

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Campus UFRJ Macaé

Professor Aloísio Teixeira

**Utilização das macrófitas aquáticas *Salvinia* sp e *Pistia stratiotes* para o
tratamento alternativo de efluentes contaminados por metais**

Rachel de Moraes Ferreira

Macaé

2014



Utilização das macrófitas aquáticas *Salvinia* sp e *Pistia stratiotes* para o tratamento alternativo de efluentes contaminados por metais

Rachel de Moraes Ferreira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências da Natureza Conservação, da Universidade Federal do Rio de Janeiro/Campus Macaé Aloísio Teixeira, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências da Natureza e Conservação.

Orientadora: Danielle M. Araujo Stapelfeldt

Co-orientadora: Iracema Takase

Macaé

2014

Utilização das macrófitas aquáticas *Salvinia* sp e *Pistia stratiotes* para o tratamento alternativo de efluentes contaminados por metais

Autora: Rachel de Moraes Ferreira

Orientadora: Danielle M. Araujo Stapelfeldt

Co-orientadora: Iracema Takase

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciências da Natureza e Conservação, da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências da Natureza e Conservação.

Aprovada por:

Presidente, Prof^a. Dr^a.Danielle Marques de Araujo Stapelfeldt

Prof^a. Dr^a Iracema Takase

Prof. Dra. Marlice Aparecida Sipóli Marques

Prof. Dr. Aricelso Maia Limaverde Filho

M927

Ferreira, Rachel de Moraes.

Utilização das macrófitas aquáticas
Salvinia sp e *Pistia stratiotes*
para o tratamento alternativo de efluentes
contaminados por metais/Rachel de Moraes
Ferreira. - Macaé: [s. n.], 2016.
102 f.137; il.

Orientadoras: Danielle M. A. Stapelfeldt;
Iracema Takase

Dissertação (Mestrado em Ciências da
Natureza e Conservação) - Universidade
Federal do Rio de Janeiro, Campus Macaé -
Professor Aloísio Teixeira, Macaé, 2014.

1. Flora aquática. 2. adsorção. 3. Biomassa.
I. Stapelfeldt, Danielle M. A. II. Takase,
Iracema. III Universidade Federal do Rio de
Janeiro, Campus Macaé - Professor Aloísio
Teixeira. IV. Título.

CDD 581.46

Resumo

As macrófitas aquáticas *Salvinia* sp e *Pistia stratiotes* possuem uma capacidade natural de adsorção de diversos elementos e, dentre eles os metais pesados. Essa capacidade foi potencializada com tratamento químico feito através de solução alcalina NaOH para a *Salvinia* sp e a mistura das duas espécies *Salvinia* sp e *Pistia stratiotes*, de proporção 1:1, cujas biomassas modificadas foram denominadas SSOH e MBOH respectivamente. Testes de caracterização foram feitos a fim de verificar se houve mudanças nas superfícies das biomassas comparadas com a biomassa da *Salvinia* sp denominada SS. Os testes de ponto de carga zero, de pH, de determinação dos grupos funcionais de acordo com a metodologia de titulação de Boehm e a caracterização por espectrometria no infravermelho indicaram que grupamentos básicos foram incorporados à superfície das biomassas SSOH e MBOH quando comparadas com a SS. Os testes de Microscopia Eletrônica de Varredura, Sistema de Energia Dispersiva, Teor de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas e Análise granulométrica indicaram mudança na estrutura das biomassas, assim como a análise da área superficial e porosidade pelo método BET indicaram que após a modificação químicas as biomassas MBOH e SSOH tiveram a sua superfície aumentada quando comparadas com a SS cuja área superficial externa foi de $78,9432 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e para SSOH e MBOH $157,4392$ e $165,5657 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectivamente. Após os testes de caracterização foram feitos os testes de adsorção com Pb(II), foram estudados os efeitos da concentração inicial do metal (isotermas de adsorção), efeito do tempo de contato e os modelos cinéticos, efeito da variação do pH e da temperatura. A capacidade máxima (q_{\max}) para o SSOH foi de 208 mg g^{-1} (mg de metal por g de biossorvente), para MBOH e SS foi de 202 e 148 mg g^{-1} , respectivamente. Estudos dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich foram feitos, tendo sido observado que a SS não segue nenhum dos modelos citados. No entanto a SSOH e MBOH obtiveram coeficientes de determinação próximos do ideal, com valores de $0,9776$ e $0,9701$, para o modelo de Langmuir, sugerindo uma tendência à adsorção em monocamadas. Dos modelos cinéticos aplicados o que melhor se ajustou para todos os biossorventes foi o de pseudo-segunda ordem. Estudos termodinâmicos indicaram processo de adsorção endotérmico para os três biossorventes. Também foram feitos estudos do efeito da concentração para os metais Mn(II) e Cu(II) em que os modelos Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich também foram testados, porém nenhuma das três biomassas seguem os mesmos. Por fim testes de competição de adsorção para os três metais foram aplicados, novamente considerando-se os efeitos de concentração inicial, tempo de equilíbrio, pH e temperatura. Dos modelos aplicados nenhum se ajustou a nenhuma das biomassas e q_{\max} para a SSOH foi $50,20$, $53,85$ e $14,68 \text{ mg g}^{-1}$ para Cu, Pb e Mn respectivamente; para MBOH para Cu, Pb e Mn de $44,62$, $35,17$ e $15,74$ respectivamente; e SS $17,50$, $29,30$ e $12,97 \text{ mg g}^{-1}$ para o Cu, Pb e Mn respectivamente. Para a variação do pH os metais apresentaram comportamentos distintos. O tempo de equilíbrio foi aplicado para a SSOH indicando preferência na adsorção de $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Mn}$, enquanto o tempo de equilíbrio variou para cada temperatura embora todas as temperaturas tenham obedecido o modelo de pseudo-segunda ordem. Estudos termodinâmicos foram aplicados e testes de dessorção e readsorção também foram feitos observando-se 100 % de dessorção para os três biossorventes. Finalmente, os testes de readsorção apresentaram acréscimo da capacidade adsorptiva dos biossorventes.

Palavras chave: Biossorção, *Salvinia* sp, *Pistia stratiotes*, biossorvente e metal pesado.

Abstract

The aquatic macrophytes *Salvinia sp* and *Pistia stratiotes* have a natural capacity to adsorb a lot of elements including heavy metals. This capacity has been increased with chemical treatment with alkaline NaOH solution to the *Salvinia sp* and the mixture of the two species *Salvinia sp* and *Pistia stratiotes*, in a 1:1 ratio, which modified biomasses were called SSOH and MBOH respectively. Characterization tests were made in order to verify if there have been changes in the surfaces of the biomasses compared with the biomass of *Salvinia sp* named SS. The zeta potential of load tests, pH, determination of the functional groups in accordance with the methodology of titration and the characterization by infrared spectrometry indicated that basic groups were incorporated to the surface of the biomasses SSOH and MBOH when compared with the SS. Tests for Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive System, moisture content, volatile material, fixed carbon and ash and sieve analysis indicated a change in the structure of the biomasses. As well as the analysis of surface area and porosity by BET indicated that after chemical modification the biomasses MBOH and SSOH had an increase in their surfaces when compared with the SS whose external surface area was $78.9432 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and SSOH and MBOH 157.4392 and $165.5657 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectively. After the characterization tests adsorption tests with Pb (II), were performed studied the effects of initial metal concentration (adsorption isotherms), including contact time and kinetic models, effect of pH and temperature variation. The saturation limits (q_{\max}) to 208 was SSOH mg g^{-1} (mg metal for g of biosorbent), MBOH and SS was 202 and 148 mg g^{-1} , respectively. Studies of Langmuir, Dubinin-Radushkevich and Freundlich were made and SS does not follow any of the models listed, however the SSOH and MBOH obtained coefficients of determination close to the ideal 0.9776 and Langmuir model 0.9701, suggesting a tendency to adsorption in monolayers. Kinetic models applied to the best set for all biosorbents was of pseudo-second order. Thermodynamic studies indicated the adsorption process for the three endothermic biosorbents. Studies were also made to check the effect of the concentration for the metals Mn (II) and Cu (II) in which the models Freundlich and Langmuir, Dubinin-Radushkevich were also tested, but none of the three biomass followed these models. Finally competition tests of adsorption for all three metals were applied, again studying the effects of initial concentration, balance, pH and temperature. Of the models applied none adjusted any of the biomasses and q_{\max} for the SSOH was 50.20, 53.85 and 14.68 mg g^{-1} for Cu, Pb and Mn respectively; for MBOH for Cu, Pb and Mn to 44.62, 35.17 and 15.74 respectively; and SS 17.50, 29.30 and 12.97 mg g^{-1} for Cu, Pb and Mn respectively. For the variation of pH metals showed distinct behaviors. The time of balance was applied to the SSOH indicating preference on adsorption of $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Mn}$, while balancing the time varied for each temperature although all temperatures obey the pseudo-second order models. Thermodynamic studies were applied. Desorption and adsorption tests were also made for 100% of desorption for the three biosorbents. Finally, the resorption tests have increased the adsorption capacity of biosorbents.

Keywords: Biosorption, *Salvinia sp* *Pistia stratiotes*, biosorbent and heavy metal

Dedico este trabalho a Sonia Maria, minha mãe, amiga e parceira de todas as horas. Sem seu apoio não teria chegado aqui. Esse trabalho é nosso *Cara mia!*

Agradecimento

A minha orientadora Dra. Danielle Stapelfeldt pela amizade e delicadeza na orientação de passos firmes e certos. Pela doação de seus fins de semana corrigindo resumos de última hora, relatórios e essa dissertação.

Mente criativa e generosa que nunca se fecha às novas ideias e sempre contribui para que sejam bem sucedidas. Conhecê-la foi um divisor de águas em minha vida.

Serei sempre grata.

Agradecimentos especiais

A Deus, essa força maior que nos impulsiona ao constante crescimento, sem Ele nada somos.

A minha orientadora Dra. Iracema Takase por suas profícuas sugestões e correções.

Ao meu pai João pelo apoio e incentivo, exemplo de perseverança e otimismo.

Ao meu amor Habydala pela compreensão de minha ausência e pelos almoços e jantares nos momentos de estudos, só repito quando ele cozinha!

Ao professor Dr. Leandro Lara pelo empréstimo de seu laboratório. São em momentos escuros que aparece luz de onde menos esperamos.

A Ma. Nazaré Oliveira pelo apoio e amizade e por ter podido participar de seu projeto como aluna de iniciação científica que me fez descobrir a pesquisa científica.

A Julia e Ana Laura pelo auxílio no laboratório.

Ao Douglas por sua paciência e destreza em ministrar o sensível espectrômetro de absorção.

Ao CETENE (Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste) pela análise da área superficial e porosidade.

Aos diversos autores que citei ao longo dessa dissertação, são trabalhos de qualidade que nos permitem caminhar com solidez ao novo.

Aos componentes da banca examinadora Prof. Dra. Marlice Marques e Prof. Dr. Aricelso Limaverde Filho por dispor de seus tempos e experiências para contribuírem com esse trabalho.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”. (Madre Teresa de Calcutá)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Organograma SISNAMA do estado do Rio de Janeiro	27
Figura 2: <i>Salvinia sp</i>	30
Figura 3: <i>Pistia stratiotes</i>	30
Figura 4: Processos de adsorção e absorção, (Montanher, 2009).....	32
Figura 5: Imagem da região de Mariana antes e depois do acidente.	36
Figura 6: Imagens aéreas da região afetada antes e depois do acidente	36
Figura 7: Encontro do Rio Doce inundado com lama após rompimento chega ao mar	36
Figura 8: Teste de adsorção das biomassas com solução de Pb II. Concentração da solução de Pb 50 mg L ⁻¹ ; massa dos biossorventes 500 mg; volume da solução 100 mL (dp 0,01 a 1,60)	48
Figura 9: Testes de adsorção com biossorventes obtidos após modificação com NaOH. Concentração da solução de Pb 200 mg L ⁻¹ ; massa dos biossorventes 100 mg; volume da solução 100 mL. (dp 0,36 a 1,52).....	49
Figura 10: A) Ponto de carga zero (PCZ) para o biossorvente SS método Hansan e Rajan. (dp 0,01 a 0,02) B) PCZ para SS método Regalbuto e Robles (dp 0,01 a 1,16)	57
Figura 11: A) PCZ para o biossorvente SSOH método Hansan e Rajan. (dp 0,01 a 0,70) B) PCZ para SSOH método Regalbuto e Robles (dp 0,01 a 0,11).....	57
Figura 12: A) PCZ para o biossorvente MBOH método Hansan e Rajan. (dp 0,01 a 0,04) B) PCZ para MBOH método Regalbuto e Robles (dp 0,01 a 0,06).....	58
Figura 13: MEV 300x ampliada SS.....	60
Figura 14: EDS SS	60
Figura 15: MEV 300x ampliada PS.....	60
Figura 16: EDS PS	60
Figura 17: MEV 300x ampliada SSOH	60
Figura 18: EDS SSOH	60
Figura 19: MEV 300x ampliada MBOH	61
Figura 20: EDS MBOH.....	61
Figura 21: MEV do biossorvente SS 1000x ampliada	62
Figura 22: MEV do biossorvente SS 1000x ampliada após contato com solução de Pb (II) 100mg L ⁻¹	62
Figura 23: MEV do biossorvente SOH 1000x ampliada	62
Figura 24: MEV do biossorvente SOH 1000x ampliada após contato com solução de Pb (II) 100mg L ⁻¹	62
Figura 25:MEV do biossorvente MBOH 1000x ampliada.....	62
Figura 26: MEV do biossorvente MBOH 1000x ampliada após contato com solução de Pb (II) 100mg L ⁻¹	62
Figura 27: Análise IV MBOH linha I, PS linha II, SS linha III e SSOH linha IV. Comprimento de onda de 600 a 4000 cm ⁻¹ (A). Comprimento de onda de 600 a 1800 cm ⁻¹ (B).	64
Figura 28: Número de iodo SS (dp 0,01 a 0,02)	65
Figura 29: Número de iodo SSOH (dp 0,01 a 0,02)	65
Figura 30: Número de iodo MBOH (dp 0,01)	66
Figura 31: Índice de azul de metileno SS (dp 0,01 a 0,03)	66
Figura 32: Índice de azul de metileno SSOH (dp 0,02)	66
Figura 33: Índice de azul de metileno MBOH (dp 0,01)	66
Figura 34: Porcentagem granulométricos biossorventes. (A) SS, (B) SSOH, (C) MBOH e (D) PS I.	67

