup>-1</sup> , a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C.	48
<b>Figura 25</b>	Isotermas de adsorção para os íons de cromo nas temperaturas 15,0, 25,0,e 35,0 ± 1,0 °C, a pH 6,0 pela folha da BSMOH.	50
<b>Figura 26</b>	Gráficos de $\ln C_{eq}$ versus $\ln \Gamma_{eq}$ , para o modelo de Freundlich em relação à adsorção dos íons de cromo pela folha da BSMOH para as temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C a pH 6,0.	52
<b>Figura 27</b>	Gráfico de $C_{eq} \cdot \Gamma_{eq}^{-1}$ versus $C_{eq}$ , para o modelo de Langmuir em	

	relação à adsorção dos íons de cromo pela folha da BSMOH para as temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C a pH 6,0.	53
<b>Figura 28</b>	Cinéticas de adsorção para os íons de chumbo, 5,0 mg.L <sup>-1</sup> , a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH.	55
<b>Figura 29</b>	Modelo cinético de primeira ordem para a adsorção de chumbo, 5,0 mg L <sup>-1</sup> a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C.	56
<b>Figura 30</b>	Modelo cinético de segunda ordem para a adsorção de chumbo, 5,0 mg L <sup>-1</sup> , a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C.	57
<b>Figura 31</b>	Modelo cinético de difusão intra-partícula para a adsorção de chumbo, 5,0 mg L <sup>-1</sup> , a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C.	59
<b>Figura 32</b>	Isotermas de adsorção para os íons de chumbo nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C, a pH 6,0 pela folha da BSMOH.	61
<b>Figura 33</b>	Gráficos de $\ln C_{eq}$ versus $\ln \Gamma_{eq}$ , para o modelo de Freundlich em relação à adsorção dos íons de chumbo pela folha da BSMOH, temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C a pH 6,0.	63
<b>Figura 34</b>	Gráficos de $C_{eq} \cdot \Gamma_{eq}^{-1}$ versus $C_{eq}$ , para o modelo de Langmuir em relação à adsorção dos íons de chumbo pela folha da BSMOH para as temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C a pH 6,0.	64
<b>Figura 35</b>	Gráfico de $\Gamma_{eq}$ versus tempo para adsorção dos íons de cobre, cromo e chumbo pela folha da BSMOH a 35,0 ± 1,0 °C a pH 6,0 em diferentes tempos de contato.	68
<b>Figura 36</b>	Gráfico de percentagem de remoção versus tempo para adsorção dos íons de cobre, cromo e chumbo pela folha da BSMOH a 35,0 ± 1,0 °C a pH 6,0 em diferentes tempos de contato.	68

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Adsorção física e química.	8
<b>Tabela 2</b>	Percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio para as partes da planta seca e moída <i>in natura</i> e tratada com ácido nítrico.	20
<b>Tabela 3</b>	Bandas características vibracionais na região do infravermelho dos adsorventes BSIN, BSMH e BSMOH.	23
<b>Tabela 4</b>	Dados de $pH_{ZPC}$ para as partes das amostras: BSIN, BSMH e BSMOH.	26
<b>Tabela 5</b>	Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da adsorção dos íons de cobre, $5 \text{ mg L}^{-1}$ , pela folha da BSMOH.	33
<b>Tabela 6</b>	Valores das constantes cinéticas de difusão intrapartícula para a adsorção de cobre, $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperaturas $15,0, 25,0$ e $35,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .	36
<b>Tabela 7</b>	Quantidades máximas dos íons de cobre adsorvidos sobre a superfície da folha da BSMOH.	38
<b>Tabela 8</b>	Valores de $R^2$ obtidos a partir das regressões lineares para os modelos de Langmuir e Freundlich em relação à adsorção dos íons de cobre pela folha da BSMOH nas temperaturas $15,0, 25,0$ e $35,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$ a pH 6,0.	43
<b>Tabela 9</b>	Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da adsorção dos íons de cromo pela folha da BSMOH.	47
<b>Tabela 10</b>	Valores das constantes cinéticas de difusão intrapartícula para a adsorção de cromo, $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperaturas $15,0, 25,0$ e $35,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .	49
<b>Tabela 11</b>	Quantidades máximas dos íons de cromo adsorvidos sobre a superfície da folha da BSMOH.	51
<b>Tabela 12</b>	Valores de $R^2$ obtidos a partir das regressões lineares para os modelos de Freundlich e Langmuir em relação à adsorção dos	

	íons de cromo pela folha da BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C a pH 6,0.	54
<b>Tabela 13</b>	Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da adsorção dos íons de chumbo pela folha da BSMOH.	58
<b>Tabela 14</b>	Valores das constantes cinéticas de difusão intrapartícula para a adsorção de chumbo, 5,0 mg L <sup>-1</sup> , a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C.	60
<b>Tabela 15</b>	Quantidades máximas dos íons de chumbo adsorvidos sobre a superfície da folha da BSMOH.	62
<b>Tabela 16</b>	Valores de R <sup>2</sup> obtidos a partir das regressões lineares para os modelos de Freundlich e Langmuir em relação à adsorção dos íons de chumbo pela folha da BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C a pH 6,0.	65
<b>Tabela 17</b>	Valores de R <sup>2</sup> obtidos a partir das regressões lineares para os modelos de Freundlich e Langmuir em relação à adsorção dos íons de cobre, cromo e chumbo pela folha da BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C a pH 6,0.	66
<b>Tabela 18</b>	Percentuais obtidos nos ensaios de dessorção dos íons metálicos de cobre, cromo e chumbo pela folha da BSMOH.	67

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
1.1. Plantas aquáticas	2
1.1.1. <i>Eichhornia azurea</i>	2
1.2. Metais	4
1.2.1. Cobre	4
1.2.2. Cromo	5
1.2.3. Chumbo	5
1.3. Adsorção	7
1.3.1. Cinética de adsorção	9
1.3.2. Isotermas de adsorção	10
1.3.3. Isoterma de Langmuir	10
1.3.4. Isoterma de Freundlich	12
<b>2. OBJETIVOS</b>	12
2.1. Objetivo Geral	12
2.2. Objetivos Específicos	12
<b>3. METODOLOGIA</b>	13
3.1. Reagentes e materiais	13
3.2. Preparação da amostra BSIN	13
3.3. Modificações químicas das amostras	15
3.3.1. Preparação da amostra BSMH	15
3.3.2. Preparação da amostra BSMOH	15
3.4. Caracterização dos adsorventes	16
3.4.1. Análise elementar	16
3.4.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	16
3.5. Determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ )	16
3.6. Estudos cinéticos	17
3.6.1. Adsorção de íons de cobre	18

3.6.2. Adsorção de íons de cromo e chumbo	18
3.6.3. Estudos de dessorção	19
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>19</b>
4.1. Análise elementar	19
4.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	20
4.3. Determinação do pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ )	24
4.4. Cinéticas de adsorção para os íons de cobre, $5 \text{ mg.L}^{-1}$	26
4.4.1. Modelo cinético de pseudo-primeira e segunda ordem	30
4.4.2. Modelo cinético de difusão intrapartícula	34
4.4.3. Isotermas de adsorção dos íons de cobre	36
4.4.4. Modelos de adsorção para o cobre	39
4.4.4.1. Modelo de Freundlich	39
4.4.4.2. Modelo de Langmuir	41
4.4.4.3. Comparação entre os modelos de isotermas de adsorção	43
4.5. Cinética de adsorção para os íons de cromo	43
4.5.1. Modelo cinético de pseudo-primeira e segunda ordem	44
4.5.2. Modelo cinético de difusão intrapartícula	47
4.5.3. Isotermas de adsorção dos íons de cromo	49
4.5.4. Modelos de adsorção para o cromo	51
4.5.4.1. Modelo de Freundlich	51
4.5.4.2. Modelo de Langmuir	53
4.5.4.3. Comparação entre os modelos de isotermas de adsorção	54
4.6. Cinéticas de adsorção para os íons de chumbo	54
4.6.1. Modelo cinético de pseudo-primeira e segunda ordem	55
4.6.2. Modelo cinético de difusão intrapartícula	58
4.6.3. Isotermas de adsorção dos íons de chumbo	60
4.6.4. Modelos de adsorção para o chumbo	62
4.6.4.1. Modelo de Freundlich	62
4.6.4.2. Modelo de Langmuir	64
4.6.7. Comparação entre os modelos de isotermas de adsorção	65

4.7. Ensaio de dessorção	66
4.8. Biomassa seca e moída <i>versus</i> íon metálico	67
<b>5. CONCLUSÕES</b>	69
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b>	70

## **ABREVIATURAS**

BSIN	<i>Eichhornia azurea in natura</i>
BSMH	<i>Eichhornia azurea</i> tratada com HNO <sub>3</sub>
BSMOH	<i>Eichhornia azurea</i> tratada com NaOH
pH <sub>zpc</sub>	pH ponto de carga zero
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente

## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento desordenado de áreas urbanas e industriais nas cidades tem aumentado de forma substancial a emissão de resíduos em sistemas aquáticos. Parte destes resíduos é composto por metais pesados que são lançados sem prévio tratamento nos corpos d'água, principalmente pelas indústrias metalúrgicas. As consequências diretas deste despejo irregular são: a impactação de rios, lagoas, estuários e o surgimento de doenças correlacionadas com a presença destes metais dissolvidos em água, colocando em risco a saúde da população [1].

Na tentativa de amenizar o impacto deste problema ambiental, que rapidamente se converte em um problema de saúde pública, várias metodologias de purificação de corpos d'água têm sido experimentadas, como, por exemplo: o uso de resinas de troca iônica; a adsorção de íons metálicos por carvão ativado, adsorventes lignocelulósicos e a precipitação química [2].

Particularmente os adsorventes lignocelulósicos têm despertado crescente interesse, principalmente em função do baixo custo. Podemos citar como exemplos de lignocelulósicos registrados na literatura, bucha (*Luffa cylindrica*) [3], serragem [4], casca de maracujá [5], coco babaçu [6], casca de arroz [7], casca de castanha de caju [8], casca da semente de manga [9], casca de amendoim [10], casca de avelã [11], casca da semente de girassol [12], casca de jaca [13], e outras como o aguapé (*Eichhornia crassipes*) [14]. A *Eichhornia crassipes* possui um elevado crescimento vegetativo, ou seja, biomassa abundante, característica necessária à produção de adsorventes.

Os adsorventes lignocelulósicos podem também ser utilizados secos e moídos como, a casca de arroz [15], os resíduos da laranja [16], a planta aquática *Eichhornia crassipes* [17], o bagaço da cana-de-açúcar [18], a serragem da madeira [19] e a casca de coco [20] que são capazes de remover íons metálicos de forma eficiente e com baixo custo [21]. A propriedade adsortiva de íons metálicos por estes materiais é devido à presença em sua estrutura de grupamentos, denominados de sítios ativos, como as carboxilas (RCOOH), as hidroxilas (ROH), as carbonilas (RCO) e grupamento amino (RNH<sub>2</sub>), que facilitam a adsorção de íons metálicos.

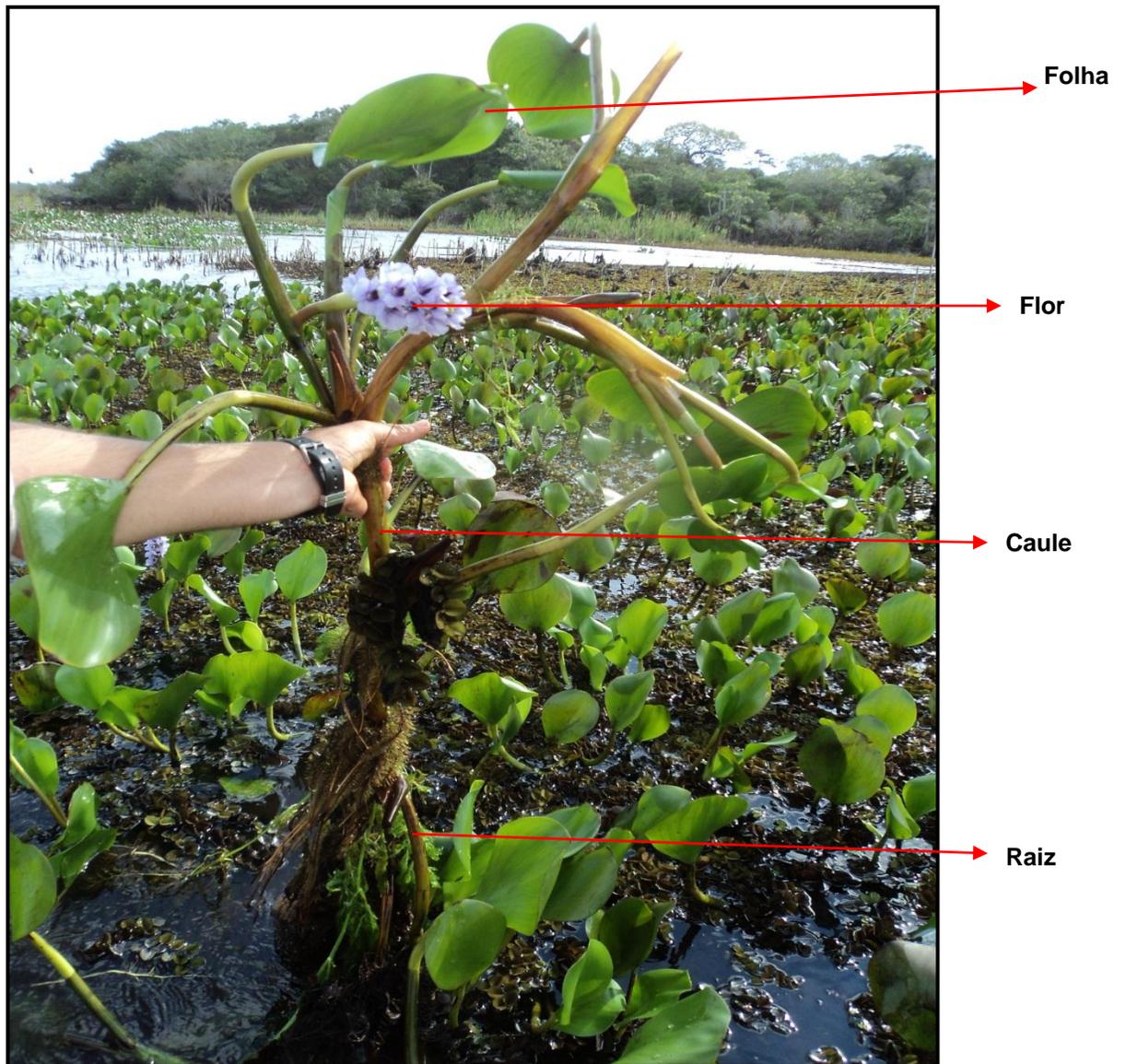
Os adsorventes podem ser utilizados como encontrados na natureza ou modificados quimicamente. Quando não há nenhum tratamento químico usamos a terminologia *in natura*, quando o adsorvente sofre um tratamento químico, no sentido de aumentar o número de sítios ativos para melhor adsorção dos íons metálicos, usamos a terminologia modificada [22].

A maioria dos estudos nesta área investiga o processo de adsorção utilizando adsorventes carbonizados, no entanto, o processo de reciclagem do material carbonizado é bastante oneroso. Entretanto, poucos pesquisadores têm se dedicado aos estudos de adsorventes não carbonizados. Neste contexto, estamos indicando a utilização da biomassa da *Eichhornia azurea* como adsorvente na remoção de íons metálicos, pois trata-se de uma alternativa viável, de baixo custo e de simples aplicação. Além disso, com a utilização da *Eichhornia azurea*, estaremos contribuindo para a descontaminação de corpos d'água.

## **1.1. Plantas aquáticas**

### **1.1.1. *Eichhornia azurea***

A planta aquática *Eichhornia azurea* (Swartz) Kunth é uma planta flutuante-fixa da família Pontederiaceae, conhecida popularmente como orelha-de-burro, aguapé e jacinto d'água [23]. Esta planta aquática está presente em vários países e no Brasil é encontrada em todos os estados, sendo mais abundantes em regiões onde as condições de saneamento básico são deficitárias. Em nossa região, norte fluminense, esta planta é encontrada com facilidade em rios, lagos e canais. Além de ser abundante em canais e lagoas, está presente no Parque Nacional de Jurubatiba, localizado ao norte do estado do Rio de Janeiro e é composta por raízes, caule, folhas e flores, Figura 1, [24].



**Figura 1.** Foto da planta aquática *Eichhornia azurea* com destaque para a suas principais partes.

Dependendo do tipo de ambiente em que a planta se prolifera, esta poderá ter suas partes superiores e inferiores mais ou menos desenvolvidas. Em locais aquáticos com matéria orgânica disponível para o metabolismo desta espécie, as partes superiores são geralmente mais desenvolvidas. Analogamente, em ambientes aquáticos com pouca matéria orgânica disponível, esta espécie desenvolve mais as partes inferiores.

A composição da *Eichornia azurea*, é basicamente celulose, lignina e hemicelulose, o que permite que este material seja aplicado como bioadsorvente. Os percentuais de celulose, lignina e hemicelulose são relatados como sendo aproximadamente 31,16 e 13 % para raiz e 27, 11 e 2 % para a parte superior do aguapé [25].

## **1.2. Metais**

A crescente exploração dos mais variados tipos de minérios para a obtenção de metais, aliado ao desenvolvimento da indústria em geral, tem gerado quantidades preocupantes de metais dissolvidos que são lançados sem tratamento em rios, lagoas e estuários. A bioacumulação destes metais ao longo da cadeia alimentar causa danos, sobretudo ao organismo humano, pois, estamos no topo da cadeia alimentar. Desta forma, metais como cobre, cromo e chumbo podem alterar o metabolismo humano quando presentes em quantidades excessivas.

### **1.2.1. Cobre**

Na década de 20 do século passado, Badansky anunciou a presença do íon cobre no cérebro humano. Neste mesmo período, foi comprovada a presença de cobre em diversas variedades de plantas e foi proposto que o elemento desempenhava uma função de catalisador nos processos bioquímicos, o que hoje está confirmado. Além disso, já se sabe que a principal função das biomoléculas contendo cobre é o transporte de elétrons e de oxigênio.

O cobre é um dos principais metais de transição presentes no corpo humano e está distribuído praticamente em todos os órgãos. Para manter o metabolismo balanceado é necessária a presença de cobre na dieta alimentar através do consumo de alimentos tais como carnes, frutos do mar e vegetais [26].

O cobre dissolvido é considerado essencial para o ser humano quando ingerido em doses diárias de no máximo 0,6 mg para as mulheres e 0,7 mg para os homens. Entretanto, doses diárias superiores a estas podem causar o aparecimento de doenças como a hepatite, sendo o limite máximo estabelecido para a concentração de cobre dissolvido em efluentes igual a 1,0 mg L<sup>-1</sup>. Existem

registros de que a contaminação por cobre(II) em seres humanos provoca o vômito, a diarreia, danos renais e o aumento da pressão arterial. A intoxicação aguda por cobre pode causar a erosão do epitélio gastrointestinal associado à necrose do fígado e dos rins [27,28].

### 1.2.2. Cromo

O cromo é um elemento químico essencial para os seres humano, pois possui a propriedade de diminuir as taxas de glicose no sangue e é utilizado como suplemento alimentar na dieta de pacientes portadores de diabetes *mellitus* tipo 2.

Dependendo do pH, o metal cromo pode estar presente nos radicais cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) e bicromato ( $\text{HCrO}_4^{1-}$ ), os quais representam as formas mais oxidadas do metal com número de oxidação igual a (VI) que é a forma mais nociva à saúde humana em relação ao cromo(III). Quando ingerido em concentrações superiores a  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pode causar vômitos e hemorragias. As concentrações permitidas de cromo(VI) e cromo(III) em efluentes são respectivamente  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  [29,30].

### 1.2.3. Chumbo

O chumbo tem número atômico igual a 82 e massa atômica ponderada 207,2 u. Devido às suas características atômicas, inclui-se no grupo dos metais pesados: é bastante nocivo à boa parte dos organismos (dentre eles o humano).

A maioria de todo o chumbo impuro do planeta se apresenta na forma de galena (sulfeto de chumbo - PbS) – minério mais comum. Sendo encontrado com outros metais, como: cobre, zinco, prata e tório; além de urânio [31].

O chumbo é extremamente tóxico ao organismo se exposto em doses elevadas. Por isso, a quantidade de chumbo nos alimentos que consumimos não pode extrapolar certos limites. Para as aves, por exemplo, não pode haver mais que  $1,0 \text{ mg}$  de chumbo a cada quilograma de carne. Para o ser humano, o chumbo pode causar os seguintes malefícios: anemia, aumento da pressão sanguínea, danos aos rins, abortos e deformações ao feto a partir da placenta da mãe.

As principais fontes poluidoras são antropogênicas devido à reciclagem de baterias e aos aditivos da gasolina que são lançados na atmosfera e após algum tempo acabam chegando à superfície do solo e vegetais [32,33,34].

O chumbo é um metal que provoca biomagnificação e as principais formas de contaminação por chumbo são por ingestão e por inalação. As crianças são mais susceptíveis ao chumbo do que os adultos porque a absorção pelo trato gastrointestinal chega a ser três vezes maior do que nos adultos [35]. Os efeitos do envenenamento com chumbo são alterações em enzimas responsáveis pela síntese da proteína heme com a redução do nível de hemoglobina no sangue e anemia, danos nos rins como nefrites, fibroses e atrofia, cólica caracterizada por dor abdominal, constipação, câimbras, náuseas, vômitos, anorexia, perda de massa e problemas no sistema reprodutivo humano. Além desses efeitos, em crianças são observados efeitos neurológicos adversos que reduzem a habilidade de aprendizado, retardamento mental e, quando em altos níveis, severas encefalopatias [32,33,35]. Na literatura também é relatado que o chumbo é um possível carcinogênico humano, que pode provocar o mal de Parkinson, quando em combinação com outros cátions como o cobre, que aumenta a osteoporose e pode provocar doenças nas gengivas [36].

Alguns historiadores têm levantado a hipótese de que o envenenamento crônico da classe alta romana pelo chumbo contribuiu efetivamente para a queda do império, devido aos efeitos do metal sobre o sistema neurológico e reprodutivo. Além de possuírem dutos e utensílios de chumbo, era costume dos romanos adulterarem vinhos azedos com sais doces de chumbo e a concentração de chumbo nos romanos era quase 100 vezes maior do que na atualidade [32]. Romanos extraíram entre 6 e 8 milhões de toneladas de chumbo em quatro séculos [37]. No século XIX ele foi usado como corante de alimentos. E muitas crianças foram contaminadas por carbonato básico de chumbo, um sal de gosto doce, que era usado para a produção de tinta branca para interiores, pois quando a tinta descascava muitas crianças pequenas podiam comer os flocos adocicados [32].

### 1.3. Adsorção

A adsorção de íons metálicos (adsorvatos) em uma superfície sólida (adsorvente) pode ser de ordem física ou química. A adsorção química, ou quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química).

A adsorção química é muito comum na catálise heterogênea, e normalmente ocorre em determinados sítios da superfície do catalisador, denominados sítios ativos. Como exemplo, de adsorção química, tem-se a hidrogenação do eteno ( $C_2H_4$ ), sendo catalisada na superfície do níquel metálico [38].

A adsorção física, ou fisissorção, constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação. É um fenômeno reversível no qual se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e atingem rapidamente o equilíbrio. Na Tabela 1 são apresentadas as características da adsorção física e química.

**Tabela 1.** Adsorção física e química. [39]

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Forças de Van der Waals.	Ligações químicas.
Calor de adsorção inferior a $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ .	Calor de adsorção superior a $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
A espécie adsorvida conserva sua natureza.	A espécie adsorvida sofre uma transformação, dando origem a uma espécie diferente.
A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente.	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato, como do adsorvente.
Especificidade baixa.	Especificidade elevada.
Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato.	A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas.
Energia de ativação baixa.	Energia de ativação pode ser elevada
Adsorção possível em multicamadas.	Adsorção no máximo em monocamadas.
Fácil dessorção.	A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas.

A alta porosidade das plantas aquáticas secas e moídas e a presença de sítios ativos como os grupamentos carboxílicos ( $\text{RCOO}^-$ ) favorecem a remoção

dos metais dissolvidos em corpos d'água, através da troca iônica. Desta forma, no meio natural esse sítio de ligação é ocupado por cátions como  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ . Mas, quando o meio natural recebe contaminantes como  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , ocorre a interação dos grupamentos carboxílicos, preferencialmente por estes últimos íons classificados como metais de transição. Portanto, a troca iônica entre os grupamentos carboxílicos e os metais de transição dissolvidos colabora para a despoluição do meio natural [40].

### 1.3.1. Cinética de adsorção

Os resultados experimentais dos estudos cinéticos podem ser aplicados a modelos teóricos para sugerir se a interação de adsorção depende de mais de um dos participantes do processo de adsorção, modelo de Lagergren (equação de pseudo-primeira ordem) ou se há dependência de ambos, modelo de Ho (equação de segunda ordem). As expressões que representam estes modelos são descritos pelas Equações 1 e 2, e suas formas linearizadas pelas equações 3 e 4, respectivamente [41].

$$\Gamma = \Gamma_m(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Equação 1}$$

$$\Gamma = \frac{k_2 \Gamma_m^2 t}{1 + \Gamma_m k_2 t} \quad \text{Equação 2}$$

$$\ln(\Gamma_m - \Gamma) = \ln \Gamma_m - K_1 t \quad \text{Equação 3}$$

$$\frac{t}{\Gamma} = \frac{1}{k_2 \Gamma_m^2} + \frac{t}{\Gamma_{eq}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde  $\Gamma_{eq}$  ( $mg\ g^{-1}$ ) representa a capacidade máxima adsorvida no tempo de equilíbrio,  $\Gamma$  ( $mg\ g^{-1}$ ) equivale a quantidade adsorvida a cada intervalo de tempo,  $k_1$  ( $min^{-1}$ ) e  $k_2$  ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ ) são constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem, respectivamente.

O modelo proposto por Weber e Morris [42], denominado de difusão intrapartícula, também foi utilizado para explicar o estudo cinético de adsorção. Segundo os autores, se a difusão intrapartícula for o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo de contato. A expressão que caracteriza o modelo é dada pela equação 5.

$$\Gamma = I + K_d t^{1/2} \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $\Gamma$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) representa a quantidade de adsorvato adsorvido em determinados intervalos de tempo de contato,  $K_d$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) é a constante de difusão intrapartícula e  $I$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é o parâmetro que relaciona o efeito da interface.

Os valores de  $K_d$  e  $I$  são obtidos pelos coeficientes angular e linear do gráfico de  $\Gamma$  versus  $t^{1/2}$ . Os valores de  $I$  ilustram o efeito da interface, isto é, quanto maior for o valor de  $I$  maior será o efeito da camada interfacial (menor adsorção) [43].

### 1.3.2. Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção relaciona a concentração de equilíbrio do adsorvato na superfície do adsorvente com a concentração do adsorvato remanescente na solução, a uma dada temperatura. Sendo que o mecanismo de adsorção pode ser explicado por modelos teóricos de isotermas.

### 1.3.3. Isoterma de Langmuir

Langmuir no ano de 1918 postulou um modelo empírico no sentido de explicar as observações experimentais em relação às isotermas de adsorção. Suas hipóteses são fundamentadas nos seguintes pressupostos:

- ✓ No processo de adsorção deverá ocorrer interação entre o adsorvato e o adsorvente em pontos específicos denominados de sítios de adsorção.
- ✓ A superfície de um sólido contém um número definido de sítios de adsorção sendo que cada sítio poderá adsorver somente uma molécula.

✓ Há a formação de apenas uma camada (monocamada) no processo de adsorção, portanto, a quantidade referente a esta monocamada, é a quantidade máxima de adsorção.

✓ No processo de adsorção não há interação entre uma molécula e moléculas vizinhas, ou seja, a adsorção independe da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança.

✓ A entalpia de adsorção independe do grau de cobertura, assim, energeticamente todos os sítios são homogêneos e uniformes, ou seja, a energia é distribuída de maneira igual em relação a todos os sítios de adsorção.

✓ No equilíbrio, em uma determinada condição de pressão e temperatura, a fração de sítios ocupados é dada pela razão entre números de moléculas adsorvida/número de sítios totais.

✓ A uma dada temperatura, a taxa de adsorção de uma molécula depende da pressão e do número de sítios vazios e a taxa de dessorção depende do número de sítios ocupados.

A Equação 6 expressa as considerações sugeridas por Langmuir na formulação de um modelo matemático [44], a forma linearizada da equação de Langmuir é descrita na Equação 7.

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{Equação 6}$$

$$\frac{C_{eq}}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m K_L} + \frac{C_{eq}}{\Gamma_m} \quad \text{Equação 7}$$

Onde  $\Gamma$  é a quantidade da espécie adsorvida/massa do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $\Gamma_m$  representa a quantidade máxima da espécie adsorvida/massa do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  é a concentração de equilíbrio do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $K_L$  é a constante de adsorção de Langmuir relacionada ao equilíbrio químico adsorvato/adsorvente ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

### 1.3.4. Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich surgiu para caracterizar processos de adsorção não ideal. Este modelo sugere uma função potencial dos sítios ativos para descrever a energia no processo de adsorção. À medida que o adsorvato vai sendo adsorvido pela superfície, a energia de adsorção diminui. Empiricamente, o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da cobertura superficial pelo adsorvato é devido à heterogeneidade da superfície, logo a equação proposta por Freundlich corresponde ao adsorvente com superfície não uniforme [45]. A Equação 8 expressa o modelo idealizado por Freundlich e a Equação 9 representa a forma linear:

$$\Gamma = K_F C_{eq}^{1/n} \quad \text{Equação 8}$$

$$\ln \Gamma = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad \text{Equação 9}$$

Onde  $\Gamma$  é a quantidade da espécie adsorvida/massa do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  é a concentração de equilíbrio do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_F$  é a constante de adsorção de Freundlich relacionada a capacidade de adsorção e  $n$  é o parâmetro correlacionado a intensidade de adsorção.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Estudar a capacidade de adsorção dos íons metálicos de cobre, cromo e chumbo usando como adsorvente a biomassa seca e moída da planta aquática *Eichhornia azurea in natura*, tratada com ácido nítrico e tratada com hidróxido de sódio.

### 2.2. Objetivos Específicos:

- Coleta e preparação do adsorvente a partir da planta aquática *Eichhornia azurea*;

- Preparação das amostras da biomassa seca e moída *in natura*, BSIN;
- Tratamento com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), BSMH;
- Tratamento com hidróxido de sódio (NaOH), BSMOH;
- Caracterização, morfologia e composição das amostras BSIN, BSMH e BSMOH;
- Análise granulométrica;
- Determinação do pH<sub>ZPC</sub> para as amostras BSIN, BSMH e BSMOH;
- Realização de estudos de adsorção dos íons metálicos;
- Realizar estudos cinéticos de adsorção nas temperaturas de 15,0, 25,0 e 35,0 °C, adequando-os aos modelos de pseudo-primeira, segunda ordem e ao modelo intrapartícula;
- Realizar estudos de isotermas de adsorção, em diferentes temperaturas, adequando-os aos modelos de Langmuir e Freundlich ;
- Estudos de dessorção.

### **3. METODOLOGIA**

#### **3.1. Reagentes e materiais**

As soluções de cobre, cromo e chumbo usadas nos experimentos foram obtidas a partir da diluição dos padrões certificados de 1000 ppm, de procedência Perkin Elmer. A água deionizada purificada em um sistema Milli-Q foi usada em todos os experimentos. Os reagentes, hidróxido de sódio (NaOH), ácido clorídrico (HCl), cloreto de potássio (KCl) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), usados no preparo das soluções são de procedência Merck e de grau analítico.

O adsorvente em estudo foi obtido a partir da planta aquática *Eichhornia azurea* coletada na Lagoa de Jurubatiba (22°17.628'S 41°41.451'O), pertencente ao Parque Nacional de Jurubatiba, localizado ao norte do Estado do Rio de Janeiro.

#### **3.2. Preparação da amostra BSIN**

As plantas aquáticas coletadas foram lavadas com água da própria lagoa, transportadas para o laboratório, lavadas com água corrente e posteriormente

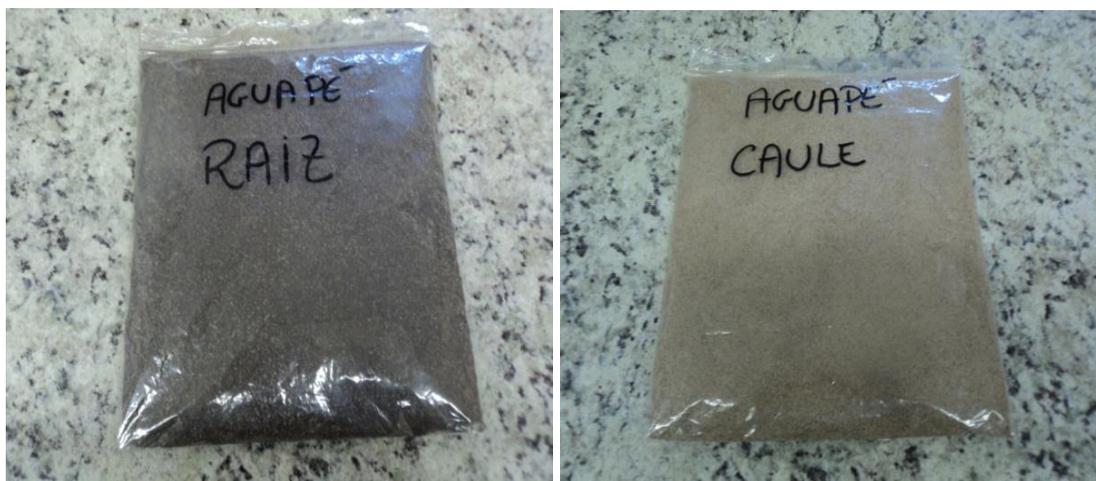
com água destilada. As amostras foram separadas em raiz, caule e folha, colocadas sobre um “estrado” e expostas ao sol para secagem, Figura 2.



**Figura 2.** Estrado para secagem das plantas quando expostas ao sol.

Após secagem ao sol, as amostras foram levadas a uma estufa MEDICATE, modelo MD 1.6 e secas a 60,0 °C por um período de 48 horas. As partes das plantas secas foram trituradas em moinho tipo facas TECNAL, modelo TE 648. Para obtenção de uma granulometria homogênea, as amostras foram peneiradas em peneiras de aço GRANUTEST obtendo-se uma granulometria média de 200 µm.

As amostras foram estocadas em sacos plásticos tipo “zip” para posterior caracterização e estudos de adsorção, Figura 3.



**Figura 3.** Amostras trituradas: raiz e caule secos e moídos da amostra BSIN.

### **3.3. Modificações químicas das amostras**

As modificações químicas das amostras foram realizadas de acordo com os métodos empregados por Awad e Souza [46,47].

#### **3.3.1. Preparação da amostra BSMH**

Adicionou-se 25,0 g da biomassa seca e moída em um béquer de 1000 mL contendo 500,0 mL de  $\text{HNO}_3$  0,25 mol  $\text{L}^{-1}$ . Após 24 horas de contato a temperatura constante, 50,0 °C, a suspensão foi filtrada e lavada com água ultrapura até pH neutro. Após este procedimento, o material foi seco em estufa a 60,0 °C por um período de 48 horas e peneirado para garantir a granulometria média de 200  $\mu\text{m}$ . As amostras foram estocadas em sacos plásticos tipo “zip” para posterior caracterização e estudos de adsorção. Este procedimento foi repetido para cada parte da biomassa seca e moída.

#### **3.3.2. Preparação da amostra BSMOH**

Adicionou-se 10,0 g da biomassa seca e moída em um erlenmeyer de 1000 mL contendo 300 mL de  $\text{NaOH}$  0,05 mol  $\text{L}^{-1}$ . Após 16 horas, sob agitação constante e a temperatura constante de 25,0 °C, a suspensão foi filtrada e lavada com água ultrapura até pH neutro. Após este procedimento, o material foi seco em estufa a 60,0 °C por um período de 24 horas e peneirado para garantir a granulometria média de 200  $\mu\text{m}$ . As amostras foram estocadas em sacos

plásticos tipo “zip” para posterior caracterização e estudos de adsorção. Este procedimento foi repetido para cada parte da biomassa seca.

### **3.4. Caracterização dos adsorventes**

#### **3.4.1. Análise elementar**

As análises dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio contidos nas amostras BSIN, BSMH e BSMOH foram realizadas usando um analisador elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio Perkin Elmer, modelo 2400, UNICAMP, SP.

#### **3.4.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho**

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho (IV) foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum65 com transformada de Fourier, resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , na faixa espectral de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas na forma de pastilhas, confeccionadas diluindo-se a amostra de interesse em KBr, de grau espectroscópico, na proporção de 1:100.

### **3.5. Determinação do pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ )**

Para determinar a melhor faixa de pH, foi calculado o  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  que consiste no pH no qual há um equilíbrio de cargas na superfície do adsorvente com a solução, tal que  $\Delta\text{pH} = 0,0$  ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ ) [48].

Em seis béqueres de 250,0 mL contendo 100 mg da biomassa seca e moída foram adicionados 25 mL de soluções de KCl  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  de pH 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0 e 12,0, respectivamente. As misturas permaneceram sob agitação constante por um período de 24 horas à temperatura de  $25,0 \pm 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após este tempo de contato, as soluções foram filtradas e determinados os valores do pH final. Os valores de pH do sistema foram obtidos usando um pHmetro PHTEK modelo PHS-3E acoplado a um eletrodo de vidro combinado, previamente calibrado com padrões certificados ( pH 4,0, 7,0 e 9,0). Os ajustes de pH das soluções foram realizados com a adição de HCl ou NaOH  $0,1\text{ mol L}^{-1}$ .

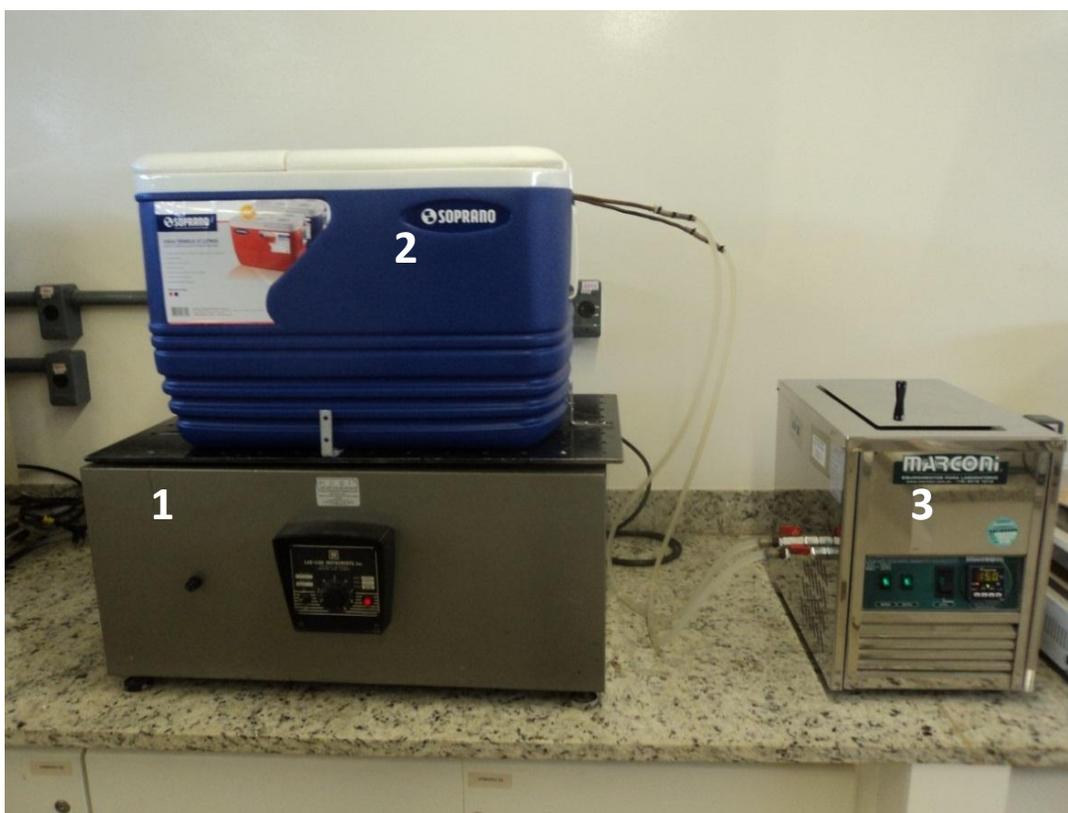
Este procedimento foi utilizado para as determinações dos  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  das amostras BSIN, BSMH e BSMOH.

### **3.6. Estudos Cinéticos**

As soluções usadas para os estudos cinéticos de adsorção dos íons de cobre, cromo e chumbo foram preparadas nas concentrações de interesse a partir de uma solução padrão de 1000 ppm. As análises foram realizadas em triplicata a três temperaturas (15,0, 25,0 e 35,0  $\pm$  1,0 °C) que foram mantidas constantes usando um banho termostático MARCONI, modelo MA 184, a pH 6,0.

As isotermas obtidas a partir dos estudos cinéticos foram adequadas aos modelos cinéticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e modelo intrapartícula [49,50]. De forma semelhante, foram obtidas as curvas de adsorção nas mesmas temperaturas, mas variando-se as concentrações dos íons metálicos de cobre, cromo e chumbo entre 5 e 200 mg L<sup>-1</sup>, no tempo de equilíbrio definido a partir dos estudos cinéticos.

A Figura 4 mostra o sistema utilizado para o desenvolvimento dos experimentos cinéticos de adsorção.



**Figura 4.** Sistema para realização dos experimentos em batelada: 1 - mesa agitadora com controle de rotação, 2 – reservatório, 3 - banho termostático para circulação de água e controle de temperatura.

### 3.6.1. Adsorção de íons de cobre

Em um frasco de 250 mL, 50,0 mg das diferentes partes da biomassa seca (raiz, caule e folha) da BSIN, BSMH e BSMOH foram colocadas em contato com 25,0 mL das soluções dos íons metálicos sob agitação constante a pH 6,0, nos seguintes tempos de contato: 1, 2, 4, 10, 20, 30, 45, e 60 minutos. Após estes períodos, as misturas foram filtradas e os filtrados obtidos foram analisados para determinação da concentração final do íon metálico usando um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer modelo AAnalyst.

### 3.6.2. Adsorção de íons de cromo e chumbo

Em um frasco de 250 mL, 50,0 mg da folha seca e moída da BSMOH foi colocada em contato com 25,0 mL das soluções dos íons metálicos sob agitação constante a pH 6,0, nos seguintes tempos de contato: 1, 2, 4, 10, 20, 30, 45, e 60

minutos. Após estes períodos, as misturas foram filtradas e os filtrados obtidos foram analisados para determinação das concentrações finais dos íons metálicos através de um espectrômetro de absorção atômica da marca Perkin Elmer modelo AAnalyst.

### 3.6.3. Estudos de dessorção

A determinação da capacidade de recuperação dos íons metálicos foi realizada em duas etapas. Em uma primeira etapa, adsorção, 50 mg da folha da BSMOH foram adicionadas a 25,0 mL de uma solução de 200 mg L<sup>-1</sup> de cada íon metálico a pH 6,0, temperatura de 25,0 °C, agitação constante e nos respectivos tempos de equilíbrio para cada íon metálico em estudo. Após o tempo de equilíbrio, os adsorventes foram filtrados e secos a 60,0 °C. Em uma segunda etapa, dessorção, 50 mg da folha da BSMOH, produto da primeira etapa, foram adicionadas a 25,0 mL de solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl em pH 2,0. A mistura foi deixada sob constante agitação a 25,0 °C e no tempo de equilíbrio. Após o tempo de equilíbrio, as amostras foram filtradas e a concentração dos íons metálicos remanescentes foram medidas por espectrometria de absorção atômica. Os valores de percentagem de dessorção foram obtidos pela equação 10.

$$(\%) \text{ dessorção} = C_{\text{des}}/C_{\text{ads}} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

Onde,  $C_{\text{des}}$  e  $C_{\text{ads}}$  são as concentrações das soluções dos íons dessorvidos e adsorvidos em mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Análise elementar

Os percentuais obtidos através da análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio são sumarizados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio para as partes da planta seca e moída *in natura* e tratada com ácido nítrico.

	BSIN			BSMH		
	Raiz	Caule	Folha	Raiz	Caule	Folha
% C	40,7	39,5	41,6	42,9	41,5	43,9
% H	5,39	5,65	5,65	5,79	5,67	5,54
% N	1,01	0,68	1,03	0,91	0,72	1,19

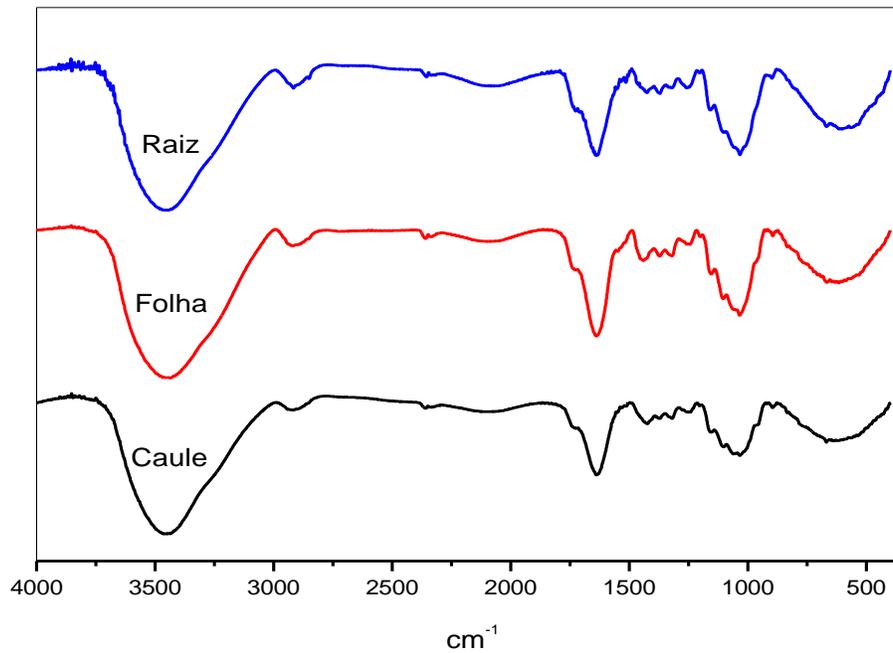
Observa-se pouca variação nos percentuais destes elementos para a amostra BSMH em relação à amostra BSIN. Os teores de hidrogênio e nitrogênio podem estar relacionados à protonação de sítios oxigenados da BSIN e a adsorção de íons nitrato pela mesma, respectivamente. A variação nos percentuais de carbono pode ser devida à perda de massa sofrida pela BSIN, haja vista, que o tratamento ácido solubiliza alguns compostos presentes na BSIN, fato este evidenciado pela intensa coloração amarela dos filtrados (extratos).