Figura 35: Relação percentual de teores de umidade, volátil, carbono fixo e cinzas. SS letra A, SSOH letra B, MBOH letra C e PS letra D.	68
Figura 36: Isoterma de adsorção de N ₂ para os biossorventes	70
Figura 37: Distribuição de tamanho de poro para os biossorventes.....	71
Figura 38: Distribuição de tamanho de poros para os biossorventes	72
Figura 39: Adsorção de Pb(II) pelos biossorventes SS, SSOH e MBOH em função da variação da concentração inicial de Pb(II). Condições experimentais: 100 mg de biossorvente, 100 mL de solução, tempo de contato de 1 hora a temperatura ambiente. (dp 0,01 a 1,13).....	78
Figura 40: Adsorção de Pb (II) pelos biossorventes, SS, SSOH e MBOH em função do tempo. Condições experimentais: 300 mg de biossorvente, 300 mL de Pb(II) (200 mg L ⁻¹). (dv 0,92 a 1,87).81	81
Figura 41: Adsorção de Pb (II) pelos biossorventes SS, SSOH e MBOH em função da variação de pH. Condições experimentais: 100 mg de biossorvente com 100 mL de Pb II (200 mg L ⁻¹) (dp 0,03 a 1,63)	83
Figura 42: Variação da temperatura, Condições experimentais: 100 mg de biossorvente com 100 mL de Pb II (200 mg L ⁻¹) (dp 1,03 a 1,39).....	84
Figura 43: Adsorção de Mn(II) pelos biossorventes SS, SSOH e MBOH em função da variação da concentração inicial de Mn(II). Condições experimentais: 100 mg de biossorvente, 100 mL de solução, tempo de contato de 1 hora a temperatura ambiente. (dp 0,99 a 4,18).....	89
Figura 44: Adsorção de Cu(II) pelos biossorventes SS, SSOH e MBOH em função da variação da concentração inicial de Cu(II). Condições experimentais: 100 mg de biossorvente, 100 mL de solução, tempo de contato de 1 hora a temperatura ambiente. (dp 0,89 a 4,82).....	92
Figura 45: Adsorção da mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) pela SS em função da variação da concentração inicial da mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II). Condições experimentais: 100 mg de biossorvente, 100 mL de solução, tempo de contato de 1 hora a temperatura ambiente. (dp 0,89 a 1,16)	94
Figura 46: Adsorção da mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) pela SSOH em função da variação da concentração inicial da mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II). Condições experimentais: 100 mg de biossorvente, 100 mL de solução, tempo de contato de 1 hora a temperatura ambiente. (dp 1,08 a 1,52)	95
Figura 47: Adsorção da mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) pela MBOH em função da variação da concentração inicial da mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II). Condições experimentais: 100 mg de biossorvente, 100 mL de solução, tempo de contato de 1 hora a temperatura ambiente. (dp 0,51 a 1,23)	96
Figura 48: Adsorção da mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) pela SSOH em função da variação da concentração inicial da mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II). Condições experimentais: 100 mg de biossorvente, 100 mL de solução, tempo de contato de 1 hora a temperatura ambiente. (dp 1,89 a 3,16)	97
Figura 49: Adsorção da mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) pela SSOH em função da variação do pH inicial. Condições experimentais: 100 mg de biossorvente, 100 mL de solução, tempo de contato de 2 horas a temperatura ambiente, concentração das soluções 70 mg L ⁻¹ de cada metal (dp 1,99 a 2,16)	99
Figura 50: Adsorção da metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) pela SSOH em função do tempo. Condições experimentais: 150 mg de biossorvente, 150 mL da solução com a mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) (0,25mmol L ⁻¹ de cada metal), Temperatura 25 °C (dv 0,92 a 1,88).....	100
Figura 51: Adsorção da metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) pela SSOH em função do tempo. Condições experimentais: 150 mg de biossorvente, 150 mL da solução com a mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) (0,25mmol L ⁻¹ de cada metal), Temperatura 15 °C (dv 0,27 a 2,09).....	101
Figura 52: Adsorção da metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) pela SSOH em função do tempo. Condições experimentais: 150 mg de biossorvente, 150 mL da solução com a mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) (0,25mmol L ⁻¹ de cada metal), Temperatura 35 °C (dv 0,26 a 1,48).....	102

Figura 53: Comparação de adsorção, dessorção e readsorção para as biomassas para a mistura de metais. 100 mg de biomassa para 100 mL de solução da mistura de metais Cu (II), Mn (II) e Pb (II) (70, 40 e 110 mg/L respectivamente) em contato por 2 horas a temperatura ambiente.106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Padrões de lançamento de efluentes	28
Tabela 2: Níveis máximos de metais pesados permitidos em água potável (Portaria FUNASA 1499/01)	28
Tabela 3 Equações dos modelos cinéticos	42
Tabela 4 Determinação da nomenclatura utilizada para as biomassas	46
Tabela 5: Valores de pH e PCZ dos biossorventes	58
Tabela 6: Valores dos grupos funcionais em mEq obtidos para os biossorventes pelo método Boehm	63
Tabela 7: Valores obtidos no IV para as biomassas com suas respectivas descrições	64
Tabela 8: Valores obtido de acordo com modelo de Langmuir para índice de azul de metileno	67
Tabela 9: Valores da área superficial e diâmetros dos poros pelo método BET para as biomassas	70
Tabela 10: Volume de poros e diâmetro médio dos poros das biomassas pelo método BJH	71
Tabela 11: Comparação da capacidade de adsorção usando diferentes biomassas	79
Tabela 12: Valores encontrados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich a partir das isotermas de chumbo com os biossorventes	80
Tabela 13 Equações obtidas para modelos cinéticos	82
Tabela 14: Valores de ΔH e ΔS para as biomassas	84
Tabela 15: Valores de ΔG para os Biossorventes	85
Tabela 16: Comparação da capacidade de adsorção do manganês usando diferentes biossorventes. ..	90
Tabela 17: Valores encontrados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich a partir das isotermas de manganês com os biossorventes	91
Tabela 18: Comparação da capacidade de adsorção do Cobre usando diferentes biomassas.	92
Tabela 19: Valores encontrados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich a partir das isotermas de Cobre com os biossorventes.....	93
Tabela 20: Valores encontrados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich a partir das isotermas da mistura de metais com a SSOH.....	97
Tabela 21: Equações obtidas para modelos cinéticos do SSOH em Pb (II) em um sistema ternário ..	103
Tabela 22: Equações obtidas para modelos cinéticos do SSOH em Mn (II) em um sistema ternário .	103
Tabela 23: Equações obtidas para modelos cinéticos do SSOH em Cu (II) em um sistema ternário. .	104
Tabela 24: Valores de ΔH e ΔS para SSOH em um sistema ternário	104
Tabela 25: Valores de ΔG para SSOH	105
Tabela 26: Análise estatística, pelo teste-T, para os valores de adsorção das biomassas (C_e mgL ⁻¹). .	116
Tabela 27: Continuação da tabela 26.	116
Tabela 28: Análise estatística, pelo teste-T, para os valores de adsorção das biomassas (q_e mg g ⁻¹). .	117
Tabela 29: Análise estatística, pelo teste-T, para os valores de pH das biomassas	117
Tabela 30: Análise estatística, pelo teste-T, para os volumes obtidos pelo método de titulação de Boehm.	118
Tabela 31: Continuação da tabela 30.....	118
Tabela 32: Continuação da tabela 31	119
Tabela 33: Continuação da Tabela 32	119
Tabela 34: Análise estatística, pelo teste-T, para os volumes de adsorção para o teste de variação de temperatura	120
Tabela 35: Análise estatística, pelo teste-T, para os volumes de adsorção para o teste de variação de temperatura e pH.....	120
Tabela 36: Análise estatística, pelo teste-T, para os valores de adsorção para o teste de variação do pH	121
Tabela 37: Análise estatística, pelo teste-T, para os valores de adsorção de Pb(II) (Isoterma).....	121

Tabela 38: Continuação da tabela 37.....	122
Tabela 39: Continuação da tabela 38.....	122
Tabela 40: Análise estatística, pelo teste-T, para os valores de adsorção de Mn(II) (Isoterma)	123
Tabela 41: Continuação da Tabela 40	124
Tabela 42: Continuação da tabela 41.....	124
Tabela 43: Continuação da Tabela 42	125
Tabela 44: Análise estatística, pelo teste-T, para os valores de adsorção de Cu(II) (Isoterma)	125
Tabela 45: Continuação da tabela 44.....	126
Tabela 46: Continuação da tabela 45.....	126
Tabela 47: Continuação da tabela 46.....	127
Tabela 48: Análise estatística, pelo teste-T, para os valores de adsorção, dessorção e readsorção da mistura de metais	128
Tabela 49: Continuação da Tabela 48	129
Tabela 50: Continuação da tabela 49.....	130
Tabela 51 Disciplinas cursadas	131

LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - American Society for Testing and Materials

BET – Modelo de Adsorção de Brunauer, Emmett e Teller

BJH – Modelo de Adsorção de Barrett, Joyner e Halenda

CECA - Comissão Estadual de Controle Ambiental

CONAMA - Conselho Estadual do Meio Ambiente

dv - Desvio Padrão

EDS - Energy Dispersive System

FUNASA - Fundo Nacional de Saúde

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

ICMBio - Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade

INEA - Instituto Estadual do Ambiente

IUPAC- União Internacional de Química Pura e Aplicada

IV - Espectrometria no Infravermelho

JIS - *Japanese Industrial Standards*

MB - Mistura de 1:1 de *Salvinia* sp e *Pistia stratiotes* sem tratamento químico

MB NaOH - Mistura de 1:1 de *Salvinia* sp e *Pistia stratiotes* tratada com solução NaOH

MBOH - Mistura de 1:1 de *Salvinia* sp e *Pistia stratiotes* tratada com solução NaOH em seguida lavada com etanol e acetona

MEV- microscopia eletrônica de varredura

MMA -Ministério do Meio Ambiente

PCZ - Ponto de Carga Zero

PS - *Pistia stratiotes* apenas seca e triturada

PS HCl - *Pistia stratiotes* tratada com solução HCl

PS KH₂PO₄ - *Pistia stratiotes* tratada com solução KH₂PO₄

PS NaOH - *Pistia stratiotes* tratada com solução NaOH

SEA - Secretaria Estadual do Ambiente

SISNAMA - Sistema Nacional de Meio Ambiente

SS - *Salvinia* sp apenas seca e triturada

SS HCl - *Salvinia* sp tratada com solução HCl

SS KH₂PO₄ - *Salvinia* sp tratada com solução KH₂PO₄

SS NaOH - *Salvinia* sp tratada com solução NaOH

SSOH - *Salvinia* sp tratada com solução NaOH lavada com etanol e acetona

Sumário

Capítulo 1- Introdução e Referencial Teórico	18
1.1 Introdução	19
1.2 Objetivos	21
1.3 Referencial Teórico	21
1.3.1 A água	21
1.3.2 Metais	22
1.3.3 Legislação Ambiental	26
1.3.4 Macrófitas aquáticas	29
1.3.5 <i>Salvinia sp</i> e <i>Pistia Stratiotes</i>	29
1.3.6 Principais métodos para tratamento de efluentes contendo íons metálicos	31
1.3.7 Casos recentes de contaminação por metais pesados no Brasil	33
1.3.8 Tratamento estatístico de dados	37
1.3.9 Caracterização físico-química (PCZ).....	38
1.3.10 Determinação dos grupos funcionais de acordo com a metodologia de titulação de Boehm	39
1.3.11 Análise da área superficial	39
1.3.12 Isotermas de adsorção	40
1.3.13 Modelos cinéticos	42
1.3.14 Estudos termodinâmicos	43
.....	43
Capítulo 2- Testes Preliminares	44
2.1 Metodologia	45
2.1.1 Preparo dos adsorventes in natura.....	45
2.1.2 Preparo dos adsorventes quimicamente modificados	45
2.1.3 Testes preliminares de adsorção	47
2.1.4 Tratamento estatístico dos dados	47
2.2 Resultados e Discussão	48
2.2.1 Testes de Adsorção Preliminares	48
Capítulo 3- Caracterização Físico-Química do Biossorventes	50
3.1 Metodologia	51
3.1.1 Determinação dos valores de pH dos biossorventes.....	51
3.1.2 Ponto de Carga Zero	51
3.1.3 Caracterização dos biossorventes por Microscopia Eletrônica de Varredura e Sistema de Energia Dispersiva.....	51
3.1.4 Determinação dos grupos funcionais de acordo com a metodologia de titulação de Boehm	52

3.1.5	Caracterização das biomassas por Espectrometria no Infravermelho (IV)	53
3.1.6	Determinação do número de iodo e índice de azul de metileno	53
3.1.7	Teor de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas	55
3.1.8	Análise granulométrica	56
3.1.9	Análise da área superficial e porosidade	56
3.2	Resultados e Discussão	56
3.2.1	Determinação dos valores do PCZ dos biossorventes	56
3.2.2	Determinação dos valores de pH dos biossorventes.....	58
3.2.3	Caracterização das biomassas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e (EDS) 59	
3.2.4	Determinação dos grupos funcionais de acordo com a metodologia da titulação de Boehm 62	
3.2.5	Caracterização dos biossorventes por Espectrometria no Infravermelho (IV)	63
3.2.6	Determinação do número de iodo e índice de azul de metileno	65
3.2.7	Granulometria.....	67
3.2.8	Teores de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas	68
3.2.9	Análise da área superficial e porosidade	69
3.3	Conclusão	72
Capítulo 4 – Testes de adsorção para o Chumbo		75
4.2	Metodologia	76
4.2.1	Efeito da concentração inicial de Pb(II) e Isotermas de adsorção	76
4.2.2	Efeito do tempo de contato e os modelos cinéticos.....	76
4.2.3	Efeito da variação do pH	77
4.2.4	Efeito da variação da temperatura	77
4.3	Resultados e Discussão	77
4.3.1	Efeito da concentração inicial de Pb(II) e Isotermas de adsorção	77
4.3.2	Efeito do tempo de contato e os modelos cinéticos.....	80
4.3.3	Efeito do pH	82
4.3.4	Efeito da Temperatura	83
4.4	Conclusão	85
Capítulo 5 – Testes de adsorção para o Cobre e Manganês e para solução ternária Cu-Pb- Mn. competição entre os metais estudados		86
5.2	Metodologia	87
5.2.1	Estudo das isotermas de adsorção para Cobre e Manganês	87
5.2.2	Estudo das isotermas de adsorção de um sistema ternário Cobre-Chumbo-Manganês	87
5.2.3	Efeito da variação do pH	88
5.2.4	Estudo Cinético e termodinâmico de adsorção e dessorção para o sistema ternário	88

5.2.5	Teste de reutilização das biomassas.....	88
5.3	Resultados e discussão.....	89
5.3.1	Estudo das isoterms de adsorção para Manganês.....	89
5.3.2	Estudo das isoterms de adsorção para Cobre.....	91
5.3.3	Estudo das isoterms de adsorção para o sistema ternário Cu-Pb-Mn.....	93
5.3.4	Efeito da variação do pH.....	98
5.3.5	Estudo Cinético de adsorção e dessorção para a mistura de metais.....	99
5.3.6	Estudos termodinâmicos de adsorção.....	104
5.3.7	Estudos de reutilização das biomassas.....	105
5.3.8	Propostas de destino final das biomassas.....	107
5.4	Conclusão.....	107
	Referências.....	108
	Anexos- <i>Dados estatísticos</i>.....	116

Capítulo 1- *Introdução e Referencial Teórico*

1.1 Introdução

Atualmente a sociedade vem sofrendo um processo de mudança na percepção sobre o meio ambiente e um exemplo está nas crescentes propagandas que exploram a preocupação ambiental das empresas utilizando termos como sustentabilidade, biodegradável, respeito ao meio ambiente entre outros, como forma de apelo ao consumo de seus diversos produtos e serviços, incluindo vários veículos de informação como rótulos e embalagens que também apostam nesse *marketing* ecológico. Essa crescente “publicidade verde” vem confirmar que a tomada de decisão do consumidor atual, ao adquirir um produto ou serviço, está também ligada à preocupação com a manutenção e preservação de nossos recursos, bem como à imagem da empresa da qual está consumindo (Gonzaga, 2005).

Essa crescente preocupação com o planeta também se reflete na implementação de leis ambientais cada vez mais atuantes e de sua fiscalização em expansão, não mais restrita à esfera de órgãos governamentais pois, como também nas últimas décadas, a população vem cumprindo o papel de cobrar, fiscalizar e valorizar empresas para que estas estejam em conformidade com suas obrigações. Mediante a esse cenário torna-se eminente que as empresas se adequem às exigências deste atento mercado consumidor.

É importante destacar que essas mudanças das últimas décadas ocorreram devido aos impactos ambientais sofridos ao longo da história, em que a crise eminente por recursos essenciais à vida como água, energia e alimentos nos levaram a uma constante reflexão sobre a necessidade de poupar nossos recursos (Amorim, 2011) e a produção científica que visa contribuir com a sociedade de forma efetiva deve estar atenta às reais necessidades do coletivo. Esses fatores servem para elucidar que a preocupação das empresas com o meio ambiente já não é mais facultativa, e sim uma questão de sobrevivência que vai além do comunitário, como também individual, ou seja, uma empresa que não se molda aos valores contemporâneos não tem espaço num mercado altamente competitivo.

Dessa forma são indispensáveis estudos de novas tecnologias que consigam atender a pequenas empresas, que necessitam estar em conformidade com a legislação ambiental vigente e, que o mercado venha oferecer tratamentos para esses efluentes compatíveis com sua receita.

A intoxicação por metais pesados pode se dar através do ar, solo e água. Provenientes de processos industriais de extração como mineração, e de produção de materiais como siderúrgicas, galvanoplastia, de pigmentos e de baterias (Santos, 2009). Além desses processos industriais existem outras fontes de contaminação indireta como os resíduos agrícolas e biocidas

incluindo o aumento da disposição de estruturas metálicas cada vez mais aglomeradas devido a intensa urbanização, que através do intemperismo também contribuem para a contaminação do solo e da água. Fatores esses observados por Molisani *et. al.*, (2013) na região de Macaé, que apesar de não possuir indústrias com processos de produção contendo metais, ainda assim, é observado um crescente aumento da concentração de metais nas águas do Rio Macaé.

Dentre os tratamentos desses resíduos contendo metais, os mais empregados atualmente são: precipitação química, evaporação, troca iônica, osmose reversa e adsorção. Grande parte dos métodos empregados é de pouca eficiência ou gera grande quantidade de resíduos, como a precipitação química que gera grande quantidade de lodo, o que torna o tratamento do efluente caro e, muitas vezes, inviável (Akusu, 2005).

Dos métodos atualmente empregados, a adsorção é um dos mais eficientes, práticos e, dependendo do material utilizado, também pode ser um dos mais econômicos. O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado devido à versatilidade e eficácia. No entanto, o uso deste tipo de adsorvente no tratamento de águas residuais é ainda limitado por causa do seu elevado custo e dificuldade de regeneração (Hasan e Ranjan, 2010).

Frente a essas questões houve, nos últimos anos, um interesse em utilizar adsorventes naturais, acessíveis e de fácil obtenção. Assim, surgiram os estudos de materiais adsorventes alternativos como o rejeito de chá, argila, casca de arroz, sementes de mamão e macrófitas aquáticas para a utilização em processos de remediação ambiental (Hasan e Ranjan, 2010; Geadá, 2006; Lavarda, 2010; Rubio, 2004).

Uma das alternativas tem sido o uso de macrófitas aquáticas secas e moídas. A grande vantagem na utilização da planta seca, em relação à planta viva, é que a mesma pode ser embalada, facilitando o armazenamento e transporte. Além disso, podem ser usadas em corpos d'água poluídos ou tratamento de efluentes.

A remoção de metais pesados de soluções aquosas, por algumas espécies de plantas aquáticas, foi caracterizada detalhadamente por Schneider (1995). Segundo estudos realizados por Schneider, a sorção dos íons metálicos ocorre por reações de troca iônica, por grupos trocadores catiônicos fracos, predominantemente íons carboxilato, presentes na superfície das plantas.

O presente trabalho tem como proposta a viabilidade da utilização de biossorventes produzidos a partir das macrófitas aquáticas *Salvinia* sp e *Pistia stratiotes*, na adsorção dos

metais chumbo, manganês e cobre, com ênfase para indústrias de pequeno e médio porte. A grande diferença dos bioissorventes aqui estudados e os encontrados na literatura, também obtidos a partir da *Salvinia* sp e *Pistia stratiotes*, está na forma de obtenção dos mesmos. Os bioissorventes do presente estudo foram obtidos após modificação química e também por mistura das duas macrófitas citadas, os quais serão detalhados adiante.

Este trabalho será dividido em capítulos onde inicialmente será feita uma breve revisão bibliográfica. Nos capítulos posteriores serão abordados a caracterização físico-química dos bioissorventes bem como otimização do processo de adsorção, onde diferentes modelos de isotermas e cinética de adsorção foram utilizados.

1.2 Objetivos

O trabalho possui como objetivo geral avaliar a viabilidade da utilização da biomassa quimicamente modificada das macrófitas aquáticas *Salvinia* sp e *Pistia stratiotes* como material adsorvente para remoção de metais presentes em soluções aquosas.

Como objetivos específicos têm-se:

- Produzir bioissorventes a partir da *Salvinia* sp e *Pistia stratiotes*;
- Caracterização físico-química dos bioissorventes;
- Realizar testes de adsorção com os bioissorventes verificando a eficiência de adsorção dos metais Chumbo, Manganês e Cobre;
- Realizar testes de adsorção com os bioissorventes verificando a seletividade de adsorção para a mistura dos metais Chumbo, Manganês e Cobre;
- Realizar testes de dessorção com os bioissorventes verificando a eficiência de dessorção dos três metais;
- Comparar a eficiência de adsorção das diferentes biomassas frente aos metais estudados.

1.3 Referencial Teórico

1.3.1 A água

A água é considerada um dos recursos mais importantes à vida do nosso Planeta, pois é um dos principais componentes do meio ambiente. Essa fundamental substância constitui toda a biota terrestre. Devido à sua abundância e versatilidade também é um dos elementos mais afetados pela contaminação ambiental. As propriedades e acessibilidade fizeram com que a água se tornasse o meio ideal para ser empregado como solvente universal e eficiente veículo

para praticamente todos os resíduos gerados pela sociedade. Sendo estes resíduos descartados nos corpos d'águas mais próximos, onde na maioria dos casos, não sofre o tratamento adequado para o descarte, afetando o ciclo biogeoquímico do local (Oliveira, 2007).

A Terra é coberta por 70% de água, embora apenas 1 % dessa água esteja disponível para o consumo. Essa parcela se estende não só aos rios e lagos como também águas subterrâneas, solo, atmosfera e biota; considerando os três últimos responsáveis pela manutenção do ambiente (Oliveira, 2007).

É preciso destacar que a qualidade da água se sobrepõe à questão da sua oferta no Planeta, pois é crescente o número de corpos hídricos cujas águas se encontram em estados de putrefação não sendo possível, em muitos casos, sua total ou parcial recuperação. Esses casos são frequentemente observados em locais de intensa urbanização, porém atividades agrícolas e de pecuária também têm causado sérios impactos (Montanher, 2006).

Descartes industriais e domésticos são classificados para efeito legal como pontuais. De simples identificação o que permite controlar e regulamentar esses resíduos, pois é relativamente simples determinar sua composição, bem como definir o impacto ambiental e responsabilizar o agente poluidor, caso haja necessidade. Entretanto, a deposição atmosférica e os escoamentos superficiais urbanos e agrícolas, que também são fontes poluidoras, são classificados como difusos. São de difícil controle, pois se estendem a extensas áreas e são difíceis de serem determinados devido as características intermitentes de suas descargas que se espalham por diversos locais (Montanher, 2006).

Uma opção efetiva para a diminuição dos impactos causados, tanto pelas fontes pontuais como pelas difusas está na diminuição nos resíduos gerados e no tratamento desses resíduos seja na sua remoção ou na sua conversão para uma forma menos agressiva (Oliveira, 2007).

1.3.2 Metais

Dos elementos químicos da tabela periódica, os metais são os que constituem o maior grupo. Os metais são por definição bons condutores de eletricidade e sua condutividade elétrica decresce com a temperatura (Monteiro, 2009). Os metais são definidos como pesados, quando presentes na crosta terrestre, pois possuem densidade maior que 5 g cm^{-3} , sendo esses elementos presentes na crosta terrestre em concentrações iguais ou inferiores a 1000 mg Kg^{-1} (Oliveira 2007).

A extração mineral somada às intensas atividades industriais vem diminuindo significativamente a permanência dos metais nos minérios, assim como aumenta a produção de novos compostos metálicos, alterando a distribuição desses elementos no ambiente (Monteiro 2009).

Os metais presentes no ambiente ainda que em concentrações mínimas, como partes por bilhão, dependendo do metal e de sua concentração, podem causar sérios danos à saúde, uma vez que os efeitos tóxicos estão associados à dose e a forma química do metal podendo se distribuir por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelas e membranas celulares (Oliveira 2007; Monteiro 2009).

Uma das características responsáveis pela impotênciada presença de metal disperso no meio ambiente de forma indevida está na sua não biodegradabilidade. Ao persistir no meio ambiente possui fácil mobilidade, e em muitos casos são detectados longe das fontes de contaminação (Oliveira, 2007). Outra característica preocupante da presença de metais no meio ambiente é sua capacidade de bioacumulação nos organismos de diversas espécies tanto de vegetais como de animais. Uma vez lançados nos corpos hídricos ou nos solos se acumulam ao longo da cadeia alimentar (Micera, 1998). Cabe ainda ressaltar que muitos casos de intoxicação por ingestão de alimentos contaminados provêm de metais pesados, cuja contaminação está relacionada à descarga de efluentes industriais nos rios, lagos e oceanos (Machado, 2002).

O chumbo foi um dos primeiros metais a serem manipulados pela humanidade. Seu uso na história já completa mais de 5500 anos destacando-se na sociedade egípcia, através de artefatos encontrados por arqueólogos. Há ainda evidências mais antigas do uso desse metal em fogueiras pré-históricas, que datam cerca de 8000 anos, indicando que a sua extração em fornos rudimentares em que se extraía o chumbo dos principais minérios, como a galena (sulfeto de chumbo) já era realizada (Gilfillan, 1965).

Um dos principais casos de intoxicação por chumbo que se tem conhecimento data do final do Império Romano, onde estudos apontam o envenenamento por chumbo uma das causas da queda desse poderoso império. O intenso contato com o metal, através de utensílios domésticos e encanamentos, foi responsável pela doença conhecida como saturnismo causando distúrbios físicos e mentais. Grandes quantidades de chumbo foram posteriormente encontradas nos ossos da classe dominante (Gilfillan, 1965).

No Brasil, uma mineradora que atuou por mais de 30 anos em Santo Amaro da Purificação, no recôncavo da Bahia, foi responsável pela contaminação de toda a cidade, que segundo registros, contaminou cerca de 18 mil pessoas. Essa contaminação se deu devido ao descarte inadequado dos resíduos, o que se atribui a ignorância do poder público, que asfaltou parte da cidade com resíduos da extração de chumbo. Mesmo após seu fechamento em 1993, os moradores e funcionários da fábrica ainda sofrem os sintomas da intoxicação por chumbo (Andrade e Moares, 2013).

O chumbo é considerado altamente tóxico e ocupacional, suas manifestações toxicológicas, comumente conhecidas, são distúrbios gastrointestinais, vômitos, dores de cabeça, convulsões, problemas renais, afeta os sistemas nervoso e respiratório, pode levar ao coma e, muitos sintomas podem ser irreversíveis. Estudos também revelam que o intenso contato com o metal pode aumentar consideravelmente a probabilidade de carcinogênese (Gildlow, 2015).

Por possuir características únicas que tornam seu uso versátil, como maleabilidade, maciez, baixo ponto de fusão, ductibilidade e resistência à oxidação, o tornou um material de larga comercialização sendo usado na composição de plásticos, pigmentos, acumuladores de energia, soldas e materiais de construção. Sua ampla industrialização levou a um aumento da sua disposição no meio ambiente, uma vez que o chumbo é bioacumulativo e não biodegradável. E estas características fazem com que esse metal tenha permanência prolongada no ambiente, onde não mais em sua forma natural, o minério, mas sim na constituição de plantas, microorganismos, solo, água e animais. Por se bioacumulativo pode contaminar toda a cadeia alimentar (Flora *et al*, 2012).

Sob o ponto de vista ambiental e econômico, um fator positivo do chumbo é que desde a década de 90 a reciclagem desse metal superou a extração de metal das minas, o que torna sustentável o uso desse metal. Fato esse que não isenta a atenção necessária aos impactos ambientais causados pelo descarte indevido dos reagentes aquosos, provenientes tanto da extração quanto dos processos de reciclagem do mesmo (Santos, 2009 e Bueno, 2008).