O aumento no teor de nitrogênio em uma matriz adsorvente é de fundamental interesse durante o processo de adsorção, pois os átomos de nitrogênio possuem um par de elétrons livre em sua configuração eletrônica, uma base de Lewis, que podem ser compartilhados com os elétrons dos orbitais *d* vazios dos átomos dos metais de transição.

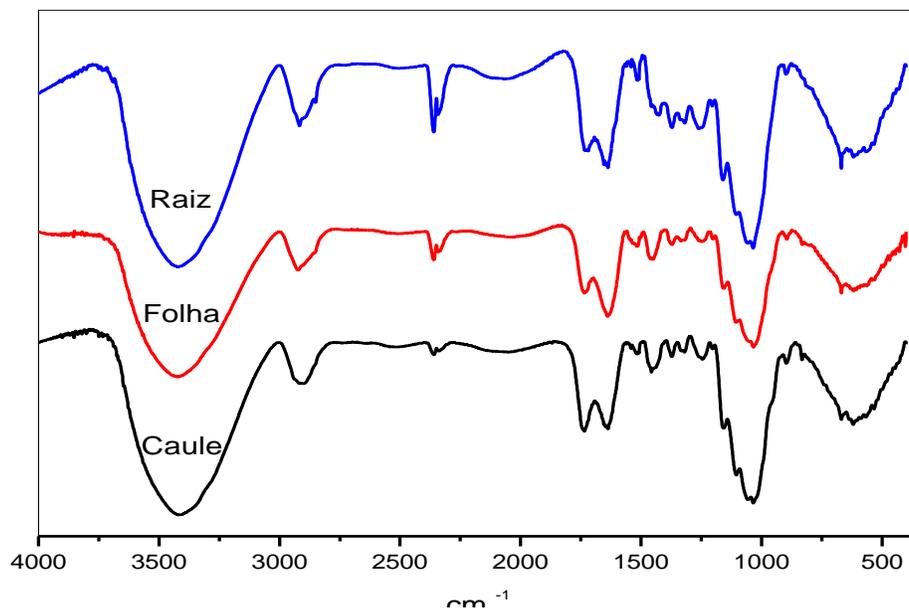
#### 4.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

As Figuras 5, 6, 7 e 8 ilustram os espectros vibracionais na região do infravermelho das diferentes partes da amostra da *Eicchornia azurea* seca e moída *in natura*, tratada com ácido nítrico e tratada com hidróxido de sódio.

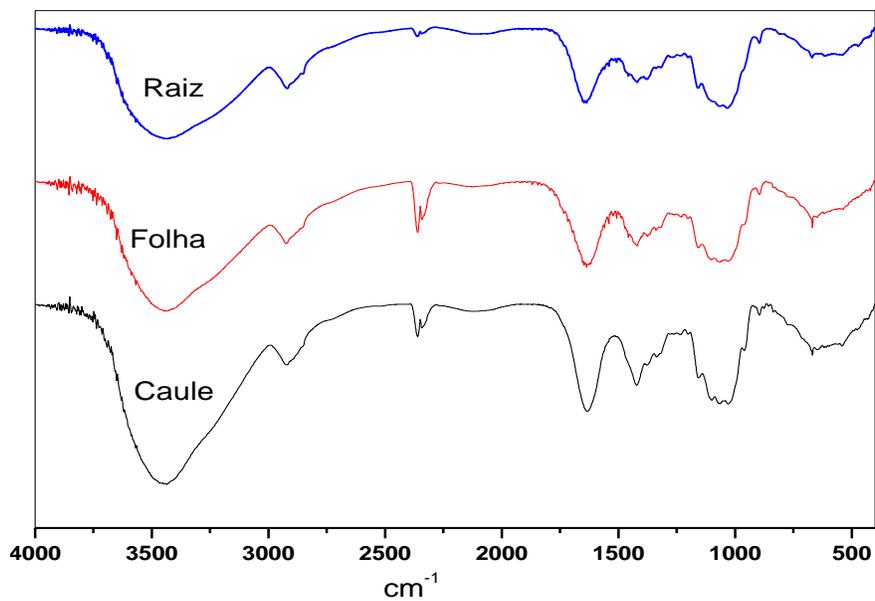
Na Tabela 3 estão sumarizados os valores dos números de onda em  $\text{cm}^{-1}$  dos principais grupos funcionais presentes na biomassa seca e moída da planta.



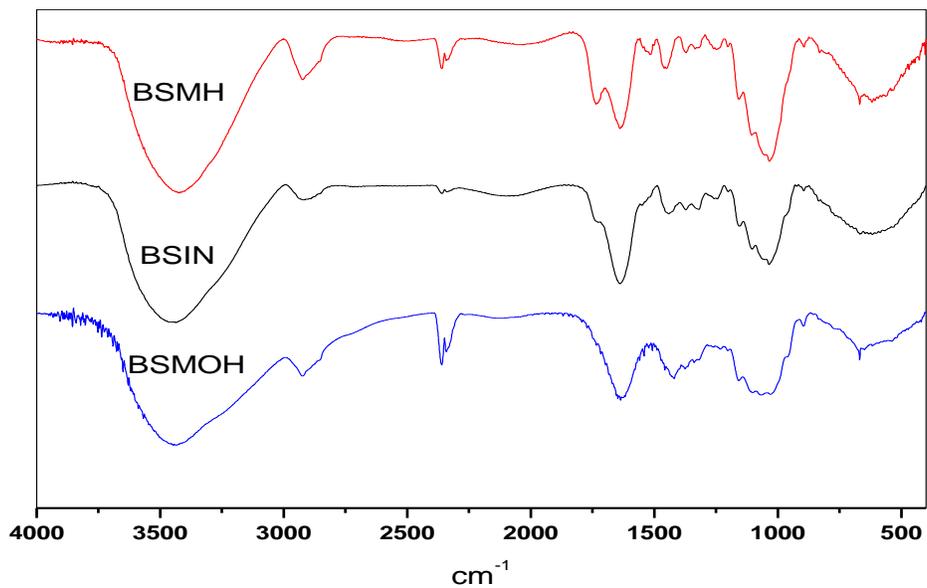
**Figura 5.** Espectros vibracionais na região do infravermelho das diferentes partes da BSIN diluídas em pastilhas de KBr.



**Figura 6.** Espectros vibracionais na região do infravermelho das diferentes partes da BSMH, diluídas em pastilhas de KBr.



**Figura 7.** Espectros vibracionais na região do infravermelho das diferentes partes da BSMOH, diluídas em pastilhas de KBr.



**Figura 8.** Espectros vibracionais na região do infravermelho da folha da BSMH, BSIN e BSMOH, diluídas em pastilhas de KBr.

**Tabela 3.** Bandas vibracionais na região do infravermelho dos adsorventes BSIN, BSMH e BSMOH.

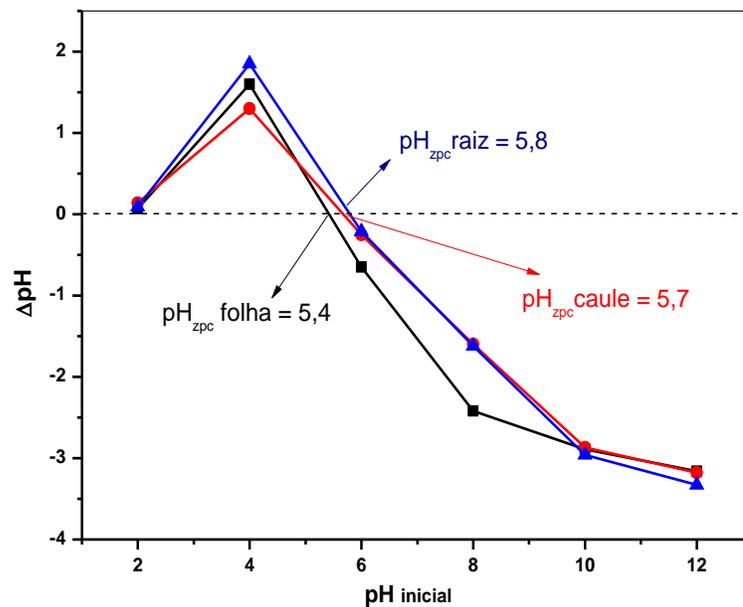
<b>Grupo Funcional</b>	<b>BSIN, cm<sup>-1</sup></b>	<b>BSMH, cm<sup>-1</sup></b>	<b>BSMOH, cm<sup>-1</sup></b>
$\nu_{\text{O-H}}$	3457	3422	3449
$\nu_{\text{C-H}}$	2918	2917	2926
$\nu_{\text{C=O}}$	1720	1718	1643
$\nu_{\text{C-OH}}$	1641	1637	1423
$\nu_{\text{C-O}}$	1259	1260	1104

Os materiais tratados não apresentaram diferença significativa em seus espectros vibracionais quando comparado aos materiais *in natura*. Era esperado uma banda referente à  $\nu(\text{HC=O})$  em  $1740\text{ cm}^{-1}$ , região também atribuída à  $\nu(\text{C=O})$  de cetonas e ácidos carboxílicos, os quais podem ser formados durante o processo de oxidação dos materiais de partida [51]. Outra atribuição esperada para os materiais tratados com ácido nítrico, seria em  $2720\text{ cm}^{-1}$  representada por  $\nu(\text{OC-H})$  para aldeídos terminais das fitas celulósicas.

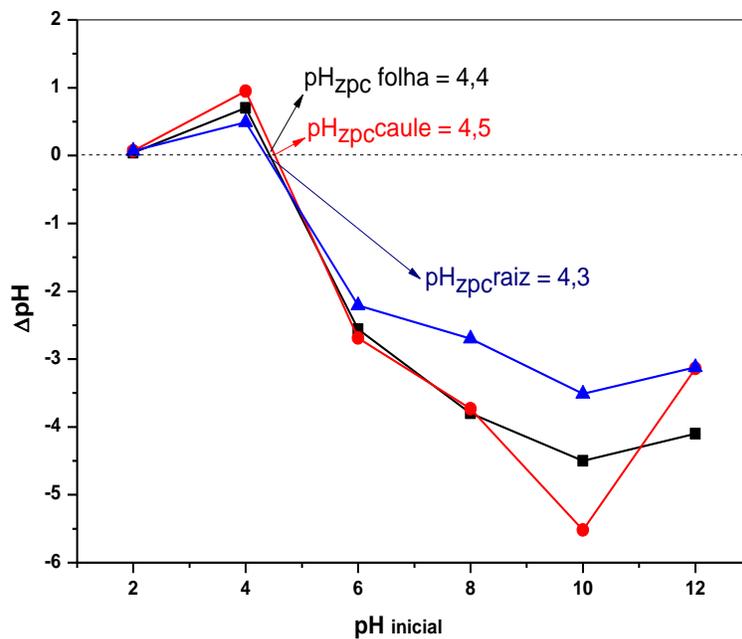
A espectroscopia vibracional apresenta certas limitações, como a sobreposição de bandas e deslocamento destas quando observadas num determinado estado físico. As interações no estado sólido podem deslocar bandas para números de onda maiores, devido ao aumento relativo médio das massas e diminuição dos graus de liberdade, o que leva a uma possível diminuição na intensidade da banda ou sua supressão [51]. Em função do exposto e de que as amostras analisadas são basicamente materiais lignocelulósicos, não observamos diferenças significativas entre os espectros vibracionais na região do infravermelho da amostra BSIN, BSMH e BSMOH.

### 4.3. Determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ )

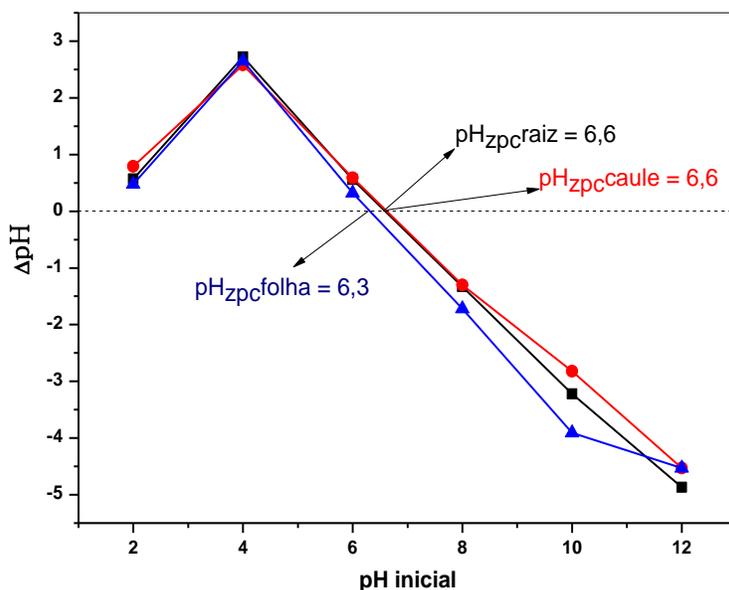
Estimar a distribuição de carga na superfície dos biomateriais tem sido importante, visto que em superfícies carregadas positivamente facilitam a adsorção de espécies aniônicas, enquanto o oposto, catiônicas. As Figuras 9, 10 e 11 ilustram os gráficos da variação do pH em função do pH inicial. Para valores de pH inferiores ao do  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ , a superfície dos biomateriais estarão carregadas positivamente, enquanto para valores superiores, negativamente, portanto em se tratando de adsorção de íons metálicos, carregados positivamente, nossos estudos foram desenvolvidos a pH 6,0.



**Figura 9.** Gráficos da variação do pH *versus*  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  para as partes da BSIN.



**Figura 10.** Gráficos da variação do pH *versus* pH<sub>inicial</sub> para as partes da BSMH.



**Figura 11.** Gráficos da variação do pH *versus* pH<sub>inicial</sub> para as partes da BSMOH.

Os resultados obtidos a partir das análises das alterações nos pH's das soluções após contato por 24 horas estão sumarizados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Dados de  $pH_{zpc}$  para as partes das amostras: BSIN, BSMH e BSMOH.

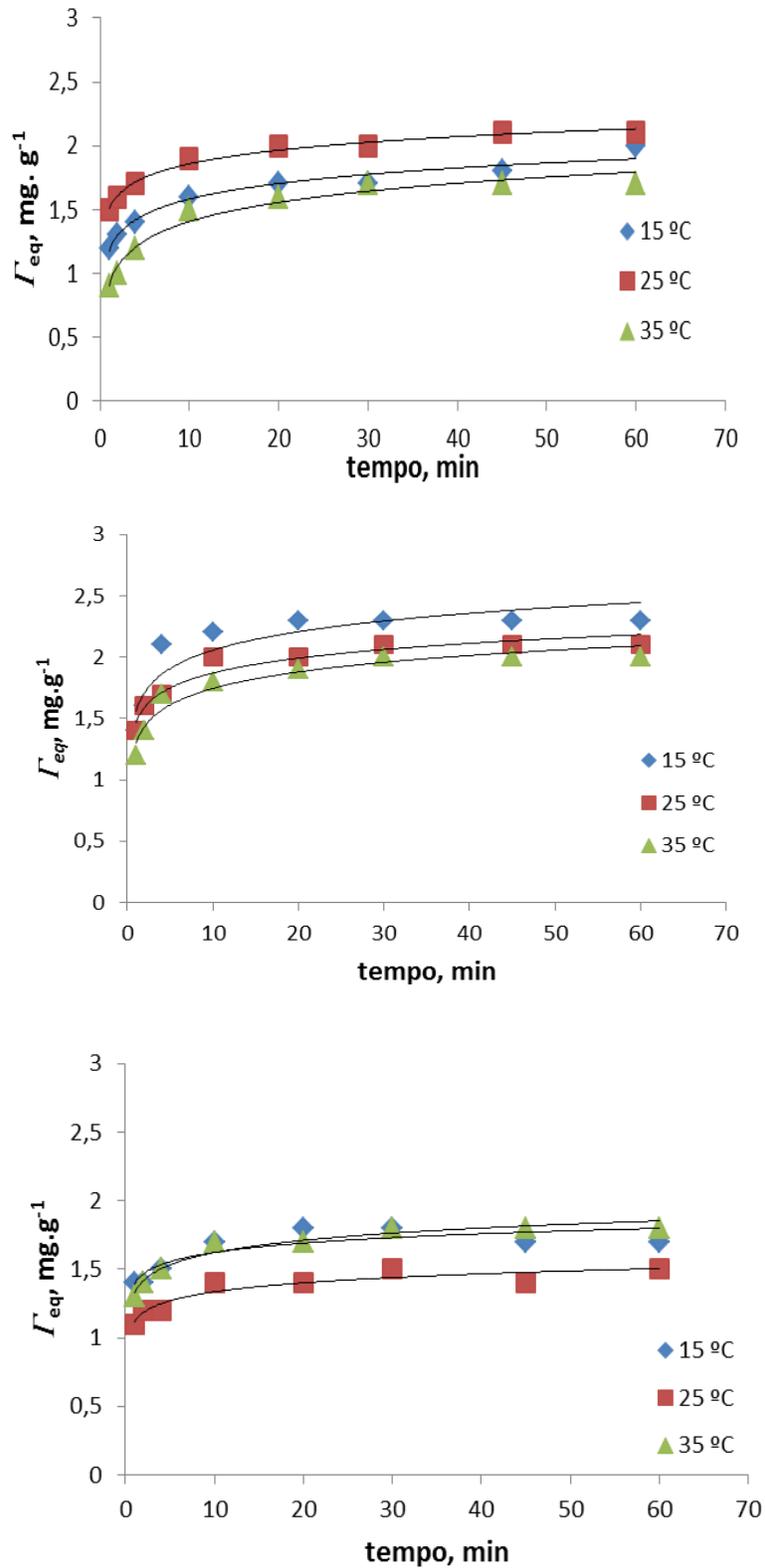
	$pH_{zpc}$		
	raiz	caule	Folha
BSIN	5,8	5,7	5,4
BSMH	4,3	4,5	4,4
BSMOH	6,6	6,6	6,3

A diminuição no valor do  $pH_{zpc}$  dos biomateriais modificados com ácido nítrico e o aumento após o tratamento com hidróxido de sódio, indicam a ocorrência de alterações sofridas na superfície destes adsorventes. Essa afirmativa pode ser corroborada com as variações nos percentuais de hidrogênio obtidas na análise elementar.

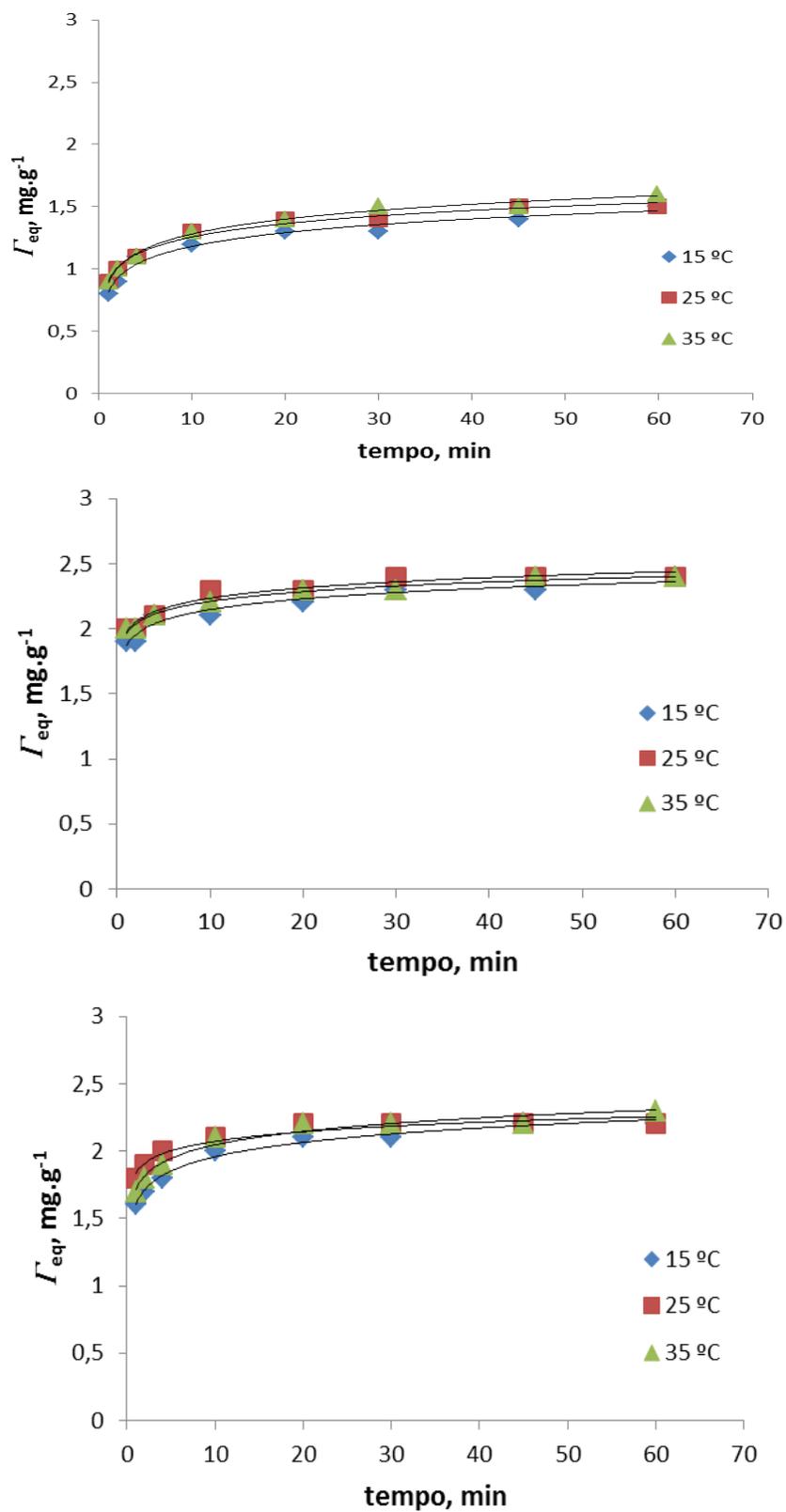
Os valores de  $pH_{zpc}$  obtidos foram de 5,8; 5,7 e 5,4 para raiz, caule e folha para a amostra BSIN, enquanto que para as amostras BSMH foram 4,3; 4,5 e 4,4 para a raiz, caule e folha, respectivamente. Para as amostras BSMOH encontramos os valores de  $pH_{zpc}$  iguais a 6,6 para a raiz e caule; 6,3 para a folha. Vieira e colaboradores [48], assim como Aziz e colaboradores [52] aplicaram a mesma metodologia para determinar o  $pH_{zpc}$  do mesocarpo de coco babaçu *in natura* e caroços de azeitona modificados com ácido sulfúrico.

#### **4.4. Cinéticas de adsorção para os íons de cobre, 5 mg L<sup>-1</sup>**

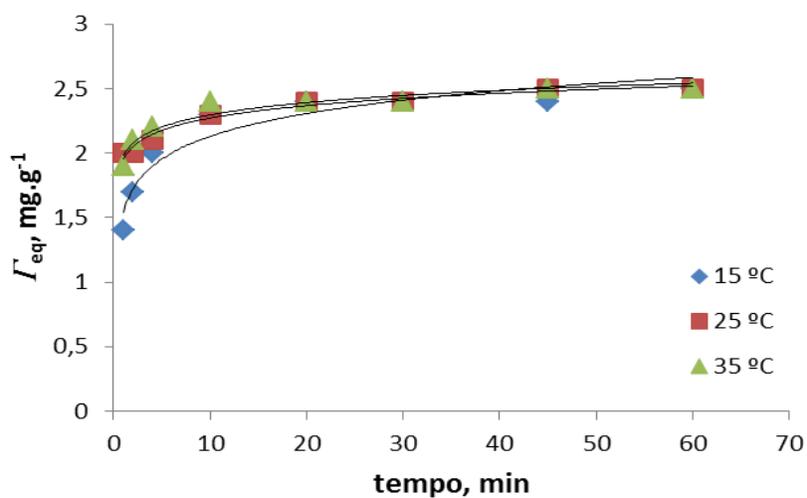
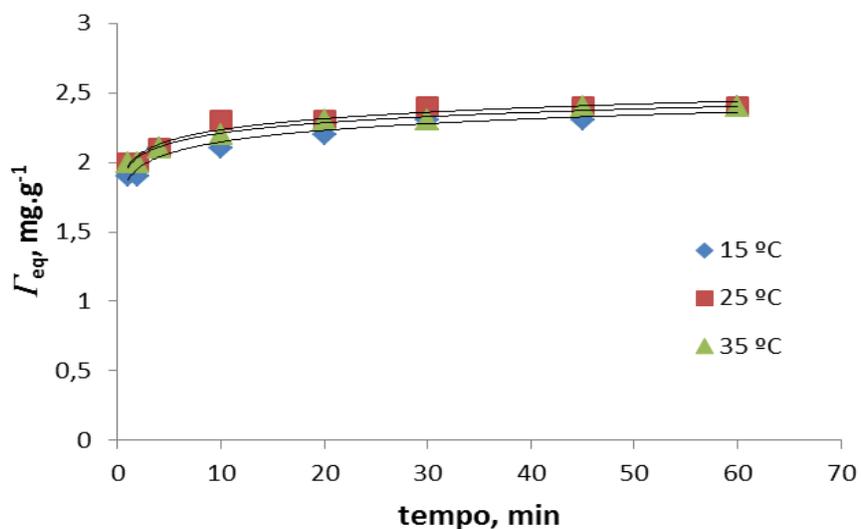
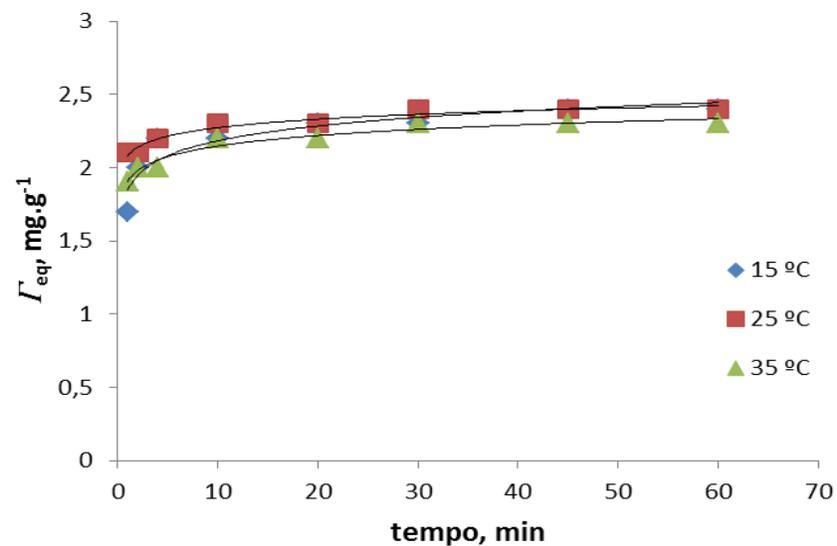
As Figuras 12, 13 e 14 ilustram os perfis das curvas cinéticas para adsorção dos íons de cobre.



**Figura 12.** Cinéticas de adsorção para os íons de cobre, 5 mg L<sup>-1</sup>, pH 6,0 para raiz, caule e folha da amostra BSIN.



**Figura 13.** Cinéticas de adsorção para os íons de cobre,  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 6,0 para raiz, caule e folha da amostra BSMH.



**Figura 14.** Cinéticas de adsorção para os íons de cobre, 5 mg L<sup>-1</sup>, pH 6,0 para raiz, caule e folha da amostra BSMOH.

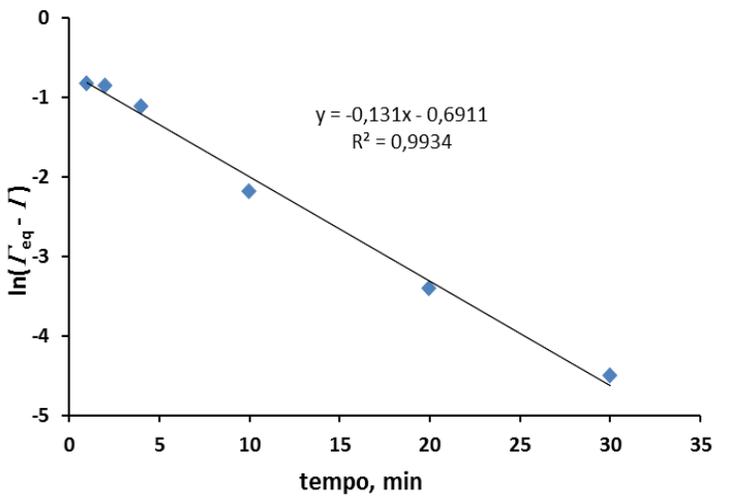
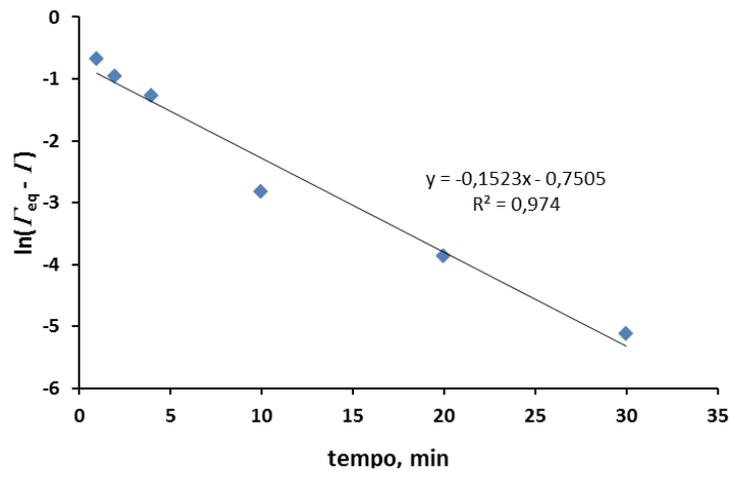
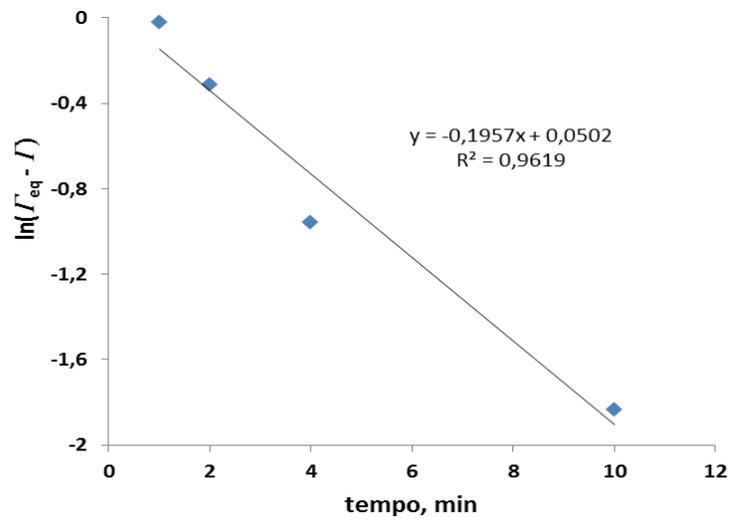
Com relação ao perfil das curvas cinéticas ilustradas nas Figuras 12, 13 e 14 verifica-se que o tempo de equilíbrio para adsorções nas três temperaturas estudadas varia entre 10 e 20 minutos. O aumento da temperatura não parece ser fator determinante para que o sistema atinja o equilíbrio.

Podemos observar que a folha da amostra BSMOH remove todo o cobre presente na alíquota de 25,0 mL nas temperaturas de 15,0, 25,0 e  $35,0 \pm 1,0$  °C ao final de uma hora de contato. Isto corresponde a 2,5 mg de cobre por grama da folha seca e moída.

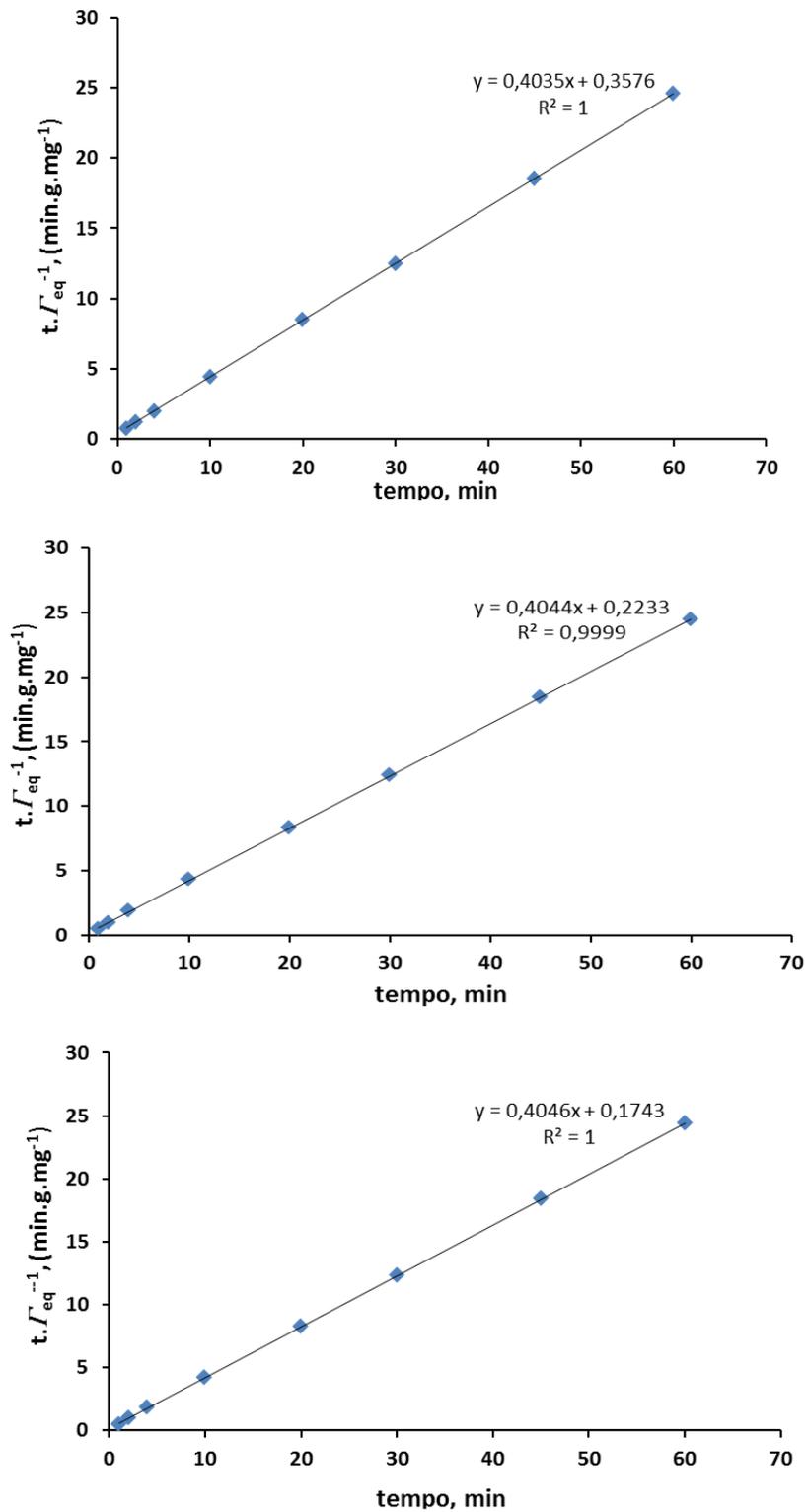
A partir destes resultados, optamos em dar continuidade aos estudos de adsorção apenas com a folha da BSMOH.

#### **4.4.1. Modelo cinético de pseudo-primeira e segunda ordem**

As Figuras 15 e 16 ilustram as regressões lineares dos dados experimentais para os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem respectivamente. Avaliando-se os valores das quantidades adsorvidas experimentais (no equilíbrio) e teóricas (previstas pelos modelos), observa-se um melhor ajuste para o modelo de segunda ordem (equação de Ho) como mais adequado. Os parâmetros cinéticos calculados encontram-se sumarizados na Tabela 5.;



**Figura 15.** Modelo cinético de primeira ordem para a adsorção de cobre, 5,0 mg L<sup>-1</sup>, a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperatura 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C.



**Figura 16.** Modelo cinético de segunda ordem para a adsorção de cobre, 5,0 mg L<sup>-1</sup>, a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH na temperatura 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C.

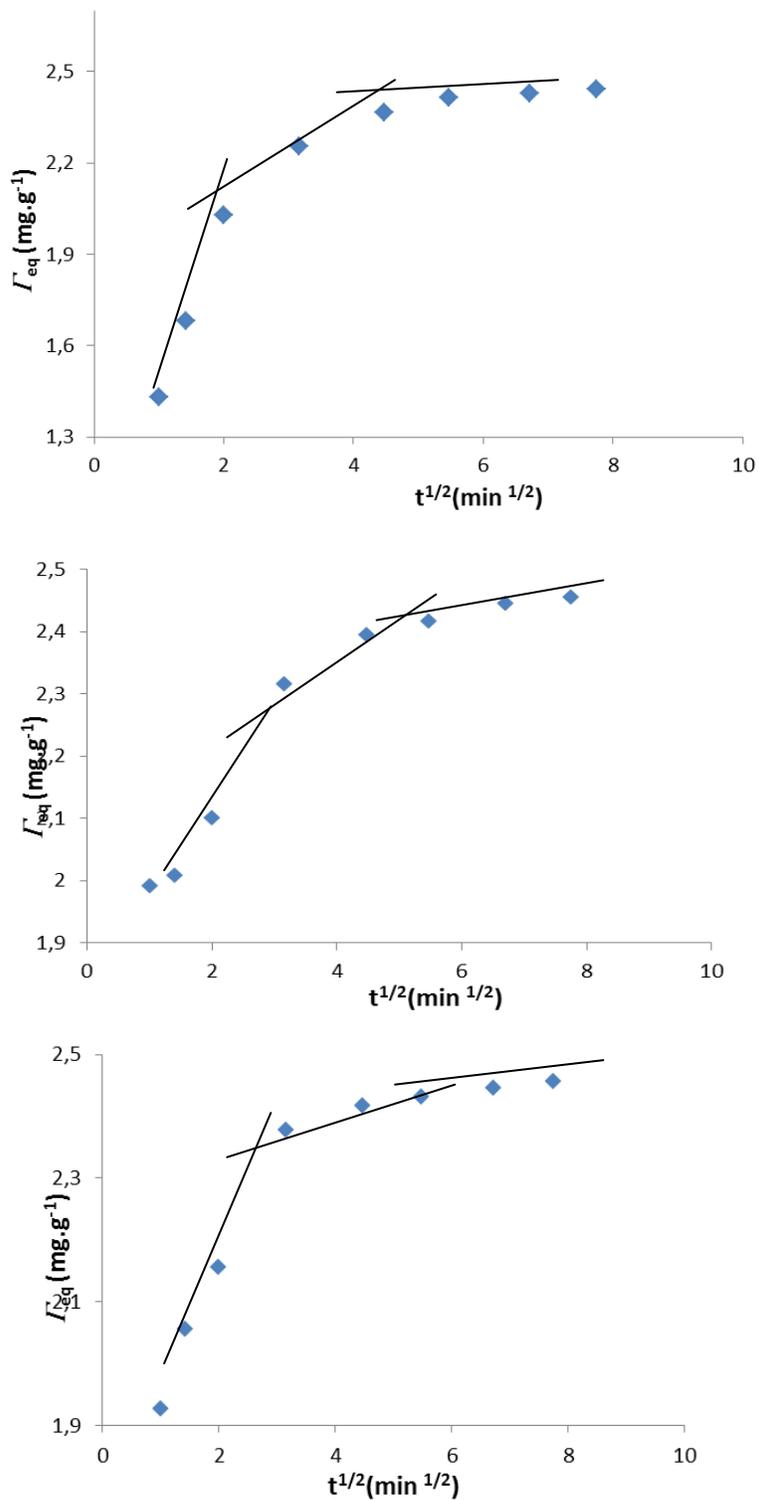
Quando comparamos os coeficientes lineares dos modelos propostos, observamos que o modelo de segunda ordem apresenta melhor ajuste. Desta forma, podemos sugerir que a cinética de reação é dependente tanto da concentração dos íons de cobre quanto da quantidade de sítios ativos presentes na superfície da folha modificada com hidróxido de sódio. Os valores experimentais obtidos para os parâmetros cinéticos de primeira ordem e segunda ordem da adsorção dos íons de cobre,  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , pela folha da BSMOH estão sumarizados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Parâmetros cinéticos de primeira ordem e segunda ordem da adsorção dos íons de cobre,  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , pela folha da BSMOH.

<b>Primeira ordem</b>				
<b>T, °C</b>	<b><math>\Gamma_E, (\text{mg g}^{-1})</math></b>	<b><math>\Gamma_T, (\text{mg g}^{-1})</math></b>	<b><math>K_1 \cdot 10^{-2}, (\text{min}^{-1})</math></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>15,0</b>	2,4	2,5	20,0	0,962
<b>25,0</b>	2,5	2,5	13,0	0,993
<b>35,0</b>	2,5	2,5	15,0	0,974
<b>Segunda ordem</b>				
<b>15,0</b>	2,5	2,5	40,0	1,000
<b>25,0</b>	2,5	2,5	40,0	1,000
<b>35,0</b>	2,5	2,5	40,0	1,000

#### **4.4.2. Modelo cinético de difusão intrapartícula**

As etapas previstas pelo modelo de difusão intrapartícula para o processo de adsorção dos íons de cobre pela folha da amostra BSMOH nas temperaturas de 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C estão ilustradas na Figura 17. Para todas as temperaturas envolvidas no processo de biossorção há a presença de três segmentos lineares, indicando a presença de três etapas do mecanismo cinético de difusão intrapartícula nos sistemas adsortivos: A primeira etapa da biossorção do íon metálico é ilustrada nas figuras (primeiros pontos de todos os gráficos) e correspondem à fase no qual a interação entre os bioadsorventes e o adsorvato é superficial externa (migração do adsorvato do seio da solução aos sítios de ligação presentes na superfície dos bioadsorventes). Após esta etapa têm-se a difusão do adsorvato dentro dos poros dos bioadsorventes (segunda etapa) e finalmente a interação do adsorvato com os sítios ativos presentes nos poros dos bioadsorventes (terceira etapa).



**Figura 17.** Modelo cinético de difusão intrapartícula para a adsorção de cobre, 5 mg L<sup>-1</sup>, a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperatura 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C.

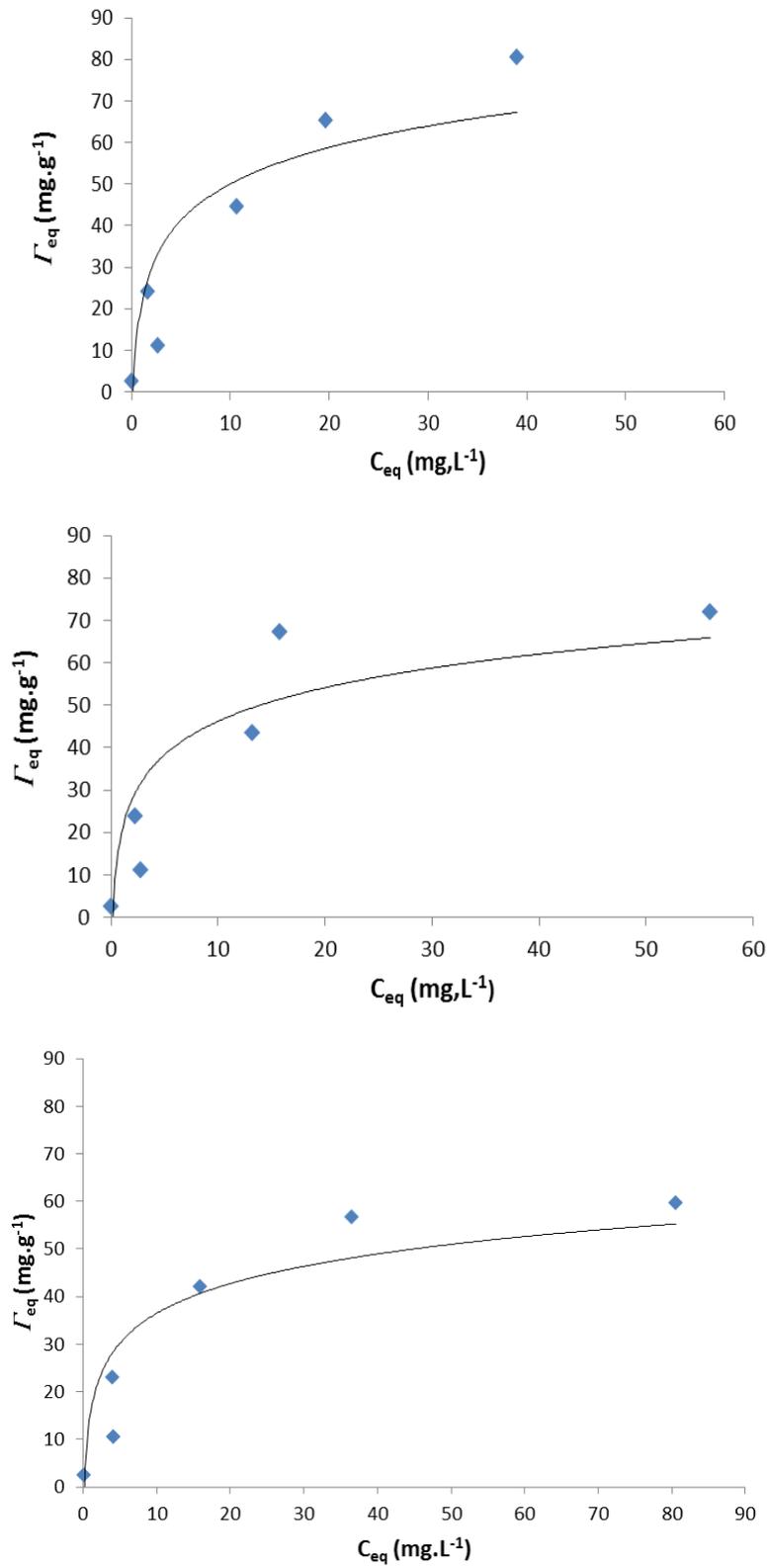
**Tabela 6.** Valores das constantes cinéticas de difusão intrapartícula para a adsorção de cobre,  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperaturas  $15,0$ ,  $25,0$  e  $35,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

<b>Difusão Intrapartícula</b>			
<b>T (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b>Etapas</b>	<b><math>k_d</math>, (<math>\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}</math>)</b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>15,0</b>	1 <sup>a</sup>	0,598	1,000
	2 <sup>a</sup>	0,071	0,978
	3 <sup>a</sup>	0,012	0,988
<b>25,0</b>	1 <sup>a</sup>	0,119	0,919
	2 <sup>a</sup>	0,044	0,944
	3 <sup>a</sup>	0,017	0,963
<b>35,0</b>	1 <sup>a</sup>	0,226	0,972
	2 <sup>a</sup>	0,023	0,970
	3 <sup>a</sup>	0,011	1,000

Na Tabela 6 estão sumarizados os valores determinados para o modelo de difusão intrapartícula. A diminuição dos valores das constantes, (1<sup>a</sup> etapa > 2<sup>a</sup> etapa > 3<sup>a</sup> etapa), durante o processo de adsorção, se justifica em função da ocorrência do equilíbrio do sistema devido à saturação da superfície do adsorvente.