Os metais deste estudo cobre, chumbo e manganês podem ser classificados como elementos essenciais, microcontaminantes e microcontaminantes-essenciais respectivamente. Esta classificação não permite que alguns tipos de metais sejam preteridos em relação a outro na preocupação com seu descarte, pois os ecossistemas necessitam do equilíbrio dos ciclos biogeoquímicos em que os sistemas naturais seja vegetal, animal ou mineral estão interligados

e dependentes; sendo necessário priorizar a meta de utilizar nossos recursos de forma sustentável.

O manganês, como citado, é um elemento essencial ao organismo animal e vegetal e, uma de suas principais aplicações industrial é seu uso em fertilizantes e rações por ser um dos metais mais abundantes na crosta terrestre (Garcia 1999). Não só o manganês, como os íons metálicos no geral, embora sejam necessários para atividades de uma grande variedade de enzimas e para manutenção estrutural de proteínas, são protegidos no interior das proteínas. Porém quando livres ou fracamente ligados à superfície das proteínas ou outras biomoléculas, os íons metálicos são tóxicos mesmo quando encontrados em baixos níveis, (Laus *et. al.* 2006).

O cobre é um elemento microcontaminante-essencial é amplamente comercializado em ligas metálicas, encanamentos, pesticidas, herbicidas, fertilizantes, tintas anti-incrustantes dentre outros, (Cesar *et. al.* 2011). Assim como o manganês, também auxilia em diversas funções orgânicas, mas tem sido reconhecido como um dos metais pesados mais tóxicos a invertebrados marinhos (Oliveira, 2003).

O chumbo por não ser um elemento essencial a organismos torna-se um preocupante microcontaminante. Outras de suas aplicações comerciais, além das citadas, são vidros, cerâmicas, tintas e cosméticos (Silva *et. al.* 2013). Além dos malefícios já citados os efeitos tóxicos do chumbo se estendem também a biota aquática, como no caso do peixe *C. macropomum* quando submetido a concentrações subletais de cobre e de chumbo promoveu sérios distúrbios fisiológicos e bioquímicos que comprometeram a saúde dessa espécie, (Oliveira 2003).

Os três metais são produzidos industrialmente em conjunto em pilhas e baterias; seus resíduos também são encontrados nas águas de formação derivadas da extração do petróleo assim como no processo de refino do mesmo, (Oliveira, 2003). Na região dos lagos a contaminação por metais pesados, no rio Macaé, foi verificada por Molisani *et. al.* (2013) indicando como principais fontes de emissões antrópicas a agricultura com metais e, a pecuária com nitrogênio e fósforo, sendo a última apontada como a principal fonte de contaminação do rio Macaé.

Os efluentes industriais contendo metais pesados oriundos seja de processos industriais ou de sua extração mineral, tendem a estarem associados. Portanto, não basta que o biossorvente tenha a sua eficiência comprovada na remoção de espécies metálicas presentes em solução

aquosa de forma individual, pois a mistura de contaminantes presentes nos efluentes pode interferir na eficiência do adsorvente. Faz-se necessário estudos que investiguem a influência da mistura de metais no processo de adsorção da biomassa a fim de potencializar o uso deste material como biossorvente (Mimura *et. al.* 2010).

1.3.3 Legislação Ambiental

Em consequência da crescente contaminação dos recursos hídricos, em todo o mundo, por diferentes espécies com diversos graus de toxicidade, os países elaboraram legislações que regulamentam os padrões de qualidade que impõem valores máximos permitidos para uma série de parâmetros biológicos, físicos e químicos (Oliveira, 2007).

De acordo com o Ministério Público do Estado do Rio de Janeiro foi instituído pelo Governo Federal, o Sistema Nacional de Meio Ambiente (SISNAMA) que constitui um sistema articulado de órgãos e entidades das três esferas federativas e com participação da sociedade civil, que visa promover um diálogo contínuo entre as três esferas, objetivando uma melhor gestão ambiental tanto dos recursos hídricos como das unidades de conservação. Segundo o ministério esta rede de interação entre as instituições visa à proteção e melhoria da qualidade ambiental, com base no conceito de responsabilidades compartilhadas e controle social. Esta articulação pode ser melhor compreendida na figura 1.

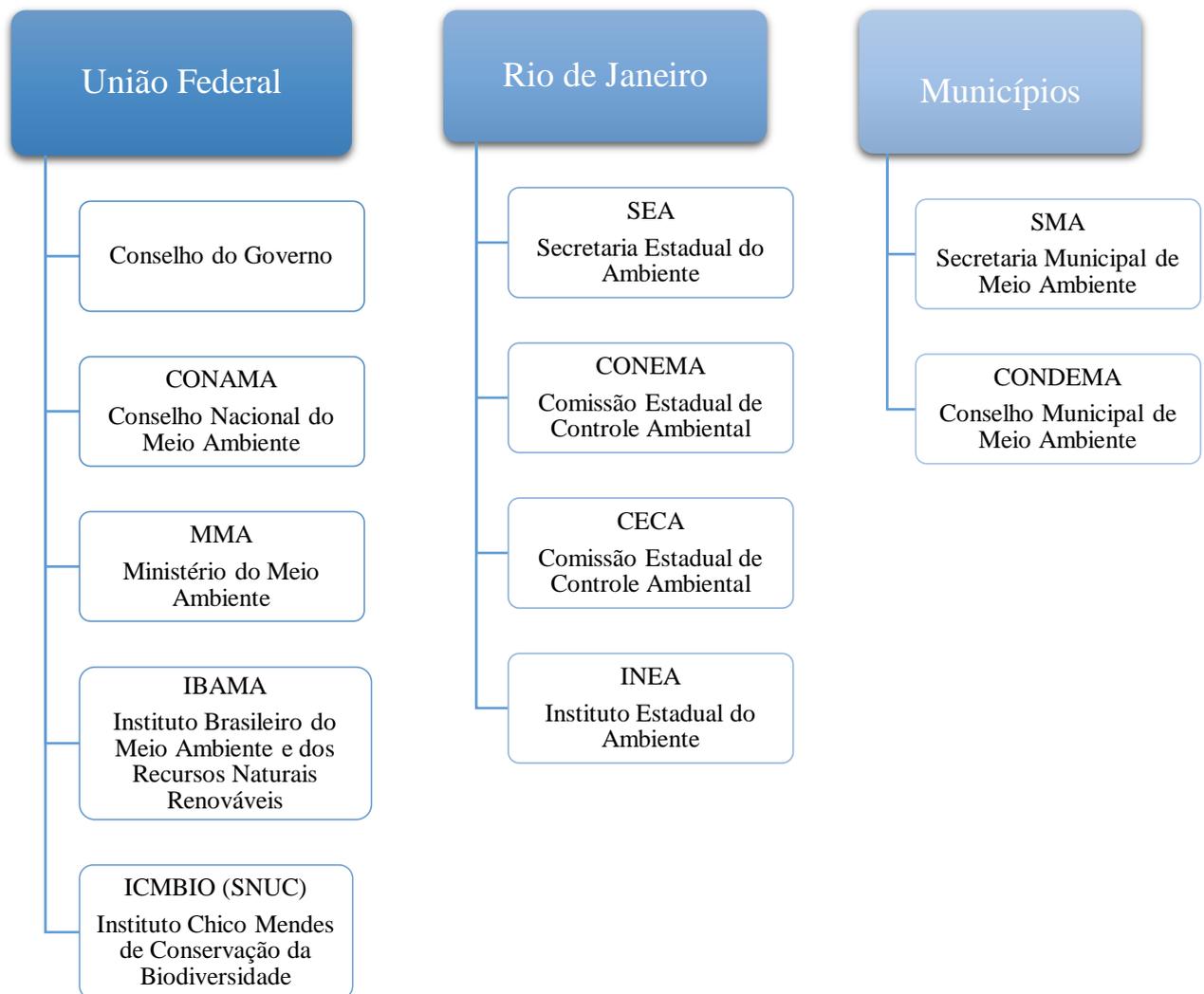


Figura 1: Organograma SISNAMA do estado do Rio de Janeiro

Fonte: www.mprj.mp.br/areas-de-atuacao/meio-ambiente/orgaos-ambientais

Dessa forma, como pode ser observado, o Ministério do meio ambiente em parceria com o estado do Rio de Janeiro possui uma consistente rede de interações entre os órgãos de proteção ao meio ambiente, o que deveria facilitar a manutenção, conservação e preservação de nossos ecossistemas, mediante a sociedade industrial contemporânea. Visando adaptar a economia, baseada na industrialização, às necessidades ambientais. Sendo assim o CONAMA dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (Montanher, 2006). O

CONAMA determina que todo efluente somente poderá ser lançado aos corpos hídricos após o devido tratamento, obedecendo as condições, padrões e exigências dispostos pelas normas aplicáveis, desde que os corpos d'água receptores não tenham sua qualidade alterada.

Na tabela 1, se encontram os valores máximos permitidos para lançamento de efluentes contendo os metais deste estudo de acordo com o CONAM 357.

Tabela 1: Padrões de lançamento de efluentes

Parâmetros inorgânicos	Máximo permitido
Chumbo total	0,5 mg L ⁻¹
Cobre dissolvido	1,0 mg L ⁻¹
Manganês dissolvido	1,0 mg L ⁻¹

FONTE: Adaptado da resolução do CONAMA 357 (2005)

No Brasil, o Fundo Nacional de Saúde, através da Portaria FUNASA 1499/01, estabeleceu o máximo permitido de metais pesados em águas potáveis, como pode ser observado na tabela 2.

Tabela 2: Níveis máximos de metais pesados permitidos em água potável (Portaria FUNASA 1499/01)

Elemento	Concentração máxima (µg L⁻¹)
Al	200
Fe	300
Mn	100
Pb	10
Zn	5000
Cu	2000
Cd	5
Cr	50
As	10
Sb	5
Ba	700
F	1500
Hg	1
Se	10

FONTE: www.mma.gov.br/port/conama/processos/CB5F6214/LODOMETAL.pdf

1.3.4 Macrófitas aquáticas

A vegetação de macrófitas aquáticas de água doce tem um papel ecológico muito importante. Muitas comunidades destas plantas são extremamente produtivas, principalmente em locais com elevado grau de eutrofização. No Brasil, devido ao clima apropriado, diversas espécies apresentam altos índices de reprodução, como no caso de Macaé e Rio das Ostras que possuem uma produção expressiva dessas macrófitas. Essa elevada capacidade de reprodução se dá devido ao meio aquático em que vivem, por receberem nutrientes através de processos naturais, atividades agropecuárias ou mesmo pelo esgoto doméstico. Sob essas condições as macrófitas obstruem rios, lagos e represas, impedindo a navegação e alterando o ecossistema aquático (Kissmann, 1991; Carvalho, 2012).

Já foram relatados alguns casos de ambientes aquáticos infestados por macrófitas, como por exemplo: o da infestação extrema que se deu no Lago Kariba, na África, onde no ano de 1963 ocorreu um recobrimento de 1002 km² pela *Salvinia* sp (Caw, 1982); e o caso de repercussão nacional, que aconteceu na barragem da hidroelétrica de Itá, no norte do Estado do Rio Grande do Sul, no verão do ano 2000, quando a estação hidrelétrica teve as turbinas entupidadas pela mesma macrófita (Camargo 2012).

Devido a alta produtividade de biomassa e a alta capacidade de incorporação de diferentes nutrientes, houve um crescente interesse nas décadas de 60 e 70 em pesquisas que utilizaram as propriedades fisiológicas das macrófitas para remoção de diversos poluentes, incluindo os metais pesados (Wolverton, 1975; Camargo, 2012). Porém foi verificado que o uso dessas plantas *in vivo* não foram satisfatórios, uma vez que se observou o aumento da proliferação de mosquitos, dificuldade no manejo das plantas e alguns casos de intoxicação das mesmas. Somado a esses fatores ainda teve a questão do destino final desta grande quantidade de biomassa contaminada (Muramoto *et. al.* 1983; Camargo, 2012).

Em 1995, Schineider surge com o uso da biomassa de macrófitas secas e trituradas como proposta à biossorção de metais pesados. Dentre as vantagens observadas se pode destacar a facilidade de armazenamento, transporte e diminuição da produção de resíduos. Apresentam um custo de produção bem mais baixo, quando comparado com outros materiais, como por exemplo, carvões ativados (Camargo, 2012).

1.3.5 *Salvinia* sp e *Pistia Stratiotes*

A *Salvinia* sp é o único do gênero da família Salviniaceae; sua forma biológica é planta aquática flutuante. São plantas inferiores, pteridófitos com estrutura simplificada, sua forma pode ser observada na figura 2 (Kissmann, 1991).



Figura 2: *Salvinia* sp

Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Salvinia>

São plantas aquáticas, flutuantes. Caule alongado, delgado, com tricomas septados. Folhas flutuantes inteiras, oblongas, base cordada, ápice arredondado; superfície adaxial papilada; cada papila com 4 tricomas apicais, estes com os ápices unidos; superfície adaxial glabra; superfície abaxial com tricomas simples, septados, ápice agudo, castanhos; nervuras anastomosadas, sem vênulas inclusas. Folhas submersas, pendentes, bastante ramificadas, portando muitos tricomas septados, ápice agudo, castanhos (Sakagami, 2006,).

É nativa, não endêmica do Brasil. Sua distribuição geográfica ocorre no México, América Central, Grandes Antilhas, Guianas, Paraguai, Venezuela, Bolívia, Argentina, Peru, Chile, Equador e Brasil (Kissmann, 1991).

A forma biológica da *Pistia stratiotes* da família Araceae é planta aquática flutuante, como representado na figura 3 (Sousa, 1995).



Figura 3: *Pistia stratiotes*

Fonte: <http://www.fmueller.com/home/aquaristic/tang-plant/floating/pistia-stratiotes>

Erva aquática com raízes estoloníferas. Folhas rosuladas, completas, simples; limbo carnoso e piloso. Inflorescência em espádices com espata verde ou alvacentas. Flores unissexuais, pequenas e amarelas. Fruto baga elipsóide ou ovoide (Sousa, 1995).

Nativa, não endêmica do Brasil. Amplamente distribuída no mundo tropical, sua origem é incerta; sendo sua distribuição mais difundida no mundo (Sousa, 1995).

1.3.6 Principais métodos para tratamento de efluentes contendo íons metálicos

1.3.6.1 Precipitação química

Devido à simplicidade de operação, a precipitação química é a técnica mais utilizada para o tratamento de efluentes contendo metais. Os íons metálicos são precipitados principalmente na forma de hidróxidos ou, às vezes, como sulfetos ou carbonatos. São utilizados o hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e carbonato de sódio como agentes precipitantes (Montanher, 2009). Esta técnica é indicada para efluentes com altas concentrações e altas vazões, não sendo eficiente para concentrações menores que 100 mg L^{-1} (Ahluwalia; 2007). A vantagem desse método está em sua eficiência na diminuição da concentração final e a desvantagem está na produção de grande quantidade de lodo e no uso de grandes quantidades de reagentes químicos (Aksu, 2005).