#### **4.4.3. Isotermas de adsorção dos íons de cobre**

As isotermas em diferentes temperaturas ( $15,0$ ,  $25,0$  e  $35,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) foram todas realizadas no tempo de equilíbrio definido pelo estudo cinético. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 18.



**Figura 18.** Isothermas de adsorção para os íons de cobre nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C, a pH 6,0 pela folha da BSMOH.

Nestes tipo de experimentos esperaríamos um aumento na biossorção do íon metálico em função do aumento da temperatura, pois ocorre aumento na mobilidade das moléculas presentes na solução, ou seja, aumento na energia cinética provocada pela elevação de temperatura [53]. Doğan, Abak e Alkan [54] em seus estudos afirmaram que o aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorbato em relação à superfície, isto devido à diminuição da viscosidade da solução. Outro fato relacionado ao aumento de temperatura é a dilatação dos poros que facilita a migração das moléculas do adsorbato nestes. Porém, em nossos estudos, assim como Barros [56] e Antunes [57], não observamos influência significativa do aumento da temperatura, Tabela 7.

A Tabela 7 estão sumarizadas as quantidades máximas de íons cobre adsorvidas no equilíbrio nas respectivas temperaturas,.

**Tabela 7.** Quantidades máximas dos íons de cobre adsorvidos sobre a superfície da folha da BSMOH.

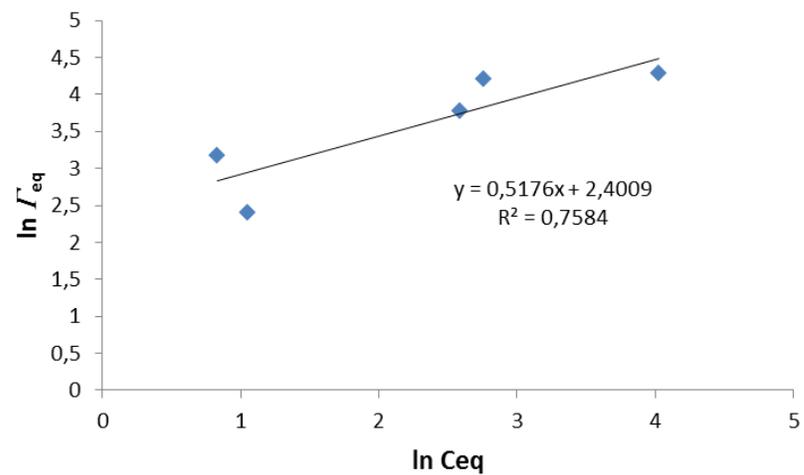
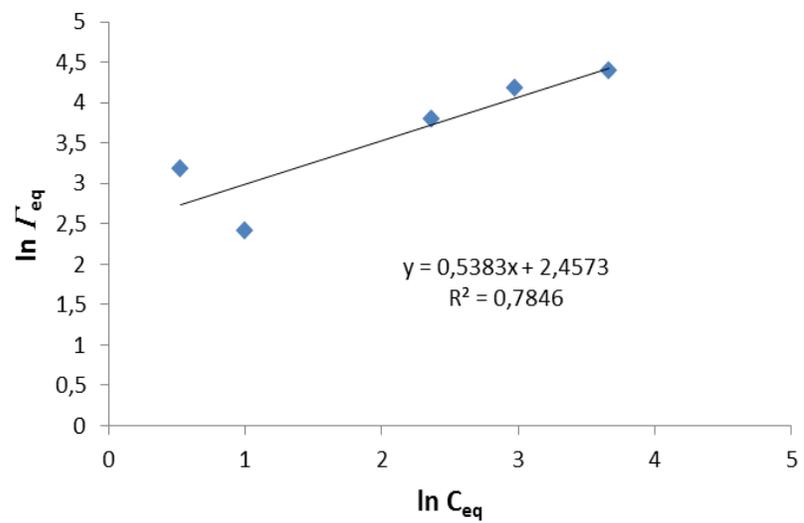
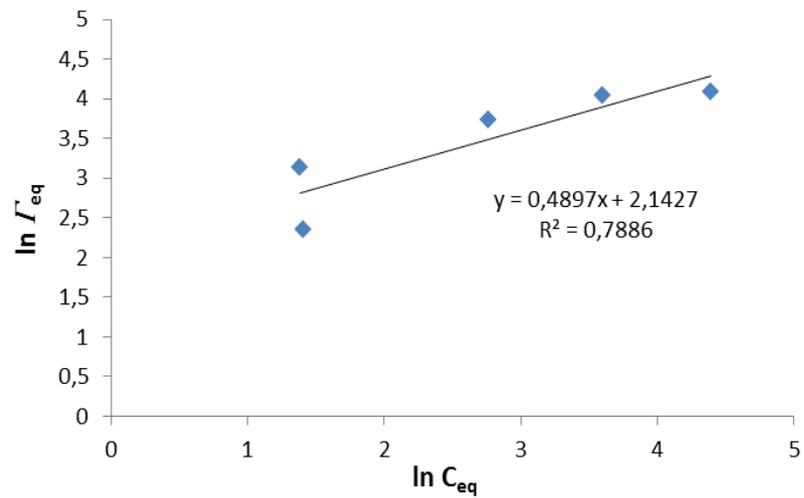
T, (°C)	Folha da BSMOH, (mg.g <sup>-1</sup> )
15,0	59,69
25,0	80,49
35,0	72,01

A partir das isotermas de adsorção, foram feitos ajustes referentes aos modelos teóricos de Langmuir e Freundlich, os quais fazem previsões a respeito da natureza da interação entre o adsorbato e o adsorvente.

#### **4.4.4. Modelos de adsorção para o cobre**

##### **4.4.4.1. Modelo de Freundlich**

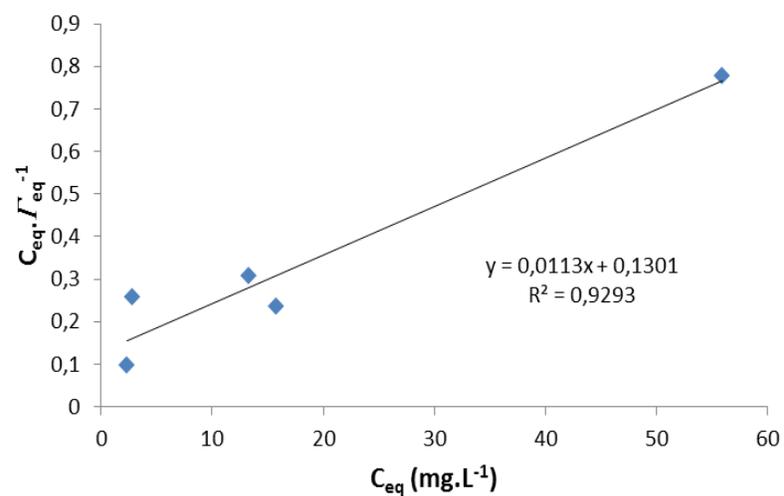
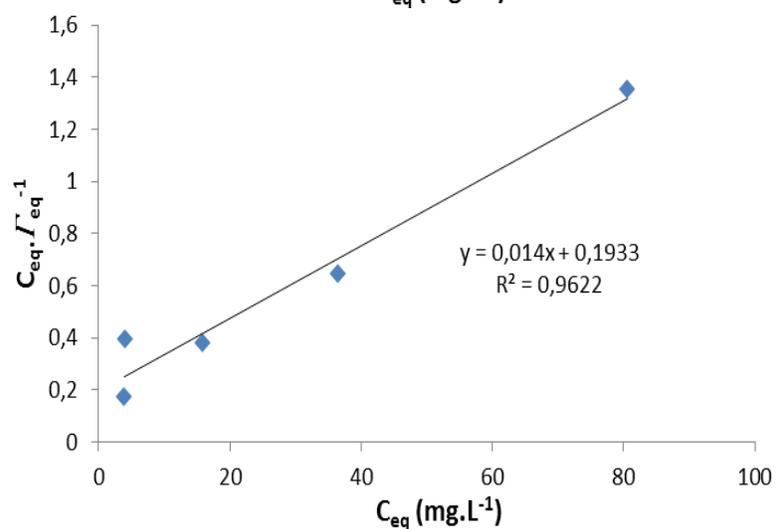
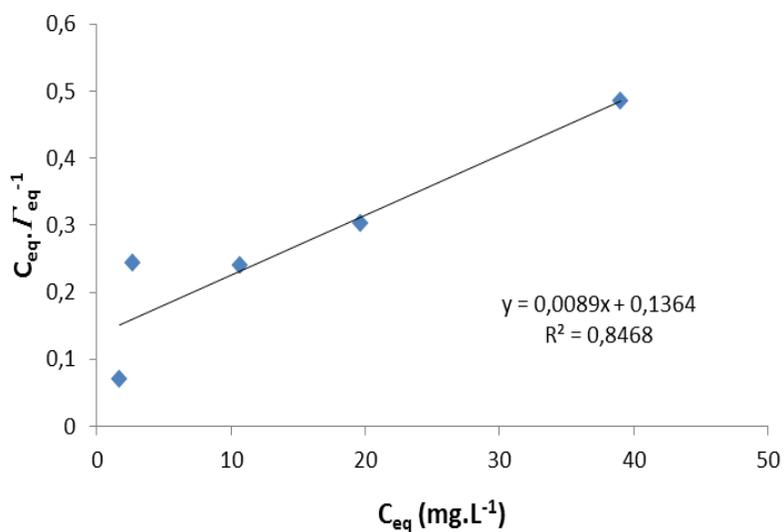
O ajuste linear em relação ao modelo de Freundlich se encontra ilustrado na Figura 19. Nota-se um ajuste semelhante para as temperaturas de 15,0, 25,0 e 35,0 °C, devido aos valores próximos dos coeficientes de correlação. Para este caso, os resultados evidenciam uma adsorção cujas interações entre os íons de cobre e a superfície da folha da BSMOH são de natureza heterogênea.



**Figura 19.** Regressão linear para o modelo de Freundlich em relação à adsorção dos íons de cobre pela folha da BSMOH na temperatura de 15,0, 25,0 e 35,0 °C a pH 6,0.

#### 4.4.4.2. Modelo de Langmuir

Para o intervalo de temperatura estudado, os resultados da biossorção de cobre pela folha da BSMOH parecem ter o melhor ajuste ao modelo de Langmuir, Figura 20. A teoria fundamentada por Langmuir baseia-se na ocorrência de adsorção de sorvatos em sítios uniformes, ou seja, a superfície dos adsorventes é homogênea contendo um número finito de sítios de ligação, limitando a cobertura superficial a uma monocamada, e que a afinidade iônica independe da quantidade de material adsorvido, também considera a não interação entre moléculas adsorvidas em sítios próximos, caracterizando as interações entre o adsorvato-adsorvente como de natureza química [55]. Como o mecanismo proposto por Langmuir prevê que a energia de adsorção é constante caracterizando a homogeneidade das superfícies dos adsorventes por não haver transmigração do sorbato sobre estas [56]. Muitos trabalhos realizados com biomassas *in natura*, tratada ou modificada têm surgido como agentes removedores de poluentes orgânicos e inorgânicos e os autores que obtêm seus resultados adequados ao modelo de Langmuir assumem que seus bioadsorventes são praticamente homogêneos. Exemplos deste fato são as investigações desenvolvidas por Hameed, Mahmoud e Ahmad [57,58] que trabalham com resíduos de coco e banana *in natura* para remoção de corantes, estes autores supõem a distribuição homogênea dos sítios ativos nas superfícies destes materiais; Özer, Dursun e Özer [59] pressupõem que as cascas de amendoim tratadas com ácido sulfúrico possuem sítios quase homogêneos; Demir e colaboradores [60] sugerem que as fibras da *Luffa cylindrica* apresentam energia de superfície homogênea.



**Figura 20.** Regressão linear para o modelo de Langmuir em relação à adsorção dos íons de cobre pela folha da BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 °C a pH 6,0.

#### 4.4.4.3. Comparação entre os modelos de isotermas de adsorção

Os parâmetros obtidos a partir das regressões lineares, Figuras 22 e 23, dos modelos de Langmuir e Freundlich estão sumarizados na Tabela 8.

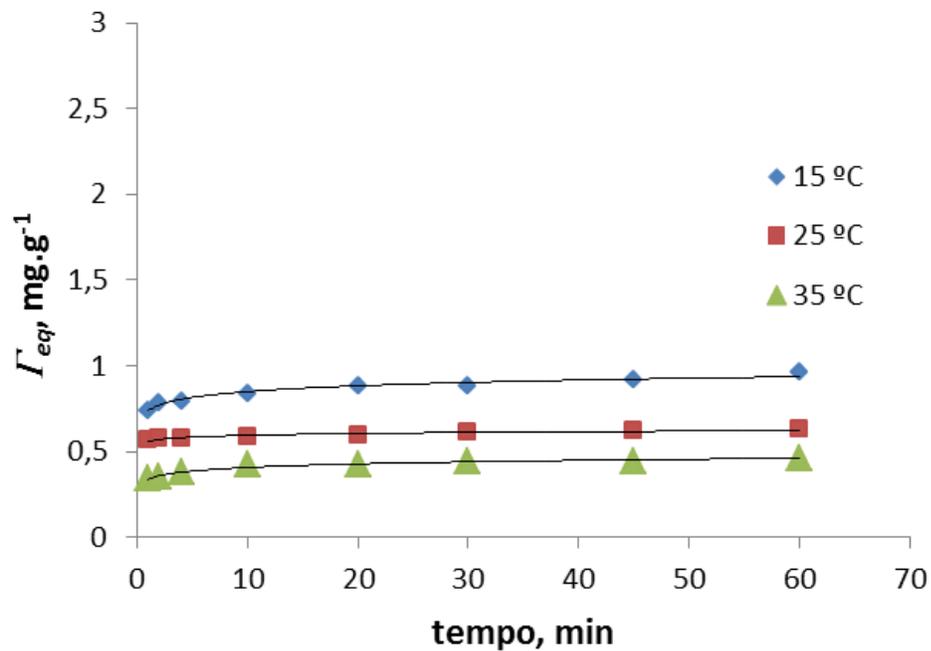
**Tabela 8.** Valores de  $R^2$  obtidos a partir das regressões lineares para os modelos de Langmuir e Freundlich em relação à adsorção dos íons de cobre pela folha da BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0  $\pm$  1,0  $^{\circ}$ C a pH 6,0.

	<u>T, <math>^{\circ}</math>C</u>	<u>R<sup>2</sup></u>
Langmuir	15,0	<b>0,96</b>
	25,0	<b>0,85</b>
	35,0	<b>0,93</b>
Freundlich	15,0	0,79
	25,0	0,78
	35,0	0,76

Os dados sugerem que para nossos estudos o modelo que melhor se ajusta é o modelo de Langmuir, o qual considera a ocorrência de formação de apenas uma camada (monocamada) no processo de adsorção. Portanto, a quantidade referente a esta monocamada é a quantidade máxima de adsorção.

#### 4.5. Curvas das cinéticas de adsorção para os íons de cromo

Os ensaios cinéticos da adsorção dos íons de cromo pela folha da BSMOH, nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0  $\pm$  1,0  $^{\circ}$ C são apresentados na Figura 21.

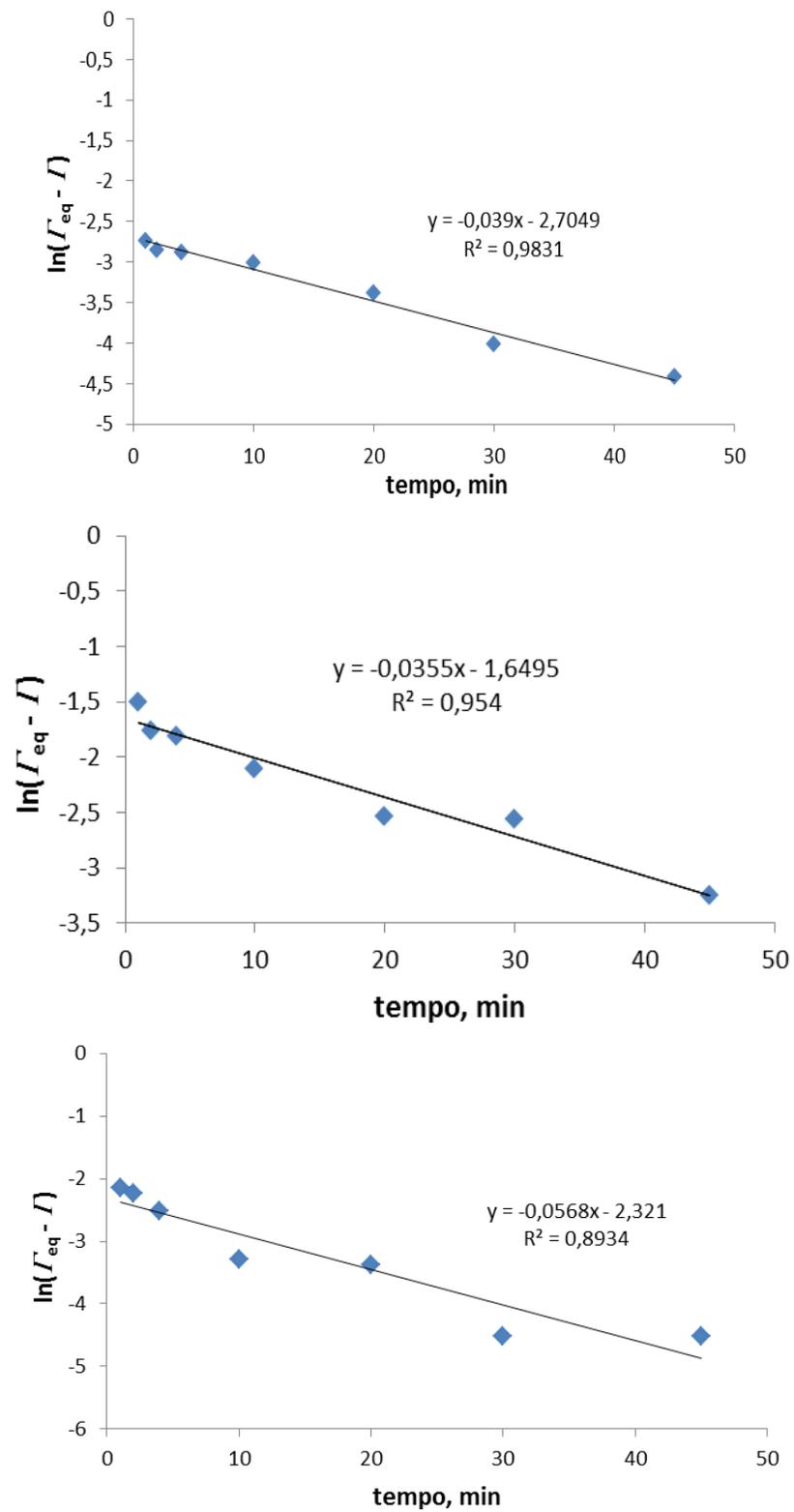


**Figura 21.** Curva das cinéticas de adsorção para os íons de cromo a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH.

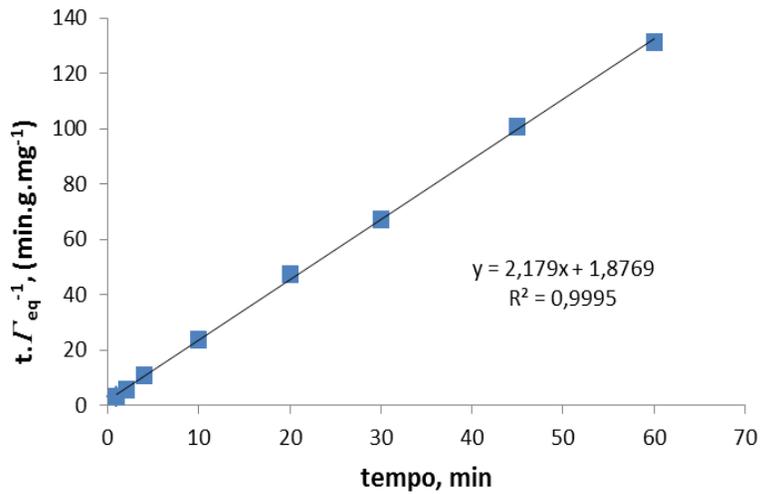
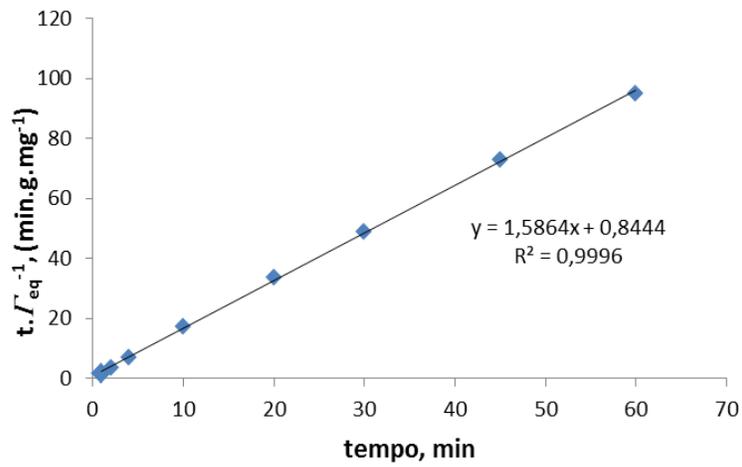
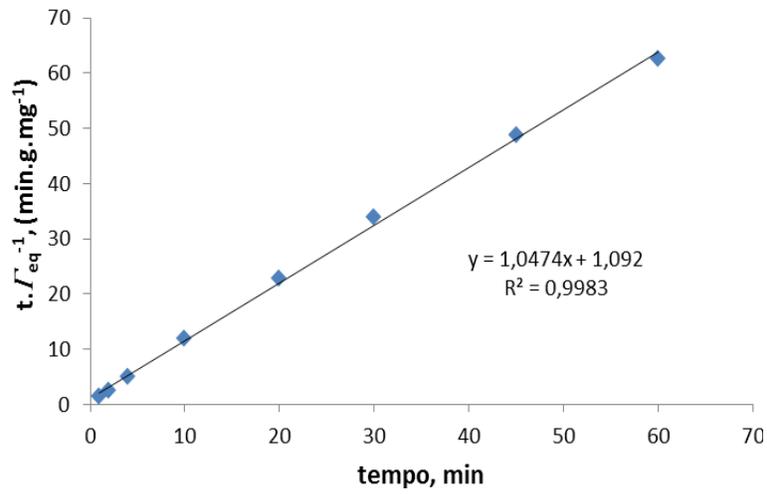
Nas condições estudadas, observamos que a folha da amostra BSMOH remove minimamente os íons de cromo, que o tempo de equilíbrio para adsorções nas três temperaturas estudadas varia entre 10 e 20 minutos e que o aumento da temperatura, assim como no caso dos estudos anteriores, não parecem ser fator determinante para que o sistema atinja o equilíbrio.

#### 4.5.1. Modelo cinético de pseudo-primeira e segunda-ordem

As Figuras 22 e 23 ilustram gráficos das regressões lineares dos dados experimentais para os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem respectivamente. Os parâmetros cinéticos calculados encontram-se sumarizados na Tabela 9.