1.3.6.2 Eletrodeposição

A eletrodeposição é um método eficaz para a recuperação de metais em sua forma pura, utilizando ânodos para a eletrodeposição do metal com insolúveis. As vantagens desse processo são a recuperação do metal, o baixo consumo de reagentes químicos e o baixo custo operacional. As desvantagens são a pouca eficiência na remoção de íons metálicos em baixas concentrações e a necessidade de um maior investimento inicial em comparação a outros métodos (Oliveira, 2007).

1.3.6.3 Processos com membranas

Esta técnica também permite a recuperação do metal. As duas principais técnicas são a osmose reversa e a eletrodialise. As vantagens da técnica são a seletividade que pode ser alcançada com o uso de membranas adequadas; a geração de efluentes com baixa concentração residual tem níveis satisfatórios de espécies metálicas; permitem a recuperação dos íons metálicos. As desvantagens são que o processo não é adequado para efluentes que contenham concentrações elevadas de íons metálicos; a necessidade de retirar partículas em suspensão no

efluente antes do processo de separação ser iniciado para evitar o entupimento da membrana; e alto custo em comparação às outras alternativas (Montanher, 2009).

1.3.6.4 Extração em fase sólida

Na extração em fase sólida as espécies são transferidas de uma fase líquida para uma fase sólida. A fase sólida geralmente utiliza materiais como sílica, carvão ativado ou polímeros orgânicos, que têm como características serem partículas pequenas e porosas. A extração pode ser feita de duas formas: por colunas empacotadas com a fase sólida e percolada com a fase líquida ou por contato da fase sólida com o líquido misturados e mantidos sob agitação por um tempo determinado. Esses mecanismos se dão por troca iônica e sorção. Na troca iônica, íons na superfície da fase sólida são substituídos por íons de carga similar presentes na fase líquida. A troca iônica é indicada para tratamento de efluentes industriais contendo baixas concentrações de íons metálicos. As desvantagens são o alto custo das resinas trocadoras e a necessidade de pré-tratamento adequado do sistema (Montanher, 2009).

1.3.6.5 Bioissorção de metais pesados

A bioissorção é definida como a remoção de compostos em solução aquosa por um material biológico. Essa remoção pode ocorrer de três formas: por adsorção, absorção e sorção, sendo que na primeira ocorre a incorporação de um soluto na interface ou superfície e na segunda o processo de acumulação se dá pela interpenetração de um soluto em outra fase. E o último termo é aquele em que a incorporação ocorre pelos dois processos (Schinneider, 1995). A figura 4 indica os processos de absorção e adsorção em sólido.

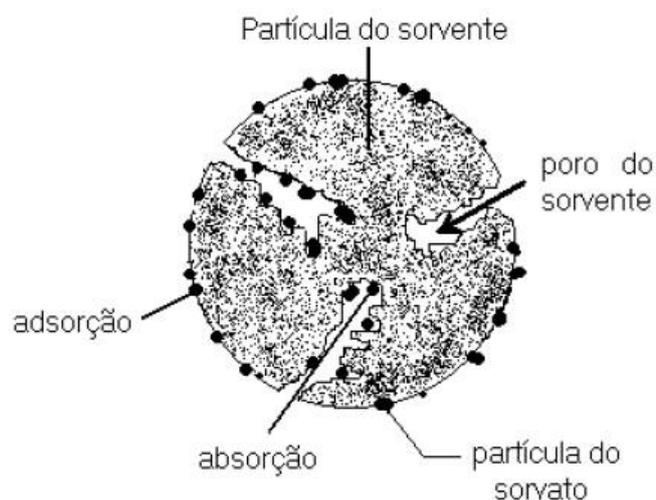


Figura 4: Processos de adsorção e absorção, (Montanher, 2009)

Diversos seres vivos são capazes de realizar a sorção de metais, como por exemplo, bactérias, fungos, microalgas, algas gramíneas e plantas aquáticas. Também são capazes de acumular metais, parte ou tecidos específicos de alguns vegetais, como casca de cereais, bagaço de frutas e sementes (Schinneider, 1995).

Apesar de alguns estudos indicarem que a biomassa viva é capaz de incorporar metais, esse acúmulo se dá através de vias metabólicas o que limita a tolerância dos metais no organismo, enquanto a biomassa morta apresenta a vantagem do teor do metal no efluente não ser um problema, bem como os processos de adsorção e dessorção permitirem a recuperação dos metais (Muramoto *et. al.* 1983; Schinneider, 1995). Pode-se ressaltar também que o resíduo final da biomassa morta é menor quando comparado com a biomassa viva que possui grande quantidade de água em sua estrutura, o que também dificulta a sorção dos metais.

Na indústria a sorção é um dos mecanismos mais eficientes e econômicos, sendo o carvão ativado um dos materiais mais utilizados para a remoção de diversos contaminantes. Porém a desvantagem de sua utilização está no alto custo de sua obtenção. Dessa forma diversos materiais biossorbentes tem sido estudados com objetivo de propor um destino sustentável a rejeitos biodegradáveis e baratear os tratamentos de efluentes.

1.3.7 Casos recentes de contaminação por metais pesados no Brasil

A contaminação por metais pesados, como já relatada, é uma questão não só alarmante como infelizmente atual, tendo ocorrido alguns casos de contaminação por metais pesados no Brasil no anos últimos dois anos.

Um caso de contaminação relatado, em agosto deste ano, cujas proporções foram além do âmbito ambiental, foi em uma escola municipal de Guarulhos, São Paulo onde alunos e professores tiveram nível de cobre aumentado no sangue devido a presença de vapor tóxico no terreno da escola. Em 2011, foi identificado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, que o curso d'água que passa debaixo da unidade escolar estava contaminado por substâncias tóxicas e metais pesados, como mercúrio, arsênio e cobre. E esses resíduos provinham da empresa multinacional Umicore, que atua na área de metais e mineração. Essa contaminação contínua alterou não só os níveis de cobre, como também os níveis de mercúrio e arsênio no sangue provocando uma série de reações em alunos e funcionários como queda de cabelo, perda de memória, diarreia entre outros. Vale ressaltar que esta escola é frequentada por alunos de 9

meses a 11 anos, ou seja ainda são desconhecidos os efeitos que esta contaminação poderá causar até a fase adulta dessas crianças (www.g1.globo.com).

Outro caso espantoso, foi em novembro deste ano quando o defensor público Marcelo Novaes denunciou em audiência pública a contaminação por metais pesados e agrotóxicos nas águas de abastecimento do estado de São Paulo. Segundo o defensor esta água imprópria para consumo estaria sendo fornecida há mais de seis meses na região de Santo André e adjacências chegando a atingir cerca de um milhão e meio de pessoas, que poderiam ter consumido água com teores acima do permitido de níquel, chumbo, cádmio e diversos agrotóxicos. De acordo com a reportagem cerca de 40% do esgoto industrial e doméstico são tratados em Santo André, ainda assim segundo a professora da Universidade Federal de Santa Catarina, Sonia Corina Rés, as estações de tratamento de São Paulo fazem apenas o tratamento de resíduos biológicos e turbidez, não se estendendo aos componentes químicos presentes nos efluentes; segundo a reportagem o destino dessa água tratada de forma indevida são os mananciais de abastecimento (www.redebrasilatual.com.br).

Em fevereiro deste ano o Inmetro (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia) encontrou bijuterias com concentrações de metais pesados cerca de 60 vezes acima do permitido na Europa e Estados Unidos. No Brasil ainda não existe regulamentação para os níveis de metais em bijuterias. Segundo o órgão essas bijuterias geralmente mais baratas, importadas da Ásia, tem misturados a elas metais pesados para barateá-las. Essas misturas de metais como chumbo e cádmio são cobertas por um banho metálico que as protegem, porém quando o banho não é de qualidade, rapidamente a bijuteria oxida com o suor, que faz com que os metais migrem para a pele e organismo. Além disso ressalta-se a questão de quando o metal pesado é descartado em lixões contaminando o solo e as águas subterrâneas. O Inmetro está propondo limite máximo para o uso de cádmio e de chumbo nas jóias e bijuterias no Brasil (www.g1.globo.com).

Em setembro de 2014, pesquisadores de Universidade Estadual do Rio Grande do Norte, constataram que a contaminação por metais causaram o encalhe de 30 golfinhos no Rio Grande do Norte, na praia de Upanema em Areia Branca. Após análise de amostras dos animais mortos, foram encontrados 20 vezes mais mercúrio no sangue do que os padrões internacionais estabelecidos. Essa alta concentração de metal baixa a imunidade do golfinho fazendo com que parasitas normalmente encontrados no intestino migrem para uma região da cabeça conhecida por bulas timpânicas, que servem para o animal se orientar espacialmente. Com isso, os golfinhos

ficaram desorientados e perderam o rumo, encalhando na praia de Upanema, explica um pesquisador (www.g1.globo.com).

Em março deste ano pesquisadores da Universidade Estadual Paulista, apontaram que a poluição no litoral de São Paulo é responsável pelo aparecimento de caranguejos mutantes. De acordo com o estudo, foram encontradas concentrações acima dos níveis permitidos de cádmio, cobre, chumbo e mercúrio nos materiais coletados nos municípios de Bertioga, Cubatão, São Vicente, Cananeia e Iguape. Segundo os pesquisadores, a contaminação do meio ambiente é proveniente do Polo Industrial de Cubatão, do Porto de Santos e dos lixões instalados na região. Alguns caranguejos já nascem com anomalia e outros sofrem má formação ao longo do tempo por conta dos metais pesados. Cabe ainda ressaltar que os pesquisadores alertam para o consumo desses caranguejos que são maiores e mais “suculentos”, porém são os que apresentam maior concentração de metais, que são amplamente comercializados, o que compromete a saúde dos brasileiros (www.olhardireto.com.br).

Em meio a esses lamentáveis episódios, em novembro deste ano a prefeitura de Belo Horizonte propôs a descontaminação da Lagoa da Pampulha até 2018. O projeto tem como proposta que em 22 meses, espera-se que a lagoa alcance a classe 2, podendo tornar-se, inclusive, balneável. De acordo com a prefeitura o pagamento será feito em parcelas de acordo com os resultados obtidos em cada etapa do projeto, em que a concessionária apresentará relatórios dos resultados a cada três meses. O valor total para a despoluição da lagoa com cerca de 18 km de perímetro e cerca de 3 milhões de metros cúbicos de água será de 30 milhões de reais (<http://www.otempo.com.br>).

Por fim, em 5 de novembro deste ano, o rompimento da barragem de Fundão na unidade industrial de Germano, provocou uma onda de lama que devastou os distritos entre Mariana e Ouro Preto (cerca de 100 km de Belo Horizonte), . Os rejeitos foram levados pelo Rio Doce, afetando ainda dezenas de cidades na Região Leste de Minas Gerais até o Espírito Santo, com a falta de água potável. Os rejeitos que desaguaram no mar já avançaram mais de 10 quilômetros em linha reta no mar do Espírito Santo. Já no sentido paralelo, o material ocupa uma faixa de mais de 40 quilômetros, atingindo as praias de Regência e Povoação, em Linhares. A mineradora Samarco é a empresa que beneficia o minério na região, aumentando seu teor de ferro, para depois exportar a outros países. Os rejeitos dessa exploração eram estocados pelas barragens.. (www.g1.globo.com). Os impactos ainda não podem ser mensurados uma vez que os metais lançados no ambiente podem gerar consequências complexas como vistas nas reportagens anteriores, em que são necessários anos de pesquisas e políticas públicas para mensurar e mitigar os efeitos deste acidente que está sendo

considerado o maior desastre ambiental da história do país. Abaixo seguem as figuras 5 e 6 com as imagens de antes e depois do acidente e figura 7 com a lama encontrando o mar no Espírito Santo.



Figura 5: Imagem da região de Mariana antes e depois do acidente.

Fonte: www.especiais.g1.globo.com/minas-gerais/2015/antes-depois-barragens-em-mariana



Figura 6: Imagens aéreas da região afetada antes e depois do acidente

Fonte: www.especiais.g1.globo.com/minas-gerais/2015/antes-depois-barragens-em-mariana



Figura 7: Encontro do Rio Doce inundado com lama após rompimento chega ao mar

Fonte: www.g1.globo.com/espirito-santo/noticia/2015/11/barreira-de-9-km-nao-impede-chegada-de-mancha-de-lama-ao-mar-no-es.html

Esses casos servem para atestar o quanto se fazem necessárias políticas públicas de fiscalização bem como a mudança na percepção da real necessidade da sociedade em cobrar de empresas que façam o tratamento dos efluentes bem como que os órgãos públicos desenvolvam urgentemente projetos de saneamento básico. Uma vez lançados no ambiente os resíduos industriais afetam a todos indiscriminadamente.

Em caráter de reflexão a despoluição da Lagoa da Pampulha nos faz indagar sobre os limites humanos em reverter os impactos ambientais que causamos. Por exemplo, o custo até o momento foram de 30 milhões para despoluir 3 milhões de metros cúbicos em dois anos, projeto que está em andamento, mas não há garantias que obterá sucesso assim como se o custo final será mantido. Isso tudo para despoluição de uma lagoa, mas quanto de tecnologia, tempo e dinheiro possuímos para despoluir os outros lagos, lagoas e rios, ainda sem pensar no oceano. É imprescindível que o tratamento de resíduos se torne uma realidade, assim como a fiscalização pública se torne eficaz.

1.3.8 Tratamento estatístico de dados

A validação dos resultados surge da necessidade de assegurar que o modelo proposto reflete o comportamento do elemento (Ribani, 2004). O tratamento estatístico dos dados obtidos determina se os resultados possuem confiabilidade e reprodutibilidade através dos limites de confiança, dos erros, da precisão, da exatidão, dos desvios, da rejeição ou da aceitação dos resultados, entre outros.

Quando se trata de estatística, todo resultado tem um grau de incerteza e para estabelecer segurança sobre o resultado obtido é necessário estabelecer uma fronteira por onde o resultado pode transitar. Estabelecendo esse intervalo pode-se quantificar o nível de confiança do resultado. Para que este nível de confiança seja obtido é preciso estabelecer o erro que estaremos cometendo ao afirmar que o resultado está entre um intervalo. Por exemplo, ao afirmar que, 95 das vezes num total de 100, o resultado obtido está dentro do intervalo, a margem erro será de 5%, ou seja, determinam um intervalo de confiança, no qual deverá estar o verdadeiro valor (Corrêa, 2003).