**Figura 22.** Modelo cinético de primeira ordem para a adsorção de cromo, 5,0 mg L<sup>-1</sup>, a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C.



**Figura 23.** Modelo cinético de segunda ordem para a adsorção de cromo, 5,0 mg L<sup>-1</sup>, a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C.

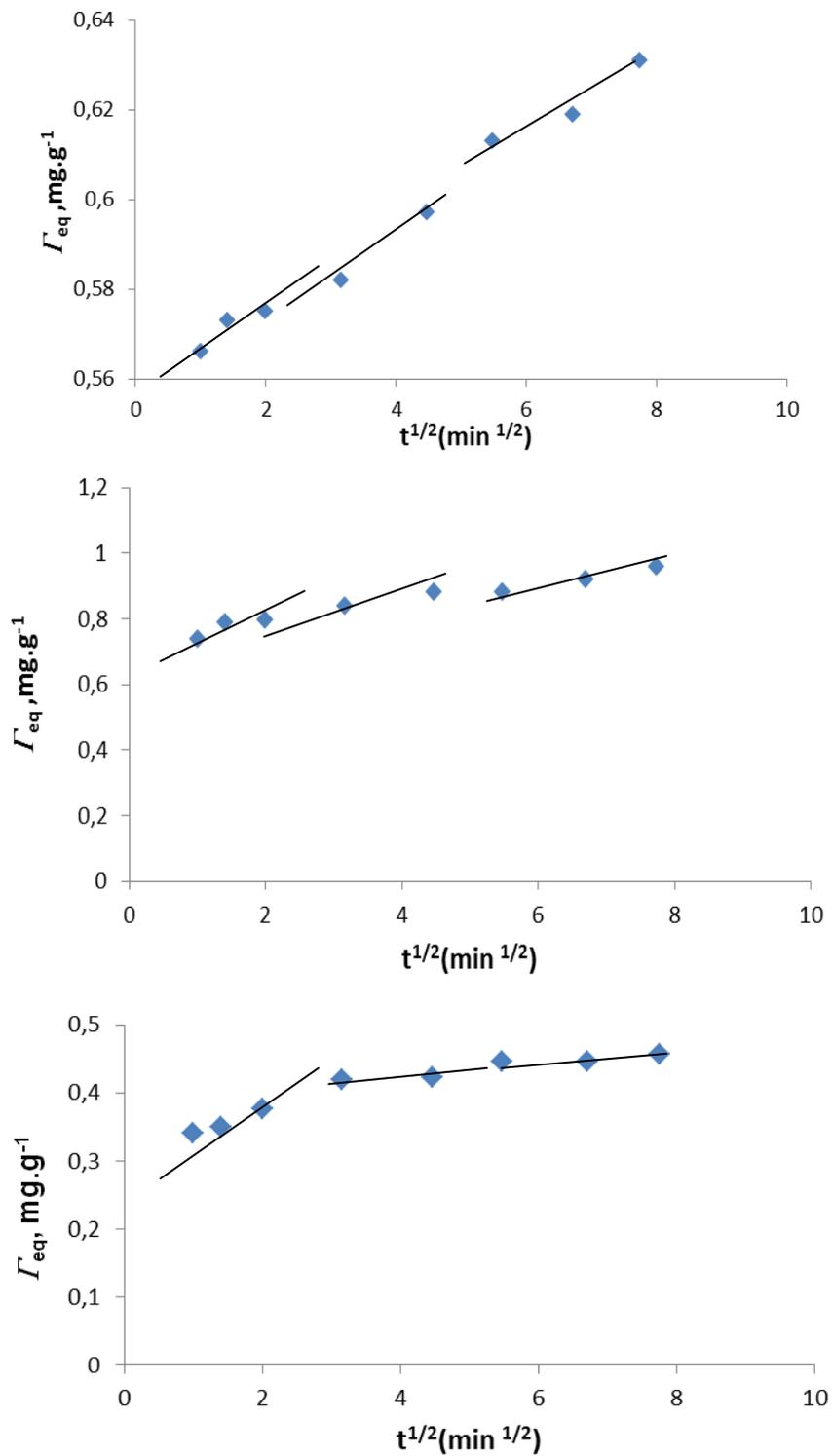
**Tabela 9.** Parâmetros cinéticos de primeira ordem e segunda ordem da adsorção dos íons de cromo pela folha da BSMOH.

<b>Primeira ordem</b>				
<b>T, °C</b>	<b><math>\Gamma_E</math>, (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Gamma_T</math>, (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>K_1 \cdot 10^{-2}</math>, (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>15,0</b>	0,96	2,50	3,50	0,954
<b>25,0</b>	0,63	2,50	3,90	0,983
<b>35,0</b>	0,46	2,50	5,60	0,893
<b>Segunda ordem</b>				
<b>15,0</b>	0,96	2,50	105,00	1,000
<b>25,0</b>	0,63	2,50	159,00	1,000
<b>35,0</b>	0,46	2,50	218,00	1,000

Quando comparamos os coeficientes lineares dos dois modelos propostos, observamos que o modelo de segunda ordem apresenta ajuste pouco melhor que primeira ordem. Desta forma, podemos sugerir que a cinética de reação, como nos estudos anteriores, é dependente tanto da concentração dos íons de cromo quanto da quantidade de sítios ativos presentes na superfície da folha modificada com hidróxido de sódio.

#### **4.5.2. Modelo cinético de difusão intrapartícula**

As etapas previstas pelo modelo de difusão intrapartícula para o processo de adsorção dos íons de cromo pela folha da amostra BSMOH nas temperaturas de 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C estão ilustradas na Figura 24 e os valores das constantes cinéticas de difusão intrapartícula estão sumarizados na Tabela 10.



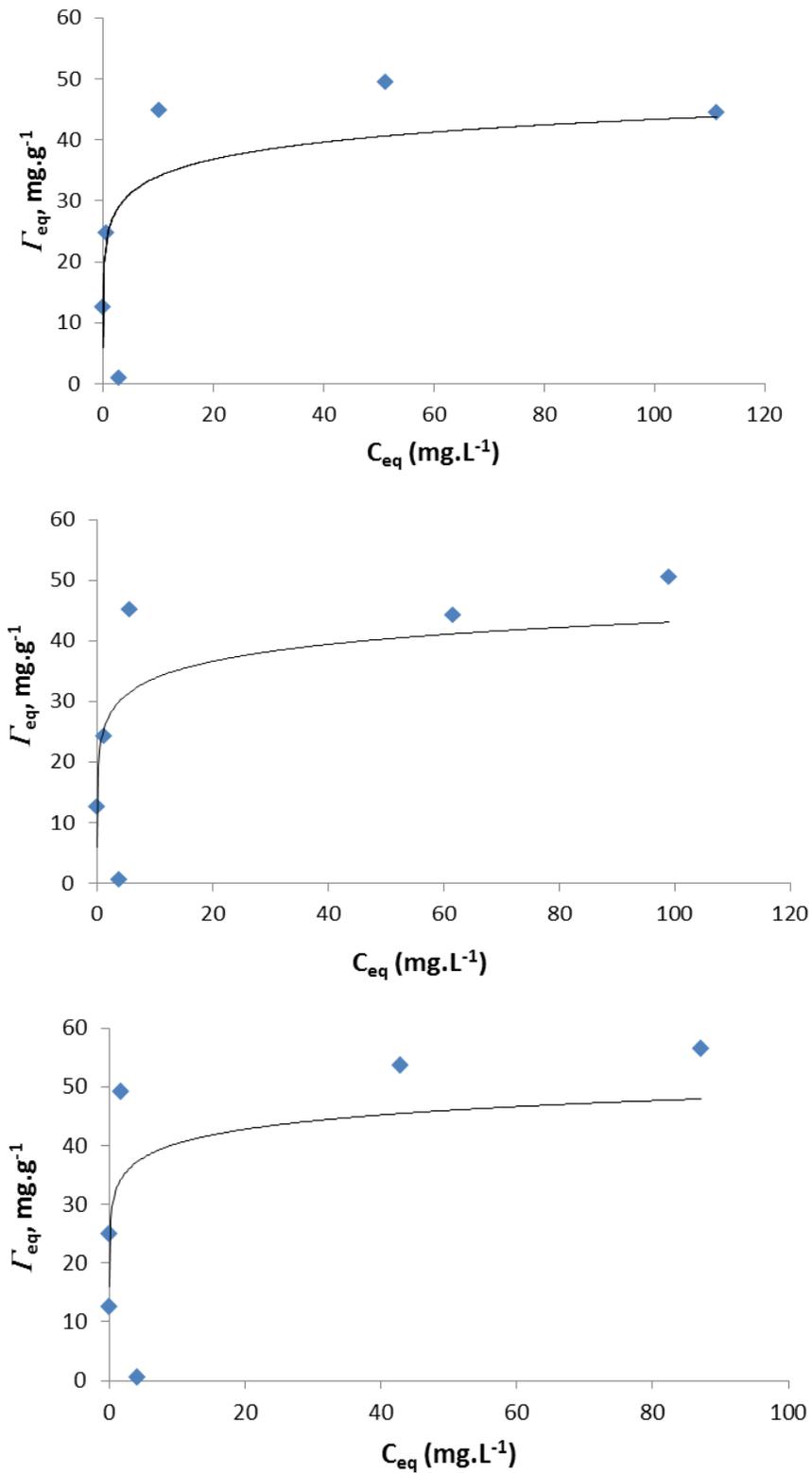
**Figura 24.** Modelo cinético de difusão intrapartícula para a adsorção de cromo,  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 6,0, para a folha da amostra BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e  $35,0 \pm 1,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$

**Tabela 10.** Valores das constantes cinéticas de difusão intrapartículas para a adsorção de cromo, 5,0 mg.L<sup>-1</sup>, a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C.

<b>Difusão Intrapartícula</b>			
<b>T (°C)</b>	<b>Etapas</b>	<b><math>k_d</math>, (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>15,0</b>	1 <sup>a</sup>	0,056	0,772
	2 <sup>a</sup>	0,020	0,842
	3 <sup>a</sup>	0,033	0,996
<b>25,0</b>	1 <sup>a</sup>	0,008	0,841
	2 <sup>a</sup>	0,013	0,991
	3 <sup>a</sup>	0,007	0,943
<b>35,0</b>	1 <sup>a</sup>	0,037	0,974
	2 <sup>a</sup>	0,010	0,775
	3 <sup>a</sup>	0,004	0,706

#### **4.5.3. Isotermas de adsorção dos íons de cromo**

As isotermas para o íon de cromo em diferentes temperaturas (15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C) foram todas realizadas no tempo de equilíbrio, entre 20 e 30 minutos, definido pelo estudo cinético. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 25.



**Figura 25.** Isothermas de adsorção para os íons de cromo nas temperaturas 15,0, 25,0, e 35,0 ± 1,0 °C, a pH 6,0 pela folha da BSMOH.

A partir da análise das isotermas, foram determinadas as quantidades máximas de íons cromo adsorvidas no equilíbrio nas respectivas temperaturas, Tabela 11.

**Tabela 11.** Quantidades máximas dos íons de cromo adsorvidos sobre a superfície da folha da BSMOH.

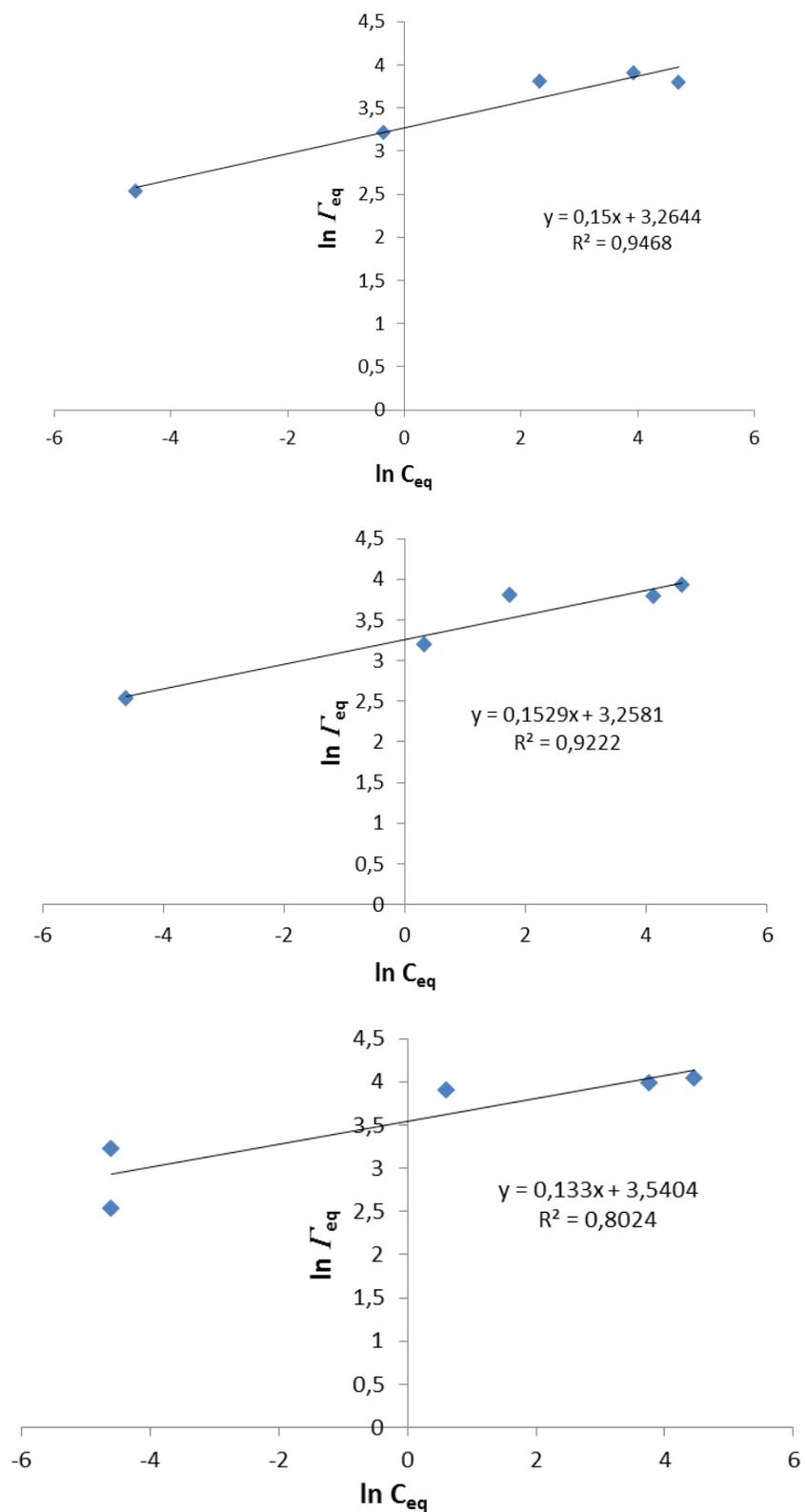
<b>T, (°C)</b>	<b>Folha da BSMOH, (mg g<sup>-1</sup>)</b>
15,0	44,38
25,0	50,49
35,0	56,41

Observa-se um aumento na capacidade de remoção dos íons de cromo pela folha da BSMOH a pH 6,0 nas temperaturas de 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C. A partir das isotermas de adsorção, foram feitos ajustes referentes aos modelos Langmuir e Freundlich, os quais fazem previsões a respeito da natureza da interação entre o adsorvato e o adsorvente.

#### **4.5.4. Modelos de adsorção para o cromo**

##### **4.5.4.1 Modelo de Freundlich**

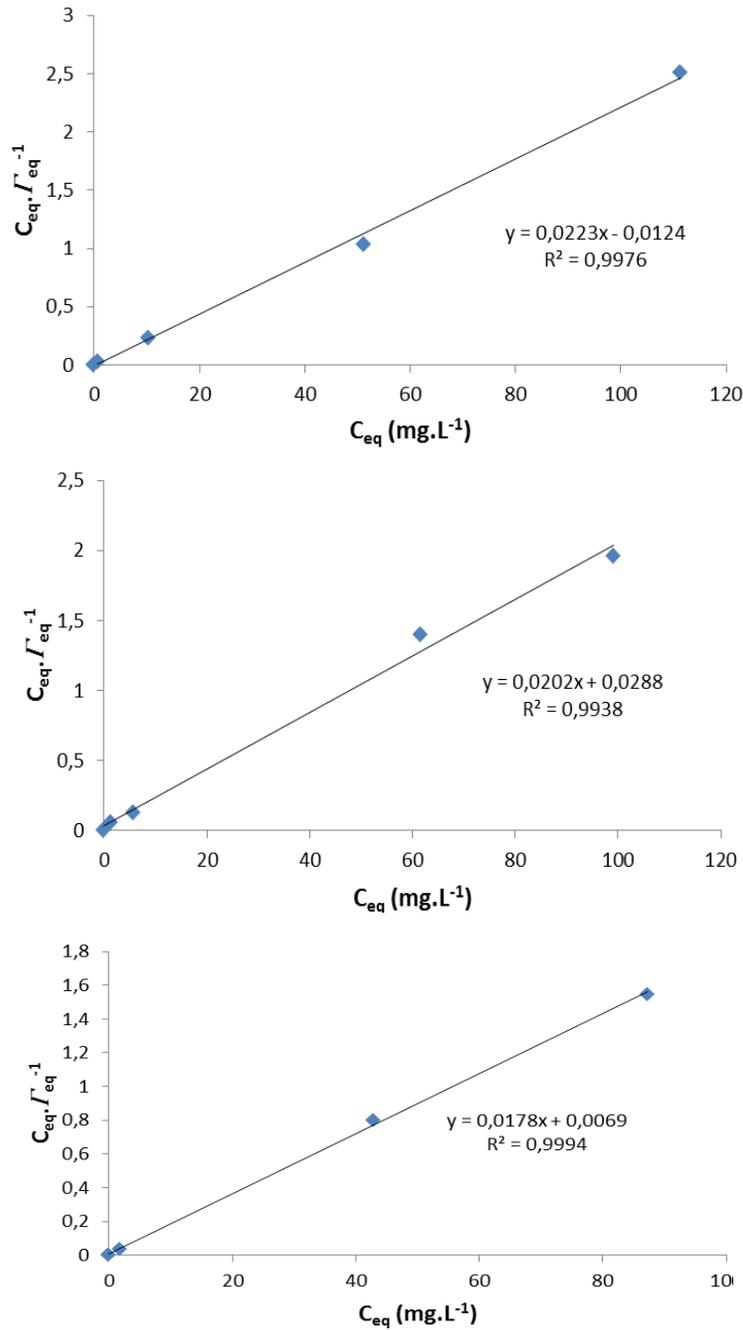
Os ajustes lineares em relação ao modelo de Freundlich encontram-se ilustrados na Figura 26. Assim como no caso dos estudos com o íon de cobre, observamos que não há uma variação significativa no comportamento das curvas, ocorre um ajuste semelhante para todas as temperaturas, sugerindo um mesmo processo de adsorção para todo intervalo de temperatura estudado. Os resultados evidenciam uma adsorção cujas interações entre os íons de cromo e a superfície da folha da BSMOH são de natureza não homogênea.



**Figura 26.** Gráficos de  $\ln C_{eq}$  versus  $\ln \Gamma_{eq}$ , para o modelo de Freundlich. Adsorção dos íons de cromo pela folha da BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C a pH 6,0.

#### 4.5.4.2. Modelo de Langmuir

Para o intervalo de temperatura estudado, os resultados da bioadsorção de cromo pela folha da BSMOH têm melhor ajuste ao modelo de Langmuir, Figura 27.



**Figura 27.** Gráfico de  $C_{eq} \cdot \Gamma_{eq}^{-1}$  versus  $C_{eq}$ , para o modelo de Langmuir. Adsorção dos íons de cromo pela folha da BSMOH para as temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0  $\pm$  1,0 °C a pH 6,0.

#### 4.5.4.3. Comparações entre os modelos de isotermas de adsorção

Os parâmetros obtidos pelas regressões lineares, Figuras 28 e 29 dos modelos de Freundlich e Langmuir estão sumarizados na Tabela 12.

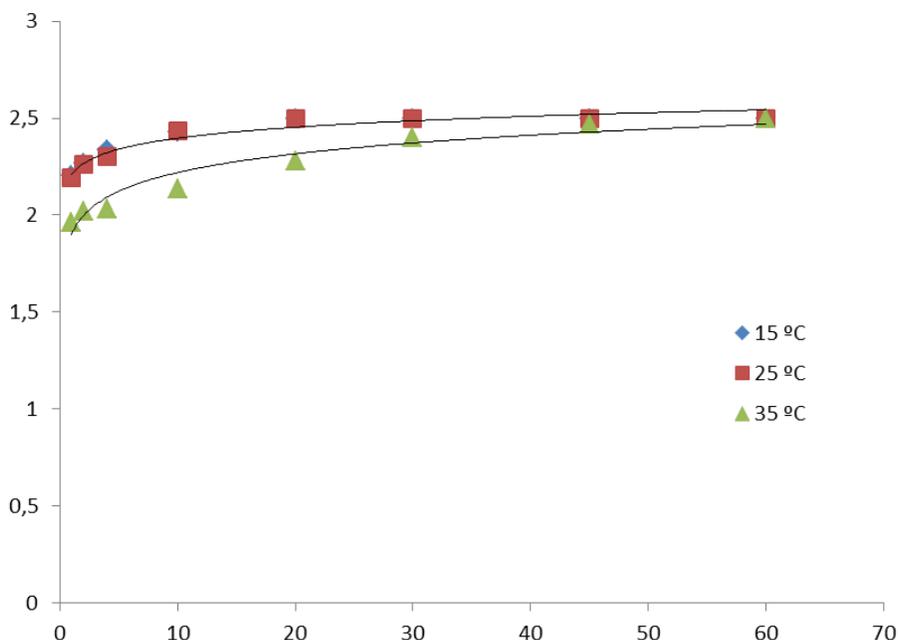
**Tabela 12.** Valores de  $R^2$  obtidos a partir das regressões lineares para os modelos de Freundlich e Langmuir. Adsorção dos íons de cromo pela folha da BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0  $\pm$  1,0  $^{\circ}$ C a pH 6,0.

	<b>T, <math>^{\circ}</math>C</b>	<b><math>R^2</math></b>
Freundlich	15,0	0,95
	25,0	0,92
	35,0	0,80
Langmuir	15,0	<b>1,00</b>
	25,0	<b>1,00</b>
	35,0	<b>1,00</b>

Os dados sugerem que, para nossos estudos, o modelo que melhor se ajusta é o de Langmuir, o qual considera a ocorrência de formação de apenas uma camada (monocamada) no processo de adsorção. Portanto, a quantidade referente a esta monocamada é a quantidade máxima de adsorção.

#### 4.6. Cinéticas de adsorção para os íons de chumbo

Os ensaios cinéticos da adsorção dos íons de chumbo pela folha seca e moída da amostra, BSMOH, nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0  $\pm$  1,0  $^{\circ}$ C são apresentados na Figura 28.

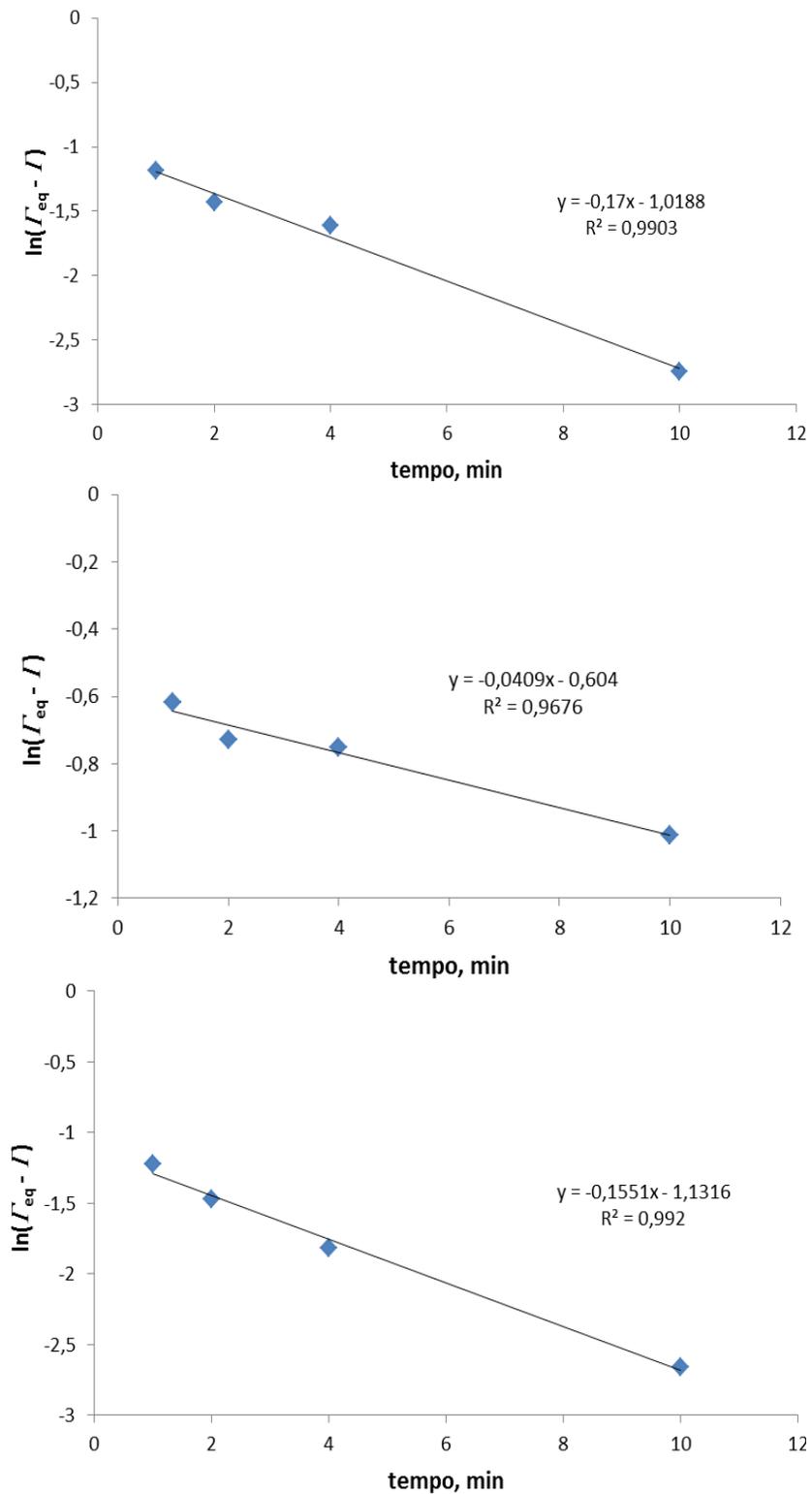


**Figura 28.** Cinéticas de adsorção para os íons de chumbo,  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH.

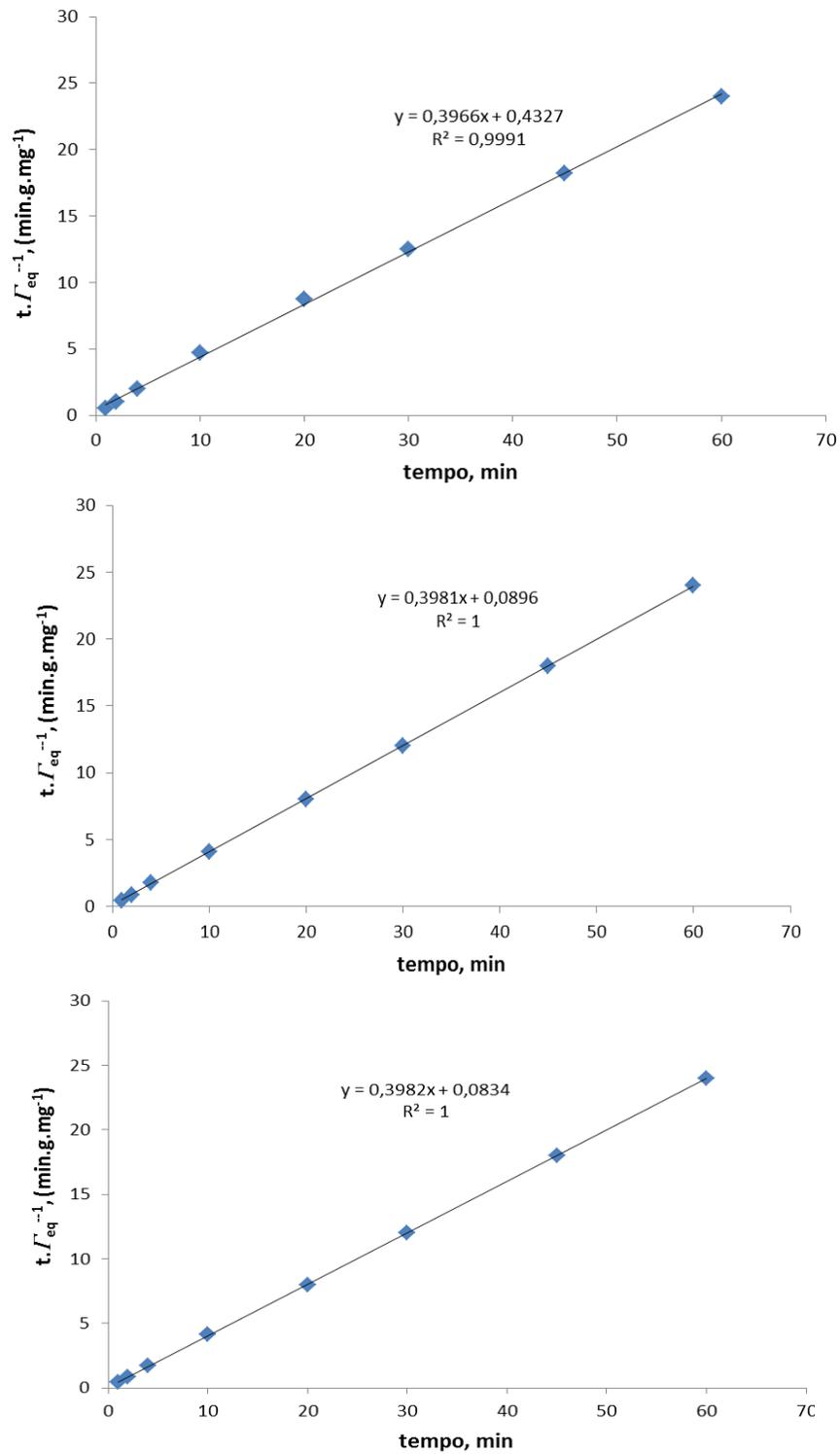
Com relação ao perfil das curvas cinéticas ilustradas na Figura 28 verificamos que o tempo de equilíbrio para adsorções nas três temperaturas estudadas varia entre 10 e 15 minutos. O aumento da temperatura, como nos estudos anteriores, não parece ser fator determinante para que o sistema atinja o equilíbrio. Ainda, nas condições estudadas, observamos que a folha da amostra BSMOH remove praticamente todos os íons de chumbo presentes na alíquota de 25,0 mL.

#### 4.6.1. Modelo cinético de pseudo-primeira e segunda-ordem

As Figuras 29 e 30 ilustram gráficos de  $\ln(\Gamma_{\text{eq.}} - \Gamma)$  versus tempo e  $t.\Gamma_{\text{eq.}}^{-1}$  versus tempo, relativo aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem, respectivamente. Os valores das constantes cinéticas estão sumarizados na Tabela 13.



**Figura 29.** Modelo cinético de primeira ordem para a adsorção de chumbo, 5,0 mg L<sup>-1</sup> a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C.



**Figura 30.** Modelo cinético de segunda ordem para a adsorção de chumbo, 5,0 mg L<sup>-1</sup>, a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C.

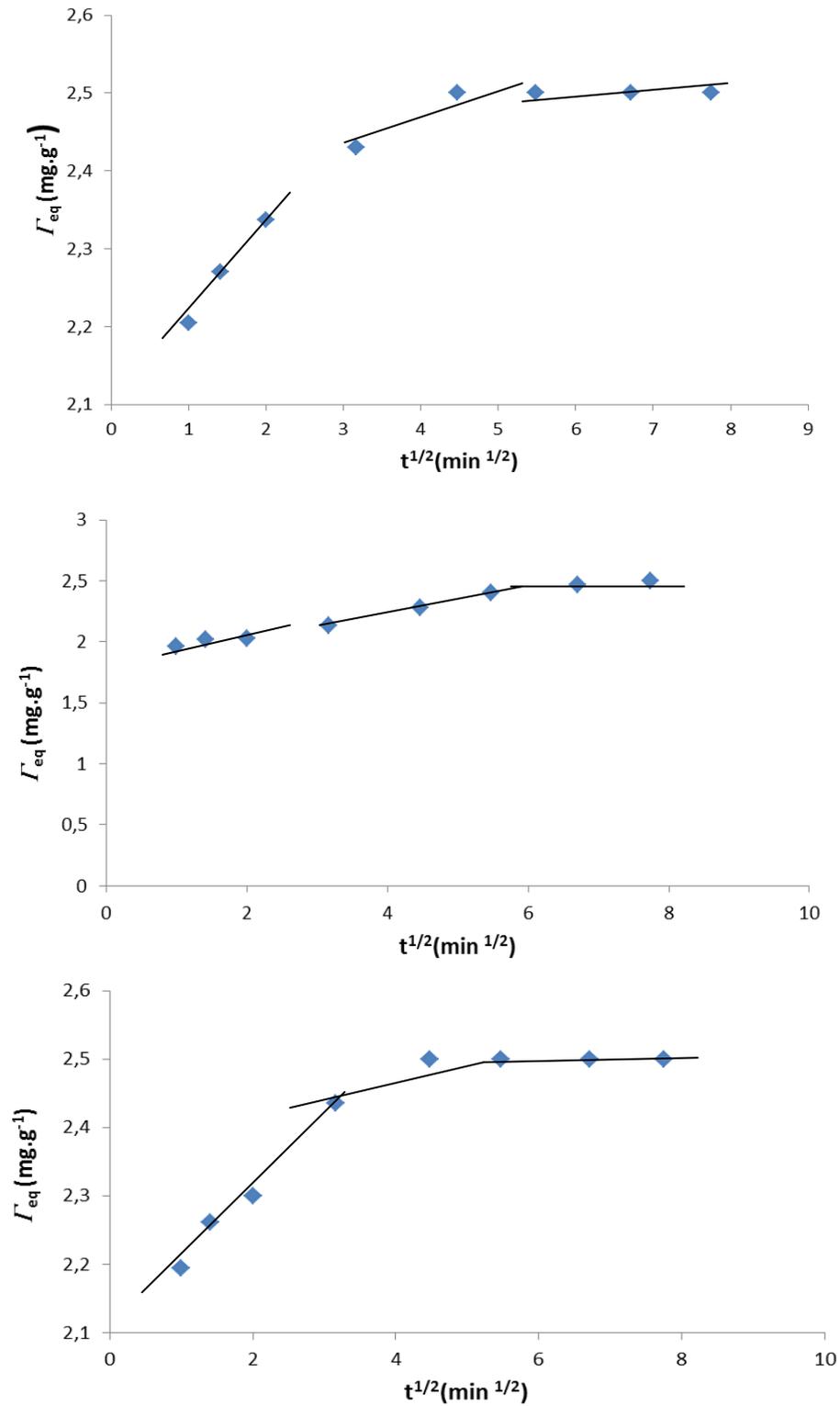
**Tabela 13.** Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem da adsorção dos íons de chumbo pela folha da BSMOH.

<b>Primeira ordem</b>				
<b>T, °C</b>	<b><math>\Gamma_E</math>, (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Gamma_T</math>, (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>K_1 \cdot 10^{-2}</math>, (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>15,0</b>	2,50	2,50	15,5	1,00
<b>25,0</b>	2,50	2,50	17,0	1,00
<b>35,0</b>	2,50	2,50	41,0	0,97
<b>Segunda ordem</b>				
<b>15,0</b>	2,50	2,50	40,0	1,00
<b>25,0</b>	2,50	2,50	40,0	1,00
<b>35,0</b>	2,50	2,50	40,0	1,00

Quando comparamos os coeficientes lineares dos dois modelos propostos, observamos que o modelo de segunda ordem apresenta melhor ajuste em todas as temperaturas estudadas. Desta forma, podemos sugerir que a cinética de reação, como nos estudos anteriores, depende tanto da concentração dos íons de chumbo quanto da quantidade de sítios ativos presentes na superfície da folha modificada com hidróxido de sódio.

#### **4.6.2. Modelo cinético de difusão intrapartícula**

As etapas previstas pelo modelo de difusão intrapartícula para o processo de adsorção dos íons de chumbo pela folha da amostra BSMOH nas temperaturas de 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C estão ilustradas na Figura 31 e os valores das constantes cinéticas de difusão intrapartícula estão sumarizados na Tabela 14.



**Figura 31.** Modelo cinético de difusão intrapartícula para a adsorção de chumbo, 5,0 mg L<sup>-1</sup>, a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C.

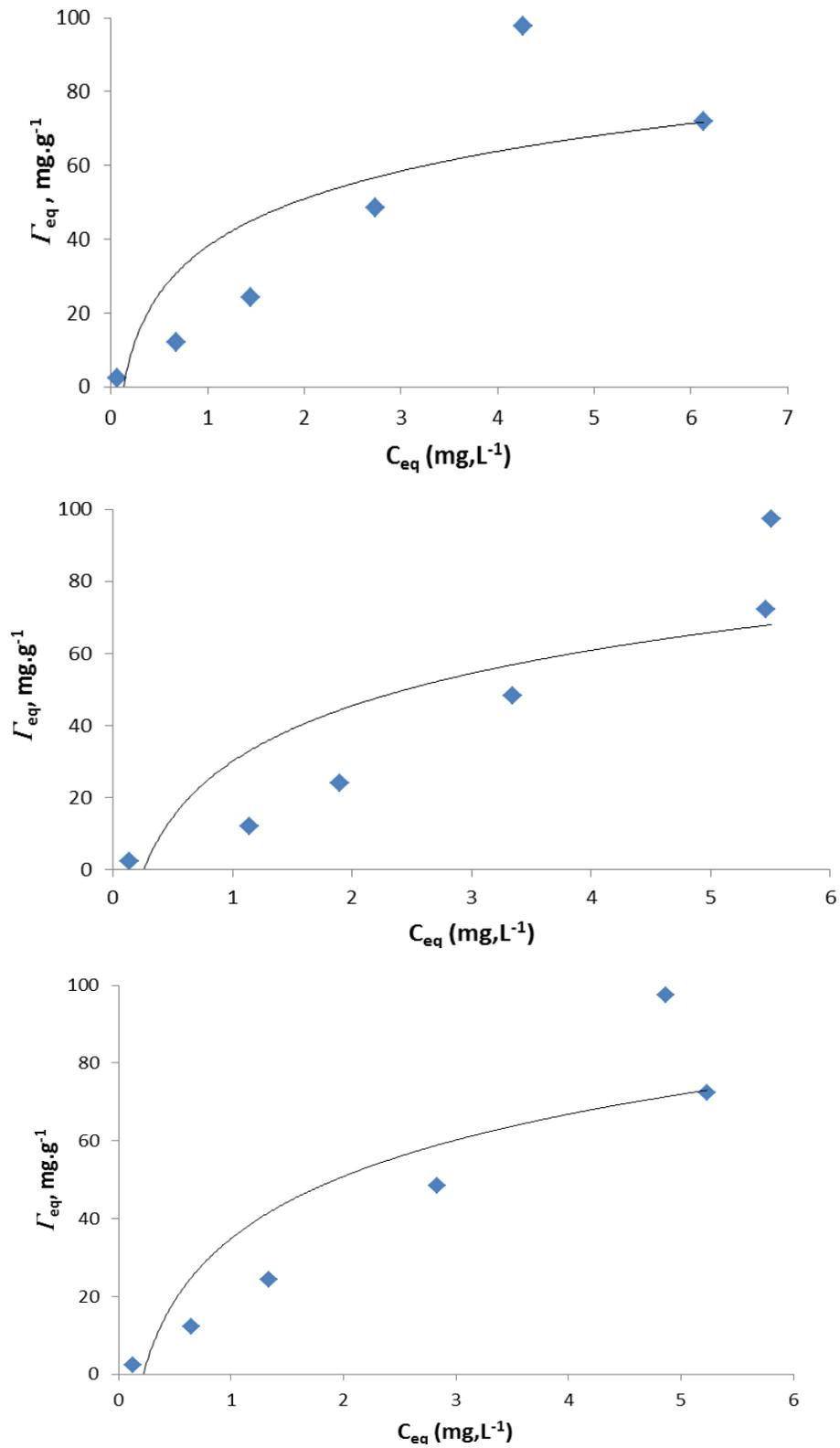
**Tabela 14.** Valores das constantes cinéticas de difusão intrapartícula para a adsorção de chumbo, 5,0 mg L<sup>-1</sup>, a pH 6,0 para a folha da amostra BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C.

#### Difusão Intrapartícula

T (°C)	Etapas	$k_d$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>
15	1 <sup>a</sup>	0,13	0,99
	2 <sup>a</sup>	0,03	0,81
	3 <sup>a</sup>	-	1,00
25	1 <sup>a</sup>	0,01	0,94
	2 <sup>a</sup>	0,03	0,81
	3 <sup>a</sup>	-	1,00
35	1 <sup>a</sup>	0,06	0,80
	2 <sup>a</sup>	0,11	1,00
	3 <sup>a</sup>	00,04	0,98

#### 4.6.3. Isotermas de adsorção dos íons de chumbo

As isotermas para o íon de chumbo em diferentes temperaturas (15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C) foram todas realizadas no tempo de equilíbrio, entre 10 e 15 minutos, definido pelo estudo cinético. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 32.



**Figura 32.** Isotermas de adsorção para os íons de chumbo nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0  $\pm$  1,0 °C, a pH 6,0 pela folha da BSMOH.

A partir das análises das isotermas, foram determinadas as quantidades máximas de íons de chumbo adsorvidos no equilíbrio nas respectivas temperaturas, Tabela 15.

**Tabela 15.** Quantidades máximas dos íons de chumbo adsorvidos sobre a superfície da folha da BSMOH.

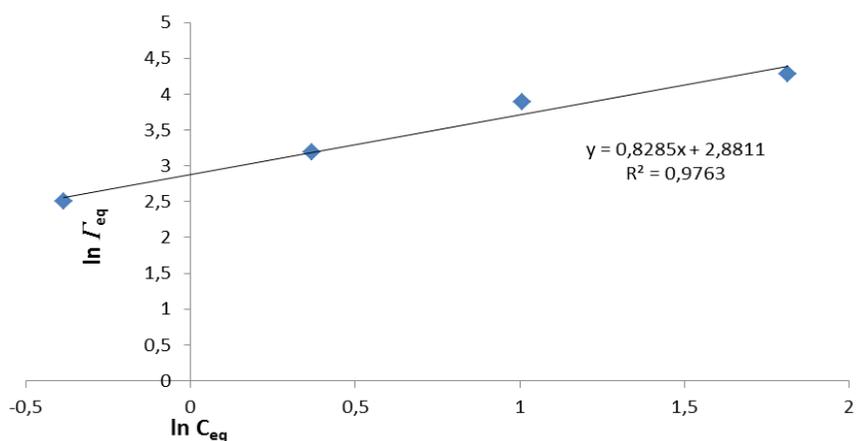
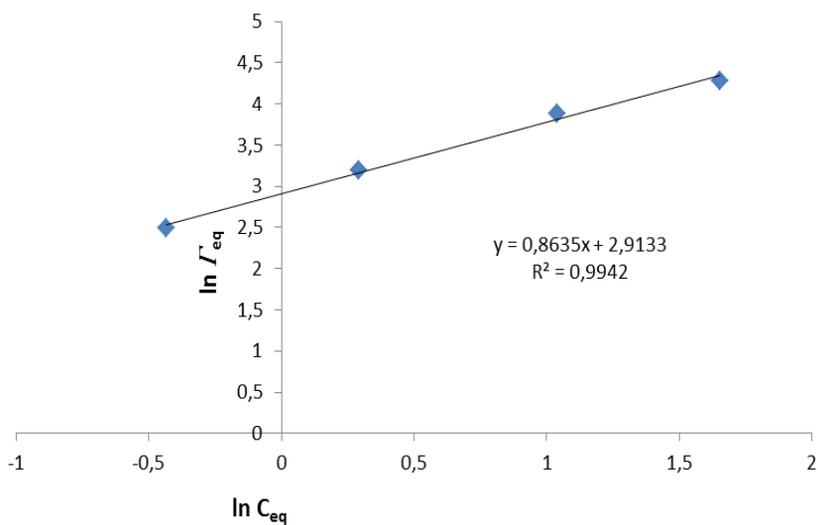
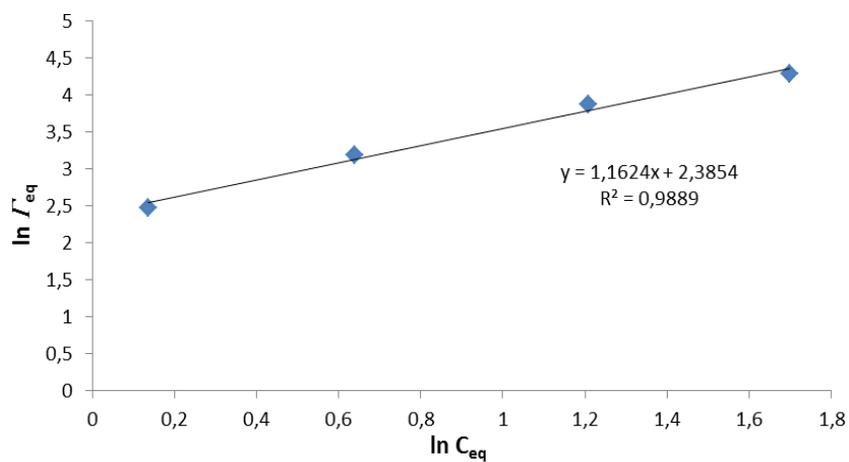
<b>T, (°C)</b>	<b>Folha da BSMOH, (mg.g<sup>-1</sup>)</b>
15,0	97,25
25,0	97,57
35,0	97,87

Observa-se um aumento na capacidade de remoção dos íons de chumbo pela folha da BSMOH a pH 6,0 nas temperaturas de 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C. A partir das isotermas de adsorção, foram realizados ajustes referentes aos modelos teóricos de Langmuir e Freundlich.