Os erros que acompanham uma medida podem ser classificados como sistemáticos ou indeterminados. O primeiro tipo de erro está relacionado aos instrumentos, reagentes e operacionais, em que este último deve a qualquer custo ser minimizado, pois está relacionado à inaptidão do operador. Nem as análises químicas e nem a estatística tratam dos erros

determinados. O segundo tipo de erro é indefinido, imensurável e varia imprevisivelmente (Santana, 2013).

Para que tanto o limite de confiança como a determinação dos erros sejam estabelecidos, é preciso que todos os testes efetuados sejam feitos mais de uma vez, obtendo-se réplicas de resultados próximos. É então feito uma média aritmética dos resultados, sendo imprescindível que haja uma proporcionalidade aceitável entre a média obtida e o valor de cada réplica, do contrário se obteria um valor falso (Santana, 2013). O cálculo para obtenção da média é dado pela equação 1:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{N} \quad \text{Equação 1}$$

Onde \bar{x} = Média aritmética; $x_1 = x_2 = x_3 = \dots = x_n$ = amostra; N = número total de amostras.

A média aritmética é acompanhada por uma diferença entre os valores medidos chamada de desvio padrão (dp) (Santana, 2013), dado pela equação 2, para poucos dados obtidos:

$$dp = \sqrt{\frac{((x_1 - \bar{x}) + \dots + (x_n - \bar{x}))^2}{(n-1)}} \quad \text{Equação 2}$$

Dessa forma quanto menor o valor de dp maior a precisão do experimento, mas não significa que o experimento obteve exatidão. Sendo precisão definida como a capacidade de um método ou experimento fornecer valores próximos. E exatidão como a capacidade de obter respostas próximas ao valor verdadeiro (Santana, 2013). Dessa forma a análise estatística dos resultados é uma importante ferramenta para mensurar o quão exato é o experimento. Ainda pensando na precisão outra forma de mensurar a precisão de dados é através do coeficiente de variação que é dado pelo dp dividido pela média amostral.

Dentre os modelos estatísticos a serem usados um dos mais simples e comuns para um número pequeno de amostras é o teste t, em que se compara a média dos resultados com um valor de referência (valores tabelados de t), e compará-lo com o nível de confiança associado (Santana, 2013). Neste estudo será utilizado o intervalo de confiança de 95%.

1.3.9 Caracterização físico-química (PCZ)

A caracterização físico-química é uma etapa importante na obtenção de novos materiais adsorventes, no caso do presente estudo, foi uma etapa importante tanto para a caracterização dos biossorventes e como também para compreensão do processo de interação que ocorre entre o biossorvente e os metais aqui estudados durante a sorção.

O ponto de carga zero (PCZ), é definido como o ponto de pH onde a superfície do material adsorvente é neutra (Regalbuto e Robles, 2004). O valor do pH da solução é um importante parâmetro para que o processo de adsorção seja bem sucedido, uma vez que é preciso que haja uma diferença de potencial entre as cargas de adsorbato e adsorvente. Assim, a superfície do adsorvente é positivamente carregada em valores de pH da solução menores que o PCZ e negativamente carregada para valores de pH maiores que o PCZ (Moreno-Castilla, 2004; Bansal, 2005; Zago, 2010).

1.3.10 Determinação dos grupos funcionais de acordo com a metodologia de titulação de Boehm

A determinação dos grupos funcionais é uma ferramenta importante para compreender o mecanismo de adsorção de materiais adsorventes. A técnica para obtenção dos grupos funcionais desenvolvida por Boehm (2002) consiste em, através de uma técnica simples por titulação ácido base, obter os grupos funcionais ácidos, básicos, lactânicos e fenólicos presentes em adsorventes.

A metodologia consiste em neutralizar os grupos funcionais: o HCl que neutraliza os grupos básicos; o NaOH os grupos carboxílicos, fenólicos e lactânicos; o Na_2CO_3 os grupos carboxílicos e lactânicos; o NaHCO_3 somente os grupos carboxílicos (Boehm, 2002; Cambuim, 2009; Zago, 2010).

1.3.11 Análise da área superficial

A análise da área superficial de adsorventes é uma importante ferramenta para caracterizar o poder de adsorção do adsorvente, cujo tamanho dos poros e sua distribuição estão diretamente relacionadas à sua capacidade de incorporar gases e líquidos a sua superfície (Zago 2010).

A área superficial específica é composta pela soma da área interna e externa da partícula, em que a interna é a soma das paredes internas dos sulcos, dos poros e das cavidades com profundidade maior que o comprimento e com abertura para o exterior. Dessa forma quanto maior o número de microporos maior será a área superficial interna do material particulado e, por consequência, maior a área da superfície específica, enquanto que a área superficial externa é composta pela soma das cavidades de menor profundidade, das imperfeições e das fissuras que estão distribuídas na superfície do material, os chamados meso e macroporos, (Cessa et. al. 2009). Sendo dessa forma proporcional a relação do número de meso e macroporos com a área

superficial externa da partícula. Se faz necessário a avaliação da distribuição de poros para um maior detalhamento da área superficial. A classificação dos poros é dada por: microporos com diâmetro menor que 20 Å; mesoporos com diâmetro entre 20 e 500 Å e macroporos maior que 500 Å (Sing et. al. 1985).

Os microporos são responsáveis por proporcionar à partícula uma maior capacidade de interagir com moléculas de pequenos diâmetros, enquanto os mesoporos favorecem a interação com moléculas grandes. Em contrapartida os macroporos têm a função de transportar moléculas gasosas, não contribuindo significativamente para a adsorção (Kaneco, 1994).

O método utilizado para calcular o tamanho dos poros e sua distribuição das biomassas foi baseado no modelo matemático BJH (desenvolvido por Brarret, Joyner e Holanda), que se baseia no esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão através da equação de Kelvin. Pode ser aplicado tanto a adsorção quanto a dessorção da isoterma (Zago, 2010). A superfície acumulativa, o volume e o diâmetro médio dos poros são obtidos com base na isoterma de adsorção de 17 a 300 Å, (Santana et. al. 2012).

A determinação da área superficial específica foi feita através da teoria de BET, desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller em 1938, que ao desenvolver a equação 3, obtida através da isoterma de adsorção obteve valores de referência com o intuito de relacioná-los com a área específica do sólido a fim de obter a capacidade de adsorção do mesmo (Zago, 2010; Santana et. a.2012).

$$V_a = \frac{P \times V_m \times C_{BET}}{(P_0 - P) \times \left[1 + \frac{(C_{BET} - 1)P}{P_0} \right]} \quad \text{Equação 3}$$

Onde: V_a = Volume de gás adsorvido à pressão P (mL); V_m = Volume de gás adsorvido na monocamada (mL); C_{BET} = Constante relativa ao tamanho do poro; P = Pressão (mmHg) e P_0 = Pressão de saturação do gás (mmHg).

1.3.12 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é a relação entre a concentração de adsorbato no fluido e nas partículas do adsorvente no equilíbrio, em uma dada temperatura (Maccabe, 1993).

O estudo da isoterma de adsorção auxilia na descrição de como adsorvatos interagem com adsorventes. Alguns dos modelos mais aplicados para isotermas são as Isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em uma única camada em que os sítios ativos responsáveis pela sorção estão igualmente distribuídos pela superfície do adsorvente, sendo a interação adsorbato/adsorvente a mesma em toda a sua superfície (Stafussa, 2014).

Para o modelo de Langmuir foi aplicada a equação 4 na forma linear e plotado o gráfico de C_e/q_e ($g L^{-1}$) x C_e ($mg L^{-1}$):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 K_L} + \frac{C_e}{q_0} \quad \text{Equação 4}$$

Onde C_e ($mg L^{-1}$) é a concentração do adsorbato no equilíbrio, q_e ($mg g^{-1}$) a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente. O parâmetro q_{max} (limite de saturação $mg g^{-1}$) está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e K_L (constante de Langmuir) ($L mg^{-1}$). Outro parâmetro importante é a constante R_L (parâmetro de equilíbrio) que dá importantes sinais sobre a compatibilidade de adsorção, dado pela equação 5, em que C_0 é a concentração inicial adsorvida em solução aquosa em mgL^{-1} , K_L ($L mg^{-1}$) é a constante de Langmuir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Equação 5}$$

Dos possíveis valores a serem encontrados tem-se os seguintes casos: $0 < R_L < 1$, a adsorção é favorável, para $R_L > 1$ a adsorção é desfavorável, $R_L = 1$ indica linearidade de adsorção e $R_L = 0$ a adsorção é irreversível (Bera et al., 2013; Stafussa, 2014).

Para o modelo de Freundlich considera-se que a adsorção ocorre em multicamadas e o adsorvente tem superfície heterogênea. Utilizando a equação 6 linearizada e plotando o gráfico $\log q_e$ x $\log C_e$.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Equação 6}$$

Onde K_F (Lg^{-1}) é a constante relacionada a capacidade de adsorção e n a intensidade, na qual para valores na faixa de $1 < n < 10$ a adsorção é favorável. E se $1/n$ estiver na faixa de 0 a 1 a superfície pode ser considerada heterogênea.

O modelo de Dubinin-Radushkevich auxilia a determinar se a adsorção é física ou química. Obtendo-se as constantes através da plotagem do gráfico de $\ln q_e$ ($mol g^{-1}$) x ϵ^2 x 10^8 (J^2/mol^2) e pela equação 7:

$$\ln q_e = \ln q_{max} - \beta \varepsilon^2 \quad \text{Equação 7}$$

Onde q_{max} representa a capacidade máxima teórica (mol g^{-1}), β é a constante do modelo Dubinin-Radushkevich [$\text{mol}^2 (\text{kJ}^2)^{-1}$], ε é o potencial Polanyi (Hamayun et al., 2014). Para determinar se a adsorção é física ou química utiliza-se a equação 8:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad \text{Equação 8}$$

Onde E (kJ mol^{-1}) energia livre de adsorção, tendo como parâmetro $E > 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ a adsorção é física e $8 < E < 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ a adsorção é química (Boyd e Soldano, 1953; Hasany et al., 2001; Maciel et al., 2013).

1.3.13 Modelos cinéticos

Os resultados obtidos da cinética podem ser aplicados a modelos que auxiliam entender como ocorre a interação entre o adsorbato e adsorvente. Os mais aplicados são o de pseudo-primeira ordem, desenvolvido por Lagergren, cuja principal característica é adsorção de um sítio ativo do adsorvente, em que o número de íons metálicos é superior ao de sítios ativos. O de pseudo-segunda ordem, desenvolvido por Ho, em que o adsorbato interage com dois sítios ativos do adsorvente e baseia-se na capacidade de adsorção no equilíbrio (Holanda, 2010 e Silva, 2014). E difusão intrapartícula, desenvolvido por Weber e Morris, onde o adsorbato entra nos poros do adsorvente. A equação parte do pressuposto que a isoterma obtida segue o modelo de Freundlich (Moon e Lee, 1983). As equações de cada modelo estão representadas na tabela 3.

Tabela 3 Equações dos modelos cinéticos

Pseudo-primeira ordem	$\log(q_{max} - q_t) = \log q_{max} - \frac{K_1}{2,303} \times t$
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_{max}^2} + \frac{1}{q_{max}} \times t$
Difusão intrapartícula	$q_t = K_p \times t^{\frac{1}{2}}$

A fim de verificar a qual dos modelos cinéticos propostos acima as biomassas seguem, é feita a plotagem dos dados do tempo de equilíbrio, em função das equações da tabela 1. É obtido então o coeficiente de determinação (R^2), de cada função, onde R^2 tem que ser maior que 0,90 para ser validado estatisticamente e, assim, considerar que a biomassa segue determinado

modelo. Para a validação estatística dos modelos cinéticos os gráficos e as equações da reta foram obtidos a partir do software OriginPro 2015. Esse mesmo procedimento é feito para modelos de Langmuir, *Freundlich* e Dubinin-Radushkevich.

1.3.14 Estudos termodinâmicos

A variação da temperatura auxilia na obtenção de outras informações pertinentes ao mecanismo de adsorção, como a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), a espontaneidade do processo com a variação da entalpia (ΔH) e a ordem do sistema após a sorção com a variação de entropia (ΔS) (Montanher, 2009; Malik, 2005; Aksu, 2005).

Esses dados podem ser obtidos através do gráfico de $\ln(K_{ad})$ versus $1/T$ (gráfico de Van't Hoff), obtendo a partir de sua linearização, os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS com o coeficiente angular e linear da equação da reta, respectivamente como na equação 9. E o ΔG é obtido pela equação 10 (Gök, et al., 2008; Karthikeyan et al., 2005; Kalavathy et al., 2005; Cambium, 2009).

$$\ln K_{ad} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Equação 9}$$

Onde K_{ad} = constante de equilíbrio no processo de adsorção; R = constante dos gases, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; T = temperatura, K.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Equação 10}$$

Valores negativos de ΔG indicam que o processo de adsorção é espontâneo. A natureza da adsorção é obtida pelo ΔH cujos valores positivos indicam adsorção exotérmica e negativos, endotérmica. E o ΔS negativo indica diminuição na aleatoriedade na interface sólido-solução e, que nenhuma mudança significativa ocorre na estrutura interna do adsorvente após o processo de adsorção (Gök, et al., 2008; Dias, 2013; Cambium, 2009).

A constante de equilíbrio no processo de adsorção, K_{ad} , pode ser obtida a partir da equação 9, calculada para os valores no equilíbrio de cada temperatura.

Capítulo 2- *Testes Preliminares*

2.1 Metodologia

2.1.1 Preparo dos adsorventes in natura

Foi coletado um lote único com as duas espécies de macrófitas para serem utilizadas no presente trabalho: a *Salvinia* sp e *Pistia stratiotes*. A coleta foi realizada na Lagoa do Iriri, no município de Rio das Ostras – RJ sob autorização da Secretaria Municipal do Ambiente, Sustentabilidade, Agricultura e Pesca de Rio das Ostras.

As macrófitas foram lavadas em água corrente e com água destilada a fim de retirar os sais e impurezas ainda presentes em sua superfície, provenientes da lagoa. Em seguida, as mesmas foram secas ao sol e trituradas em liquidificador. Após estes procedimentos, foram obtidas as biomassas “in natura” que também serão utilizadas em testes de adsorção. O adsorvente obtido da *Salvinia* sp recebeu a denominação de **SS** (*Salvinia* in natura), e o adsorvente proveniente da *Pistia stratiotes*, **PS** (*Pistia* in natura).

2.1.2 Preparo dos adsorventes quimicamente modificados

Parte das amostras in natura (secas e trituradas) foi submetida a modificações químicas. Diferentes tratamentos químicos foram realizados para modificar a superfície das macrófitas intencionando obter o melhoramento de sua capacidade adsorptiva.

O primeiro método consistiu em colocar 20 g de SS (*Salvinia* in natura) em contato com 800 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ (solução a partir Ácido Clorídrico 37% P.A/ACS Neon Comercial Ltda), em placa de agitação por duas horas e, em seguida, lavou-se com água destilada até pH neutro e secadas em estufa a 70 °C por cerca de doze horas. O mesmo procedimento foi realizado para a PS (*Pistia* in natura) e para a mistura de 50% de cada espécie (ou seja, 10 g de SS com 10 g de PS), que será chamada de MB HCL .

O segundo método foi realizado utilizando 20 g de cada macrófita e 800 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (Hidróxido de sódio em micropérola P.A. 99,5% Neon Comercial Ltda), e agitação por duas horas, sendo em seguida, realizada a filtração, lavagem, com água destilada, da biomassa até pH neutro e secagem na estufa a 70 °C por cerca de 12 horas.

O terceiro método de modificação química consistiu em utilizar 20 g de cada macrófita em contato com uma solução de KH₂PO₄ (Fosfato de potássio anidro P.A. 99% Vetec Química

Fina Ltda), 1,0 mol L⁻¹ e agitação por duas horas. Após este período, foi feita a filtração, lavagem, até pH neutro, e secagem em estufa.

O quarto método realizado para modificação de superfície foi colocar 20 g de cada macrófita em NaOH 0,1 mol L⁻¹ e agitação por 2 horas, sendo em seguida realizada a filtração e lavagem com água destilada até pH neutro. Em seguida, lavou-se também as biomassas com etanol (Álcool Etílico 95% Isofar Indústria e comércio de produtos químicos Ltda), e acetona (Acetona PA 99,5% Neon Comercial Ltda), e finalmente seca na estufa a 70 °C por duas horas.

Abaixo segue a tabela 4 como os nomes de referência dados aos adsorventes obtidos:

Tabela 4 Determinação da nomenclatura utilizada para as biomassas

Nome	Metodologia
SS	<i>Salvinia</i> sp apenas seca e triturada
SS NaOH	<i>Salvinia</i> sp tratada com solução NaOH
SSOH	<i>Salvinia</i> sp tratada com solução NaOH lavada com etanol e acetona
SS HCl	<i>Salvinia</i> sp tratada com solução HCL
SS KH ₂ PO ₄	<i>Salvinia</i> sp tratada com solução KH ₂ PO ₄
PS NaOH	<i>Pistia stratiotes</i> tratada com solução NaOH
PS HCL	<i>Pistia stratiotes</i> tratada com solução HCL
PS KH ₂ PO ₄	<i>Pistia stratiotes</i> tratada com solução KH ₂ PO ₄
PS	<i>Pistia stratiotes</i> apenas seca e triturada
MB NaOH	Mistura de 1:1 de <i>Salvinia</i> sp e <i>Pistia stratiotes</i> tratada com solução NaOH
MB	Mistura de 1:1 de <i>Salvinia</i> sp e <i>Pistia stratiotes</i> sem tratamento químico
MBOH	Mistura de 1:1 de <i>Salvinia</i> sp e <i>Pistia stratiotes</i> tratada com solução NaOH em seguida lavada com etanol e acetona

Devido ao número de biossorventes obtidos, testes preliminares de adsorção foram realizados a fim de verificar a capacidade de adsorção das biomassas produzidas e também selecionar as mais eficientes.

2.1.3 Testes preliminares de adsorção

Foram preparadas diversas soluções para ensaios de biossorção de Pb (II) a partir do sal de nitrato, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, da Dinâmica Química Contemporânea LTDA. 99% de pureza. As soluções utilizadas não foram padronizadas, pois foi considerado, nos cálculos, a concentração final obtida dos brancos, feitos em duplicata. Este procedimento foi adotado pois, durante os testes de adsorção pequenas perdas ocorrem, como por exemplo, adsorção das paredes internas dos frascos de vidro.

Para a realização da determinação de Pb(II) utilizou-se um espectrômetro de absorção modelo 3300 – Perkin Elmer, o comprimento de onda da lâmpada de cátodo oco de chumbo foi de 283,3 nm e a largura da fenda 0,7 nm. A fim de minimizar os efeitos de possíveis interferências, as análises das amostras foram feitas com curva de adição padrão.

Testes preliminares de adsorção foram realizados com todos os adsorventes obtidos com a finalidade de verificar os de melhor eficiência e assim adotar a metodologia mais eficaz. Para estes testes de adsorção foram colocados 500 mg de cada adsorvente em contato com 100 mL de solução 5 e 50 mg L^{-1} de Pb(II) por uma hora, em placa de agitação. Os testes foram feitos em triplicata para as amostras e duplicata para o branco. Em seguida filtradas e armazenadas em frascos de plástico em refrigerador para posterior análise. A determinação do chumbo residual na amostra foi realizada através da técnica de espectrometria de absorção atômica.

Após os testes preliminares de adsorção, foi feita uma primeira seleção dos adsorventes que apresentaram melhor eficiência. Após isto, um segundo teste de adsorção foi realizado com os melhores adsorventes selecionados nos testes preliminares. Colocou-se 100 mg de cada adsorvente em contato, por uma hora, com solução de Pb 200 mg L^{-1} . Os testes foram feitos em triplicata para as amostras e duplicata para o branco. Em seguida filtradas e armazenadas em frascos de plástico em refrigerador para posterior análise.

2.1.4 Tratamento estatístico dos dados

Neste trabalho, devido a necessidade de otimizar tempo e custos, os experimentos foram feitos em sua maioria em triplicata pois esse procedimento, muito comum em química analítica, está relacionado com a estimativa da concentração da amostra no analito, em que a análise em triplicata possui um intervalo de confiança e N-1 graus de liberdade dentro do limite crítico para distribuição de t de Student (Santana, 2013).

Neste trabalho foi utilizado o programa estatístico Action 2.8 para o tratamento de dados estatísticos. As análises foram feitas pelo teste-T student. A escolha do programa se deu por se tratar de um software livre, de fácil aplicação e resultados seguros.

2.2 Resultados e Discussão

2.2.1 Testes de Adsorção Preliminares

Os testes preliminares foram realizados para seleção dos bioadsorventes mais eficientes na adsorção do Pb(II). Como pode ser verificado na figura 8, todos os bioadsorventes adsorveram o metal, entretanto, houve diferença na eficiência dos mesmos. Os bioadsorventes provenientes da *Salvinia* sp mostraram melhores resultados em relação aos bioadsorventes provenientes da *Pistia stratiotes*.

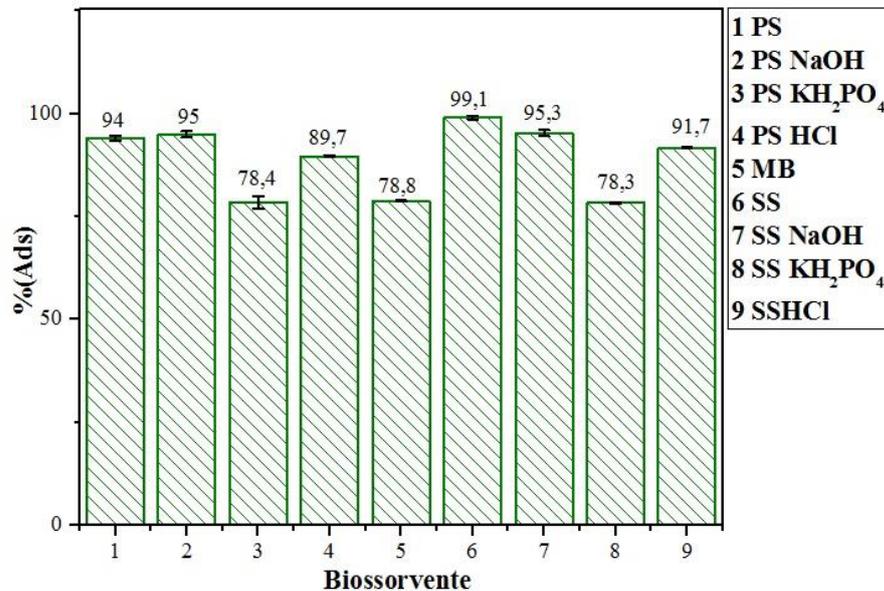


Figura 8: Teste de adsorção das biomassas com solução de Pb II. Concentração da solução de Pb 50 mg L⁻¹; massa dos bioadsorventes 500 mg; volume da solução 100 mL (dp 0,01 a 1,60)

A SS obteve melhor resultado e a SS NaOH apresentou o segundo melhor resultado, sendo assim selecionada para o segundo teste eliminatório.

O segundo teste para avaliação do desempenho dos bioadsorventes foi realizado. Foram selecionados dos testes preliminares os bioadsorventes SS NaOH e SS. Além disso, foram utilizados os bioadsorventes MBOH e SSOH, ambos modificados com solução de NaOH e posterior lavagem com etanol e acetona. E por fim também foi feito o teste com a mistura das espécies quimicamente modificadas apenas com NaOH (MB NaOH).

A figura 9 mostra os resultados destes testes, e como pode ser observado, o biossorbente MBOH obteve melhor desempenho. Como pode ser verificado, a modificação da superfície com NaOH em seguida lavados com etanol e acetona para a mistura de espécies (MBOH), aumentou a eficiência na adsorção do Pb(II). Como não houve uma diferença significativa da adsorção da SS NaOH com a SSOH a segunda foi selecionada.

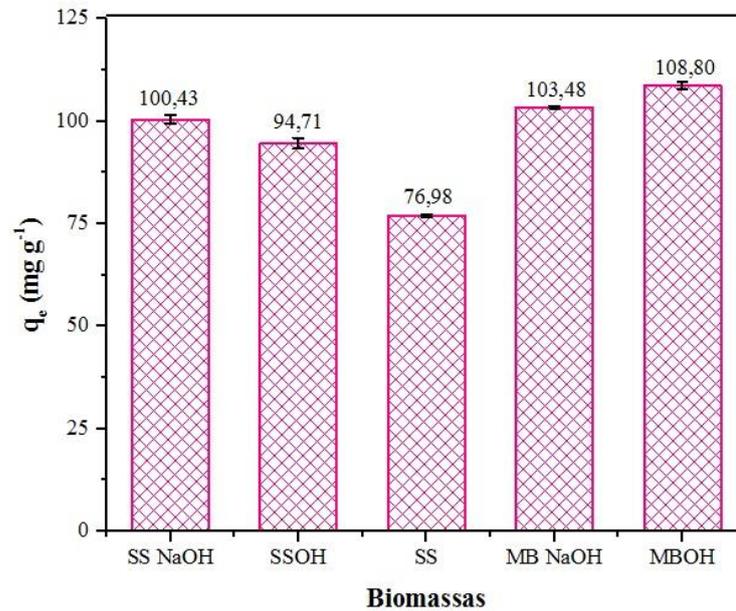


Figura 9: Testes de adsorção com biossorbentes obtidos após modificação com NaOH. Concentração da solução de Pb 200 mg L⁻¹; massa dos biossorbentes 100 mg; volume da solução 100 mL. (dp 0,36 a 1,52)

Assim, para os testes de adsorção posteriores foram selecionados os biossorbentes SSOH, MBOH e SS, sendo esta última para efeito de comparação. Assim como os testes de caracterização físico-químicos foram feitos com as três biomassa selecionadas, utilizando a SS para comparar as mudanças na superfície das amostras.

Capítulo 3- *Caracterização Físico-Química do Biossorventes*

3.1 Metodologia

3.1.1 Determinação dos valores de pH dos bioissorventes

O pH foi determinado pesando-se 100 mg de bioissorvente e adicionando ao mesmo 10 mL de água destilada com pH medido previamente no valor de 5,99; aqueceu-se a mistura até ebulição por cinco minutos. Após resfriamento, adicionou-se mais 10 mL de água destilada e mediu-se o pH da mistura utilizando pH-metro Hanna HI8424 com precisão de $\pm 0,01$ pH previamente calibrado, (JIS, 1992 e Cambium, 2009). Todos os testes foram feitos em triplicata.

3.1.2 Ponto de Carga Zero

Para determinação do ponto de carga zero ou potencial zeta, foram utilizadas duas metodologias. A primeira consistiu em colocar a 50 mg de bioissorvente com 50 mL de água destilada com 12 diferentes condições de pH inicial, (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11) utilizando HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para ajuste de pH. Deixou-se a mistura em repouso por 24 horas e mediu-se o pH final das soluções. O valor do potencial zeta é determinado a partir do valor do pH final quando essa mistura começa e se comportar como uma solução tampão (Regalbuto e Robles, 2004). Os testes foram feitos em triplicata.

A segunda metodologia consistiu em preparar soluções de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Cloreto de Potássio PA ACS Química Fina Ltda), com pH 2, 4, 6, 8 e 10 ajustados com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, colocou-se 100 mL das soluções com 100 mg de bioissorvente em agitação por uma hora e mediu-se o pH final. Com os resultados obtidos foi feito um gráfico ΔpH versus pH inicial, em que o potencial zeta é encontrado quando $\Delta\text{pH} = 0$, (Hansan e Ranjan, 2010). Os testes foram feitos em triplicata.

3.1.3 Caracterização dos bioissorventes por Microscopia Eletrônica de Varredura e Sistema de Energia Dispersiva

A morfologia dos bioissorventes foi obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um aparelho modelo JSM6460LV e uma tensão de 20 KV. As amostras foram colocadas sobre a superfície do suporte de alumínio com fita de carbono dupla face e coberto com uma fina camada de ouro em um metalizador marca EMITECH, modelo JSM6460LV.

Foram submetidos a essa técnica a SS, a PS, a SSOH, a MBOH, e os três biossorventes após o contato com solução de Pb 10 mg L⁻¹ e Pb 100 mg L⁻¹.

3.1.4 Determinação dos grupos funcionais de acordo com a metodologia de titulação de Boehm

Para determinação dos grupos funcionais foram preparadas soluções padronizadas de NaOH (0,1 mol L⁻¹), (Hidróxido de sódio em micropérola P.A. 99,5% Neon Comercial Ltda), HCl (0,1 mol L⁻¹), (solução a partir Ácido Clorídrico 37% P.A/ACS Neon Comercial Ltda), NaHCO₃ (Bicarbonato de sódio P.A. Neon Comercial Ltda) (0,1 mol L⁻¹) e Na₂CO₃ (0,1 mol L⁻¹) (Carbonato de Sódio anidro P.A./ACS Dinâmica Química Contemporânea Ltda).

Cada biossorvente, 100 mg, foi deixado em contato, e sob agitação, com 50 mL de cada uma das soluções padronizadas em becher fechado por 24 horas. Após filtração, alíquotas de 10 mL foram retiradas para posterior titulação.