#### **4.6.4. Modelos de adsorção para o chumbo**

##### **4.6.4.1. Modelo de Freundlich**

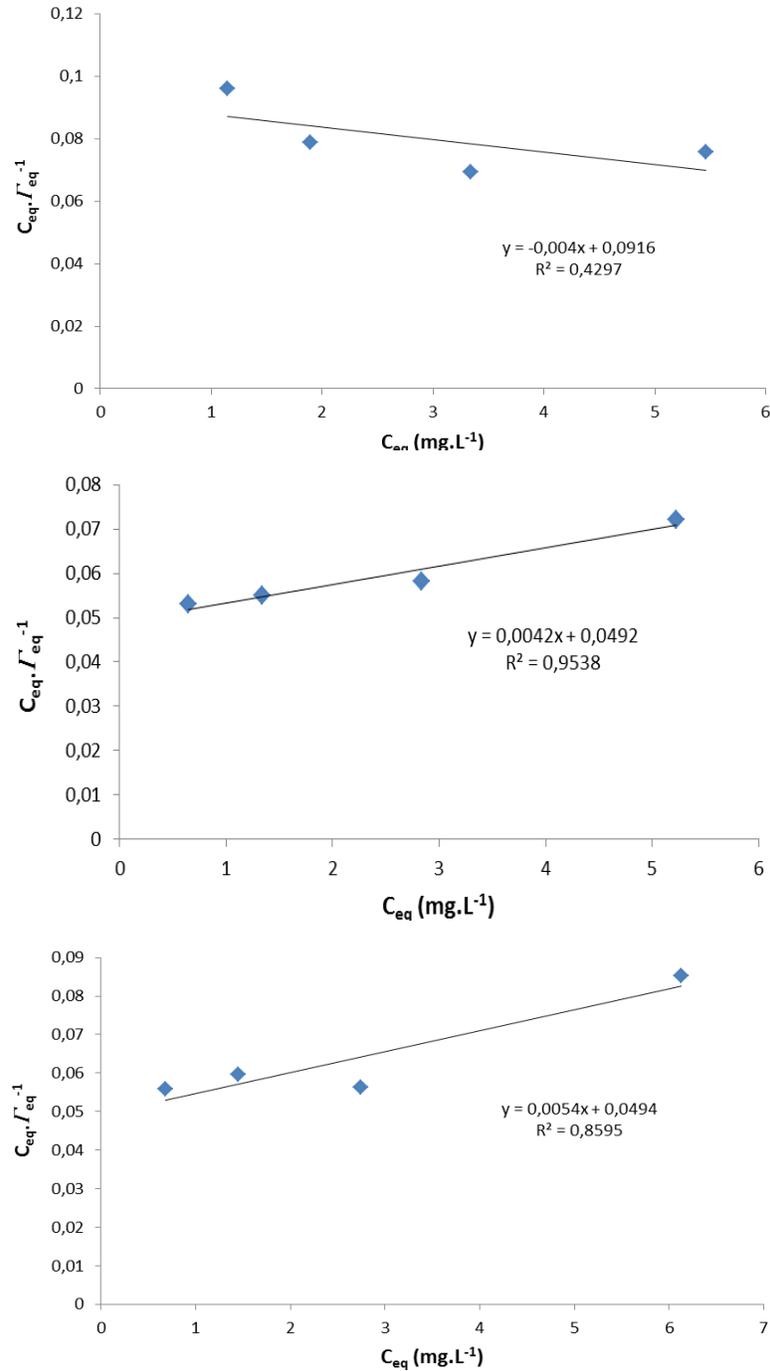
Os ajustes lineares em relação ao modelo de Freundlich encontram-se ilustrados na Figura 33. Assim como no caso dos estudos com íon de cobre e cromo, observamos que não há uma variação significativa no comportamento das curvas. Ocorre um ajuste semelhante para todas as temperaturas, sugerindo um mesmo processo de adsorção para todo intervalo de temperatura estudado. Os resultados evidenciam uma adsorção cujas interações entre os íons de chumbo e a superfície da folha da BSMOH são de natureza não homogênea.



**Figura 33.** Gráficos de  $\ln C_{eq}$ . versus  $\ln \Gamma_{eq}$ , para o modelo de Freundlich em relação à adsorção dos íons de chumbo pela folha da BSMOH para as temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C a pH 6,0.

#### 4.6.4.2. Modelo de Langmuir

Para o intervalo de temperatura estudado, os resultados da biossorção de chumbo pela folha da BSMOH para o íon de chumbo evidenciam menor ajuste ao modelo de Langmuir, Figura 34.



**Figura 34.** Gráficos de  $C_{eq} \cdot \Gamma_{eq}^{-1}$  versus  $C_{eq}$ , para o modelo de Langmuir em relação à adsorção dos íons de chumbo pela folha da BSMOH para as temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0 ± 1,0 °C a pH 6,0.

#### 4.6.7. Comparação entre os modelos de isotermas de adsorção

Os parâmetros obtidos pelas regressões lineares, Figuras 35 e 36 dos modelos de Freundlich e Langmuir estão sumarizados na Tabela 16.

**Tabela 16.** Valores de  $R^2$  obtidos a partir das regressões lineares para os modelos de Freundlich e Langmuir em relação à adsorção dos íons de chumbo pela folha da BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0  $\pm$  1,0  $^{\circ}$ C a pH 6,0 .

	<b>T, <math>^{\circ}</math>C</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Freundlich	15,0	0,99
	25,0	0,86
	35,0	0,83
Langmuir	15,0	0,43
	25,0	0,95
	35,0	0,86

Os dados obtidos em nossos estudos sugerem que ao contrário dos dois outros íons estudados, Tabela 17, o modelo que melhor se ajusta para o caso do chumbo é o modelo de Freundlich. O modelo de Freundlich caracteriza processos de adsorção não ideais. Este modelo sugere, devido à heterogeneidade da superfície, que à medida que o adsorvato vai sendo adsorvido pela superfície, a energia de adsorção diminui.

**Tabela 17.** Valores de  $R^2$  obtidos a partir das regressões lineares para os modelos de Freundlich e Langmuir em relação à adsorção dos íons de cobre, cromo e chumbo pela folha da BSMOH nas temperaturas 15,0, 25,0 e 35,0  $\pm$  1,0 °C a pH 6,0.

	T, °C	Cu <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
	15,0	0,79	0,95	0,99
<b>Freundlich</b>	25,0	0,78	0,92	0,86
	35,0	0,76	0,80	0,83
	15,0	0,96	1,00	0,43
<b>Langmuir</b>	25,0	0,85	1,00	0,95
	35,0	0,93	1,00	0,86

#### 4.7. Ensaio de dessorção

Para avaliar a possibilidade de recuperação dos adsorventes em estudo, realizamos ensaios de dessorção dos íons metálicos. A dessorção é a análise inversa da adsorção e, em função disso, os experimentos foram realizados a pH 2,0 uma vez que os ensaios de adsorção foram realizados a pH 6,0.

Os percentuais obtidos nos ensaios dos adsorventes pelos íons metálicos encontram-se sumarizados na Tabela 18.

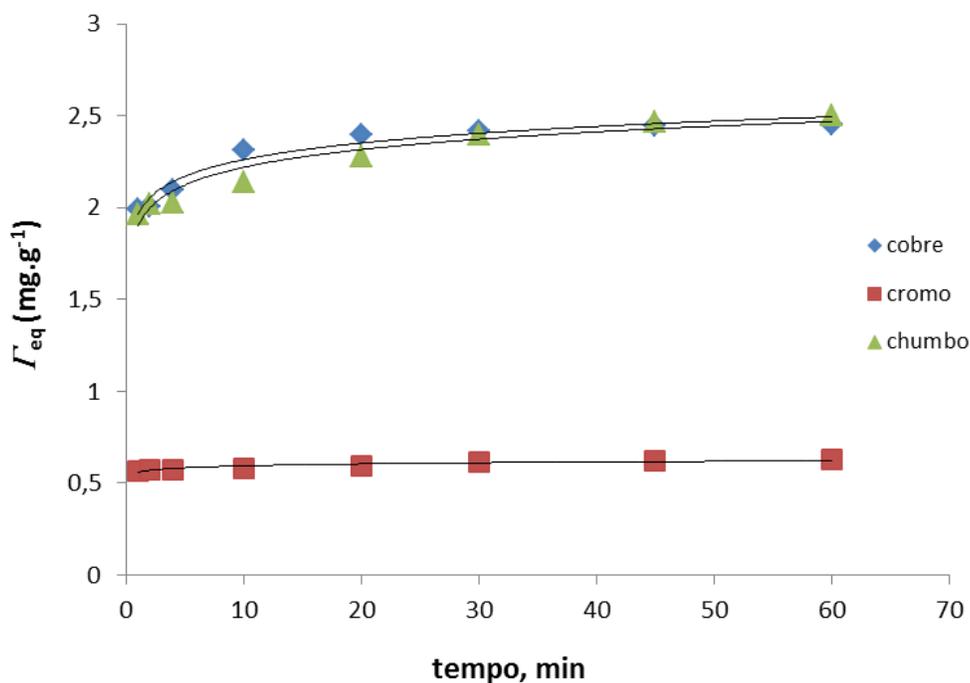
**Tabela 18.** Percentuais obtidos nos ensaios de dessorção dos íons metálicos de cobre, cromo e chumbo pela folha da BSMOH.

Adsorvente	pH	% Cu <sub>des</sub>	% Cr <sub>des</sub>	% Pb <sub>des</sub>
<b>BSMOH</b>	2	14,0	2,0	2,0

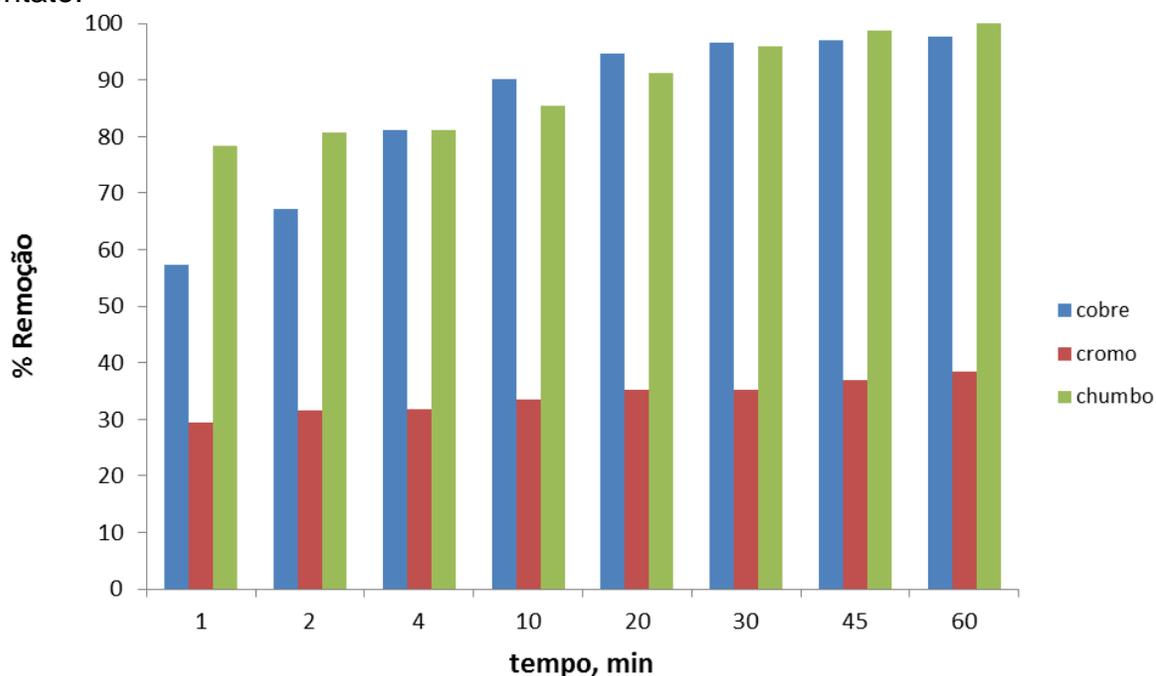
Os valores dos percentuais de dessorção dos íons de cromo e chumbo a pH 2,0 podem ser considerados como desprezíveis. Neste sentido, podemos admitir uma interação quimiossortiva entre o sorbato/bioadsorvente, indicando que apenas a mudança de pH não seja suficiente para a dessorção do íon, neste caso há a necessidade de se estudar solventes ou soluções extratoras na recuperação de sorbatos e adsorventes. Em geral, isto evidencia uma interação forte entre o adsorvato/adsorvente tal que a mudança do meio é energeticamente insuficiente para quebrar tal interação.

#### **4.8. Biomassa seca e moída x íon metálico**

A partir dos experimentos de adsorção, tentamos estabelecer uma correlação entre a adsorção dos íons metálicos estudados pela biomassa seca e moída da *Eichhornia azurea*. As Figuras 35 e 36 apresentam gráficos de  $\Gamma_{eq}$  versus tempo e percentagem de remoção para adsorção dos íons de cobre, cromo e chumbo pela folha da BSMOH a  $35,0 \pm 1,0$  °C a pH 6,0 em diferentes tempos de contato.



**Figura 35.** Gráfico de  $\Gamma_{eq}$  versus tempo para adsorção dos íons de cobre, cromo e chumbo pela folha da BSMOH a  $35,0 \pm 1,0$  °C a pH 6,0 em diferentes tempos de contato.



**Figura 36.** Gráfico de percentagem de remoção versus tempo para adsorção dos íons de cobre, cromo e chumbo pela folha da BSMOH a  $35,0 \pm 1,0$  °C a pH 6,0 em diferentes tempos de contato.

Observamos, claramente, que nestas condições, os íons de cromo são menos adsorvidos quando comparados com os íons de cobre e chumbo. Uma possível justificativa para este comportamento pode estar correlacionada com o potencial de óxido-redução do íon de cromo neste meio. Comparando os valores para os íons cobre e chumbo, observamos uma tendência maior para adsorção dos íons de chumbo. Podemos propor a seguinte correlação:

**chumbo  $\cong$  cobre >>> cromo**

Ainda vale lembrar que além de ser quase que totalmente adsorvido pela BSMOH, o chumbo é adsorvido mais rapidamente e apresenta baixo teor de dessorção nas condições estudadas.

## **5. CONCLUSÕES**

A análise dos resultados experimentais da bioadsorção dos íons de cobre, cromo e chumbo pelos bioadsorventes secos e moídos da planta aquática *Eichhornia azurea* tratada com hidróxido de sódio permite inferir que estes adsorventes podem ser aplicados na recuperação de efluentes produzidos pelas indústrias. Outra vantagem na aplicação deste material consiste em amenizar os problemas ambientais provocados pelo crescimento desordenado destas plantas aquáticas.

Estudos de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas denotaram que a eficiência de remoção dos íons de cobre, cromo e chumbo não aumenta significativamente com o aumento da temperatura, pois possuem constantes cinéticas de segunda ordem com valores próximos. É possível observar que a adsorção dos íons cobre, cromo e chumbo pela folha modificada com hidróxido de sódio segue o modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo que a reação é dependente da concentração dos referidos íons e do número de sítios ativos presentes no adsorvente.

Em relação aos estudos cinéticos para os íons de chumbo observa-se um tempo de equilíbrio menor em relação aos estudos cinéticos para os íons de cobre e cromo.

Estudos de isotermas de adsorção revelaram que os íons de cobre e de cromo seguem o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich prevaleceu para as isotermas dos íons de chumbo.

Estudos comparativos de adsorção entre os íons de cobre, cromo e chumbo podem atribuir à espécie *Eichhornia azurea* maior remoção de íons de chumbo e de cobre em relação aos íons de cromo em meio aquoso.

Os estudos de dessorção mostraram baixo potencial de recuperação do adsorvente estudado, o que sugere a pesquisa de novos solventes para desfazer as interações entre a folha tratada com hidróxido de sódio e os íons de cobre, cromo e chumbo.

---

## 6. BIBLIOGRAFIA

- 1 AHLUWALIA, S. S.; GOYA, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2243 - 2257, 2007.
- 2 MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . **Química Nova**, vol. 33, n. 6, p. 1279 -1284, 2010.
- 3 DEMIR, H. *et al.* Dye adsorption behavior of *Luffa cylindrical* fibers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 389 - 394, 2008.
- 4 BATZIAS, F. A.; SIDIRAS, D. K. Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH, **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 668 - 679, 2007.
- 5 PAVAN, F. A.; MAZZOCATO, A. C.; GUSHIKEM, Y. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3162 - 3165, 2008.
- 6 VIEIRA, A. P. *et al.* Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272 - 1278, 2009.

- 
- 7 ONG, S. T.; LEE, C. K.; ZAINAL, Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2792 - 2799, 2007.
- 8 KUMAR, S. P. *et al.* Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Desalination**, v. 261, p. 52 - 60, 2010.
- 9 DÁVILA-JIMÉNEZ, M.; ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., Performance of mango seed adsorbents in the adsorption of anthraquinone and azo acid dyes in single and binary aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 6199 - 6206, 2009.
- 10 GONG, R. *et al.* Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. **Dyes and Pigments**, v. 64, p. 187 - 192, 2005.
- 11 DOĞAN, M.; ABAK, H.; ALKAN, M. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 172 -181, 2009.
- 12 OSMA, J. F. *et al.* Sunflower seed shells: a novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye reactive black 5 from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 900 - 905, 2007.
- 13 HAMEED, B. H. Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent. **Journal of Hazardous Materials** v. 162, p. 344 - 350, 2009.
- 14 EL-KHAIARY, M. I. Kinetics and mechanism of adsorption of methylene blue from aqueous solution by nitric-acid treated water-hyacinth. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, 28 - 36, 2007.
- 15 COSTA, E. P.; SANTANA, S. A. A.; SILVA, H. A. S.; BEZERRA, C. W. B.; SCHULTZ, M. S. Uso da casca de arroz como adsorvente na remoção do corante têxtil vermelho remazol 5R. **Caderno de Pesquisa, São Luís**, v. 16, n. 2, abr./jul. 2009.
- 16 SOUZA, J. V. T. M.; MASSOCATTO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Adsorção de cromo(III) por resíduos de laranja

---

*in natura* e quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina**, v. 33, n. 1, p. 03 - 16, 2012.

17 SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J.; Sorption of heavy metal ions by the nonliving biomass of freshwater macrophytes. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n.13, p. 2213 - 2217, 1999.

18 YAMAMURA, A. P. G.; YAMAURA, M. Estudo da Cinética e das isotermas de adsorção de U pelo bagaço de cana-de-açúcar. **International Nuclear Atlantic Conference, ABEN-SP**, 2005.

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

20 BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. **Chemosphere**, V. 54, p. 951- 967, 2004.

21 ZHENG, J-C.; FENG, H-M.; LAM, M. H-W.; LAM, P. K-S.; DING, Y-W.; YU, H-Q. Removal of Cu(II) in aqueous media by biosorption using water hyacinth roots as a biosorbent material. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 171, p. 780 - 785, 2009.

22 YENENEH, A. M.; MAITRA, S.; ELDEMERDASH, U. Study on Biosorption of Heavy Metals by Modified Lignocellulosic Waste. **Journal of Applied Sciences**, v. 11(21), p. 3555 - 3562, 2001.

23 BARRETT, S.C.H. The floral biology of *Eichhornia azurea* (Swartz) Kunth (Pontederiaceae). **Aquatic Botany**, 5: 217 - 228, 1978.

24 BOVE, C.; P. Guia de campo das plantas aquáticas do Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba, Rio de Janeiro, Brasil. **Museu Nacional**, 2009.

25 ZHOU, W. *et al.* The structure characterization of cellulose xanthogenate derived from the straw of *Eichhornia crassipes*. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5366 - 5369, 2009.

26 SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, v. 19, p. 290 - 293, 1996.

- 
- 27 SANTOS, V. C. G.; SOUZA, J. V. T. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSK, D. C. Copper Ions Adsorption from Aqueous Medium Using the Biosorbent Sugarcane Bagasse *In Natura* and Chemically Modified Water. **Air Soil Pollut**, v. 216, p. 351 - 359, 2011.
- 28 BRASIL. CONAMA. Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Ministério do Meio Ambiente, Brasília, DF, 13 de maio de 2011.
- 29 BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. **Chemosphere**, V. 54, p. 951- 967, 2004.
- 30 PEREIRA, A. G.; MUNIZ, L. B. Avaliação da suplementação de cromo em pacientes diabéticos tipo II em um centro de saúde de Brasília - Distrito Federal. **Revisa**, v.1, p. 25 - 31, jan/jun 2012.
- 31 MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Rev Panam Salud Publica/Pan Am J Public Health** 15(2); 119 - 29, 2004.
- 32 Baird, C, **Química ambiental**, 2ª Ed., Ed. Bookman Porto Alegre 2002.
- 33 Manahan, S. E, **Fundamentals Environment Chemistry**, 2ª Ed. CRC Press LLC, Boca Raton, 2001.
- 34 WHO, **Guidelines for Drinking-water Quality**, Volume 1, 3ª Ed. WHO Library, Genebra, 2004.
- 35 Williams, P.L., James, R.C., Roberts, S.M. **Principles of toxicology: Environmental and Industrial Applications**, 2ª Ed. JohnWiley & Sons, New York, 2000.
- 36 Pyatt, F.B. *et al.* The heavy metal content of skeletons from an ancient metalliferous polluted area in southern Jordan with particular reference to bioaccumulation and human health. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 60, p. 295–300, 2005.

- 
- 37 Greenwood, N.N., Earnshaw, A. **Chemistry of the elements**, 2<sup>a</sup> Ed. Butterworth-Heinemann, Woburn, 1998.
- 38 MORENO, Esteban Lopez; RAJAGOPAL, Krishnaswamy. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, 2009, vol32, n. 2 pg. 538 - 542.
- 39 SOARES, J. L. Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. Dissertação do 68 - 71, junho 2004. Departamento de **Pós-Graduação em Engenharia Química**. Universidade Federal de Santa Catarina, 100p, 1998.
- 40 RUBIO, J.; SCHNEIDER, I. A. H.; RIBEIRO, T.; COSTA, C. A.; KALLFEZ, C. A. Plantas aquáticas: sorventes naturais. **Ciência Hoje**, v.35, n. 205, 2004.
- 41 HO, Y. S.; GHIANG, C. C. Sorption studies of acid dye by mixed sorbents. **Adsorption**, v. 7, p. 139 -147, 2001.
- 42 WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetic of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, p. 31 - 59, 1963.
- 43 DIZGE, N. *et al.* Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 737 - 746, 2008.
- 44 LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361 - 1403, 1918.
- 45 FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385 – 470, 1906.
- 46 AWWAD, A. M.; SALEM, N. M. Biosorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by modified loquat (*Eriobotrya japonica*) leaves (MLL). **Journal Chemical Engineering and Materials Science**, v. 3 (1), p. 7-17, 2012.
- 47 SOUZA, F. W.; MOREIRA, S. A. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Quim. Nova**, v. 30, n.5, p. 1153-1157, 2007.
- 48 VIEIRA, A. P. *et al.* Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272 - 1278, 2009.

---

49 BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão. **3<sup>RD</sup> International Workshop Advances in Cleaner Production**, São Paulo, 2011.

50 VIEIRA, A. P. et al. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272 - 1278, 2009.

51 STUART, B. **Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, LTD, 2004.

52 AZIZ, A. *et al.* Chemically modified olive stone: a low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 441 - 447, 2009.

53 SAEED, A.; SHARIF, M.; IQBAL, M. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 564 - 572, 2010.

54 DOĞAN, M.; ABAK, H.; ALKAN, M. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 172 - 181, 2009.

55 GUERRA, D. L. *et al.* Aplicação de Zr/Ti-PILC no processo de adsorção de Cu(II), Co(II) e Ni(II) utilizando modelos físico-químicos de adsorção e termodinâmica do processo. **Química Nova**, v. 31, p. 353 - 359, 2008.

56 GONG, R. *et al.* Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 865 - 870, 2006.

57 HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 65 – 72, 2008.

58 HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 499 – 506, 2008.

---

59 ÖZER, D.; DURSUN, G.; ÖZER, A. Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 171 - 179, 2007.

60 DEMIR, H. *et al.* Dye adsorption behavior of *Luffa cylindrical* fibers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 389 – 394, 2008.