Para a solução de HCl padronizada adicionou-se 15 mL de NaOH e fez-se titulação de retorno com indicador fenolftaleína. O inverso foi feito para a solução padronizada de NaOH.

Para a alíquota com solução de NaHCO₃ adicionou-se 20 mL de HCl e aqueceu-se até ebulição, titulando a solução resfriada com NaOH e indicador fenolftaleína.

E para alíquota de Na₂CO₃ adicionou-se 15 mL de HCl, aqueceu-se até ebulição e titulou-se com NaOH. Os testes foram realizados em duplicata.

O total em mEq/g de grupos básicos por grama de adsorvente foi determinado pela diferença do volume de HCl adicionado pelo branco na titulação, como mostra a equação 11 (Zago, 2010). O mesmo cálculo foi feito para os grupos carboxílicos, fenólicos e lactânicos com NaHCO₃, Na₂CO₃ e NaOH respectivamente.

$$mEq = \frac{V_t \times N_a \times (V_{am} - V_a)}{V_{al}} \quad \text{Equação 11}$$

V_a e V_{am} = volume de solução padrão HCl gasto nas titulações do volume do branco e do volume da amostra (mL); V_t = volume total da solução de NaOH, HCl, Na₂CO₃ e NaHCO₃; V_{al} = volume da alíquota do filtrado (mL); N_a = concentração da solução de HCl (Eqg/L).

3.1.5 Caracterização das biomassas por Espectrometria no Infravermelho (IV)

A determinação dos grupos funcionais da superfície dos biossorventes foi feita através da espectroscopia de infravermelho. As amostras foram trituradas até que se obtivessem partículas homogêneas e com menor diâmetro possível, em seguida, deixadas por 36 horas na estufa a 90 °C e resfriadas em dessecador à vácuo. Por fim preparou-se as pastilhas com as amostras e KBr previamente deixado na estufa a 90°C por 36 horas e resfriado em dessecador à vácuo.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento do tipo Infrared Spectrophotometer, RAffimty-1, Shimadzu, na região de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.1.6 Determinação do número de iodo e índice de azul de metileno

Determinação do número de iodo e índice de azul de metileno é uma das técnicas mais utilizadas para determinar a capacidade de adsorção de carvão ativado, a partir do cálculo do número de moléculas de iodo adsorvidas por grama de adsorvente. Pode-se expressar o número de microporos existentes por unidade de massa (Saka, 2012), sob condições específicas segundo a norma ASTM Método D4607-94.

Para determinar o número de iodo aplicou-se a metodologia ASTM Método D4607-94. Essa metodologia se baseia numa isoterma de três pontos partindo da adsorção de três diferentes massas de adsorvente da solução de iodo padrão. O procedimento consiste em preparar as amostras colocando-as na estufa a 70 °C por três horas e deixar resfriar em dessecador à vácuo; pesar três massas diferentes da amostra, todas em triplicata; adicionar 10 mL de HCl 5% tampar e agitar; aquecer até ebulição por 30 segundos com o frasco aberto e, após resfriamento, adicionar 100 mL de solução padrão de iodo 0,1 N ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), tampar e agitar vigorosamente por 30 segundos; filtrar rapidamente e titular 50 mL com tiosulfato de sódio. Este procedimento foi feito para a SS, MBOH e SSOH.

A quantidade adsorvida de iodo por grama de carbono (X / M) é plotada contra a concentração de iodo no filtrado (C), utilizando eixos logarítmicos. São aplicados os mínimos quadrados ajustados à regressão para os três pontos. O número de iodo é o valor de X / M quando a concentração residual C é de 0,02 N. O valor de X / M e C são calculados pelas equações 12 e 13, respectivamente. Se a concentração de iodo residual (C) não estiver dentro da faixa de

0,008 a 0,04 N todo o procedimento deve ser repetido com outras massas de amostra para cada ponto da isoterma.

$$\frac{X}{M} = \{(N_1 \times 12693.0) \times \left(\frac{I \times H}{F}\right) \times (N_2 \times 126,93) \times S\} / M \quad \text{Equação 12}$$

Onde, X/M = iodo adsorvido por grama de adsorvente, mg/g; N₁ = iodo, N; I = iodo, mL; H = HCl 5% gasto, mL; F = filtrado, mL; N₂ = tiosulfato de sódio, N; S = tiosulfato de sódio, mL; M = filtrado, mL.

$$C = \frac{N_2 \times S}{F} \quad \text{Equação 13}$$

C = concentração final do filtrado; N₂ = tiosulfato de sódio, N; S = tiosulfato de sódio, mL; F = filtrado, mL.

Análogo ao número de iodo, a técnica do índice de azul de metileno é utilizada para estimar o número de mesoporos existentes por unidade de massa de adsorvente auxiliando na mensuração da capacidade máxima de adsorção do material em questão (Baçaoui, 2001). O número de azul de metileno é definido como a quantidade máxima de corante adsorvido sobre 1,00 g de adsorvente (q_{max}).

Pesou-se 10 mg do bioissorvente em triplicata, deixando em contato por 24 horas em temperatura ambiente com sete concentrações de Azul de Metileno 10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg L⁻¹. A concentração final do corante foi analisada usando espectrofotômetro modelo UV-2600 Shimadzu, com leitura na região específica para o corante com comprimento de onda de 665 nm (após varedura) (Raposo, 2009; Hameed, 2007; Nunes, 2011). O experimento foi repetido para as três biomassas selecionadas.

A quantidade de azul de metileno adsorvida em miligrama por grama de adsorvente (q_{eq}) é dada pela equação 14. O número de azul de metileno é determinado pelo modelo de Langmuir plotado pelo gráfico q_{eq} x C₀ (concentração inicial), em que q_{max} é obtido através de regressão linear dos mínimos quadrados.

$$q_{eq} = (C_o - C_e) \times V/M \quad \text{Equação 14}$$

q_{eq} = quantidade de corante adsorvida por massa de amostra, mg/g; C_o = concentração inicial de corante, mL g⁻¹; C_e = concentração final de corante, mL/g; V = volume de solução, L; M = massa de adsorvente, g.

3.1.7 Teor de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas

A determinação do teor de umidade foi feita seguindo a metodologia NBR1277 MB3414 (ABNT, 1991). Os testes foram feitos em triplicatas. O procedimento consistiu em deixar aproximadamente 1,50 g de biossorvente em cadinho de porcelana, previamente limpo e levado a peso constante. Colocou-se as amostras em estufa a 130°C por três horas, resfriou-se as amostras em dessecador e pesou-se. Repetiu-se o procedimento até peso constante. A determinação do teor de umidade é dada pela equação 15:

$$T_U = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100 \quad \text{Equação 15}$$

T_u = teor de umidade; P_1 = Peso inicial da amostra; P_2 = Peso final da amostra.

A determinação do teor de material volátil, carbono fixo e cinzas foi feita seguindo a metodologia NBR 8112 (ABNT, 1986). Os testes foram feitos em triplicatas. O procedimento para o teor de material volátil consistiu em após a determinação do teor de umidade deixar as amostras na mufla, modelo BT201/RT, a 850 °C por sete minutos, resfriar as amostras em dessecador e pesá-las. A determinação do teor de material volátil é dada pela equação 16:

$$T_V = \frac{P_2 - P_3}{P_1} \times 100 \quad \text{Equação 16}$$

T_V = Teor de material volátil; P_2 = Peso obtido na amostra no teor de umidade; P_3 = Peso final da amostra.

Após a determinação do teor de material volátil deixou-se as amostras na mufla a 710°C por 30 minutos com a porta aberta e 30 minutos com porta fechada, resfriou-se as amostras em dessecador e as pesou. A determinação do teor de carbono fixo é dada pela equação 17 e a equação 18 o teor de cinzas:

$$T_{Cf} = \frac{P_3 - P_4}{P_1} \times 100 \quad \text{Equação 17}$$

T_{Cf} = Teor de Carbono fixo; P_3 = Peso obtido na amostra no teor material volátil; P_4 = Peso final da amostra.

$$T_C = \frac{P_4}{P_1} \times 100 \quad \text{Equação 18}$$

T_C = Teor de cinzas

3.1.8 Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada com um conjunto de seis peneiras Tyler com os seguintes diâmetros: 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm e 0,063 mm. As peneiras foram colocadas em ordem decrescentes de diâmetro com o maior no topo, em seguida cerca de 50 g de biomassa foi colocada no topo do conjunto de peneiras e deixadas sob agitação e devidamente lacradas para evitar perdas. Após agitação por 15 minutos, foram determinadas as massas, de cada fração, que ficaram retidas nas peneiras.

3.1.9 Análise da área superficial e porosidade

Foram determinadas as medidas de área superficial específica, o volume de microporo e o diâmetro médio de poro usando-se o analisador de área superficial e porosidade ASAP 2420 Micromeritics. O método empregado foi o de adsorção de nitrogênio gasoso de alta pureza, utilizando-se banho de nitrogênio líquido em condições criogênicas ($T = -196^\circ\text{C}$).

3.2 Resultados e Discussão

3.2.1 Determinação dos valores do PCZ dos biossorventes

Das metodologias aplicadas para obtenção do PCZ ambas foram equivalentes, com destaque para a metodologia Regalbuto e Robles, que se mostrou mais precisa, uma vez que de acordo com os gráficos obtidos, a partir do método Hansan e Rajan, obteve-se dois PCZ para as três biomassas tendo o pH 2 em comum, o que não é possível para um material adsorvente possuir dois valores de pH cuja superfície obtenha carga neutra. Dessa forma, o ponto pH 2 comum a todas biomassas foi descartado com o uso do metodologia Regalbuto e Robles.

A SS apresentou PCZ em torno de 6,02 para a metodologia Hansan e Rajan como mostra a figura 10A. E no método Regalbuto e Robles em torno de 5,99 de acordo com a figura 10B. Sendo a SS um adsorvente ligeiramente ácido. Também foi encontrado um valor próximo ao deste estudo por Lima (2014) para a biomassa da *Salvinia cucullata* com PCZ em torno de 5,70.

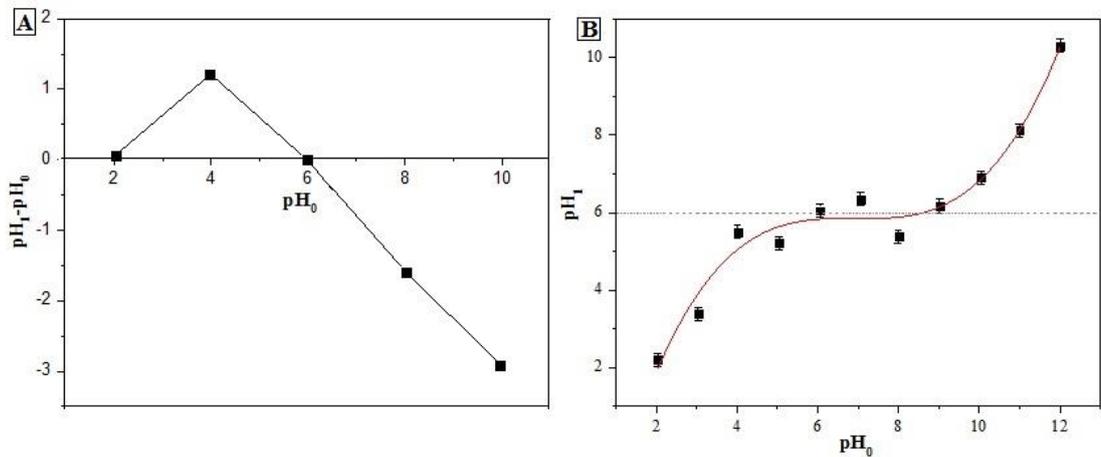


Figura 10: A) Ponto de carga zero (PCZ) para o biossorvente SS método Hansan e Rajan. (dp 0,01 a 0,02) B) PCZ para SS método Regalbuto e Robles (dp 0,01 a 1,16)

A SSOH apresentou PCZ em torno de 6,80 para a metodologia Hansan e Rajan como mostra a figura 11A. E no método Regalbuto e Robles em torno de 6,87 de acordo com a figura 11B. Observa-se que após o tratamento químico houve uma mudança na carga superficial da biomassa em questão deixando-a menos ácida em relação a SS e, que pode ser justificado pela presença de grupos básicos após a modificação química.

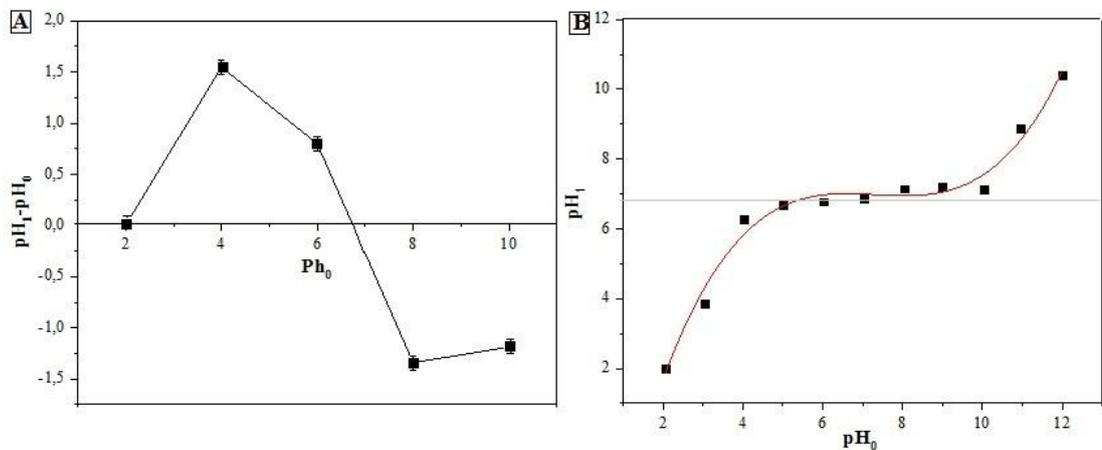


Figura 11: A) PCZ para o biossorvente SSOH método Hansan e Rajan. (dp 0,01 a 0,70) B) PCZ para SSOH método Regalbuto e Robles (dp 0,01 a 0,11)

O PCZ da MBOH foi em torno de 8,06 para a metodologia Hansan e Rajan como mostra a figura 12A. E no método Regalbuto e Robles em torno de 8,12 de acordo com a figura 12B. A mistura das duas espécies foi a que mais apresentou mudança na carga superficial deixando de ter caráter ligeiramente ácido para básico. Esses resultados mostram que, possivelmente, além do tratamento químico as duas espécies interagiram resultando na mudança de carga de sua superfície.

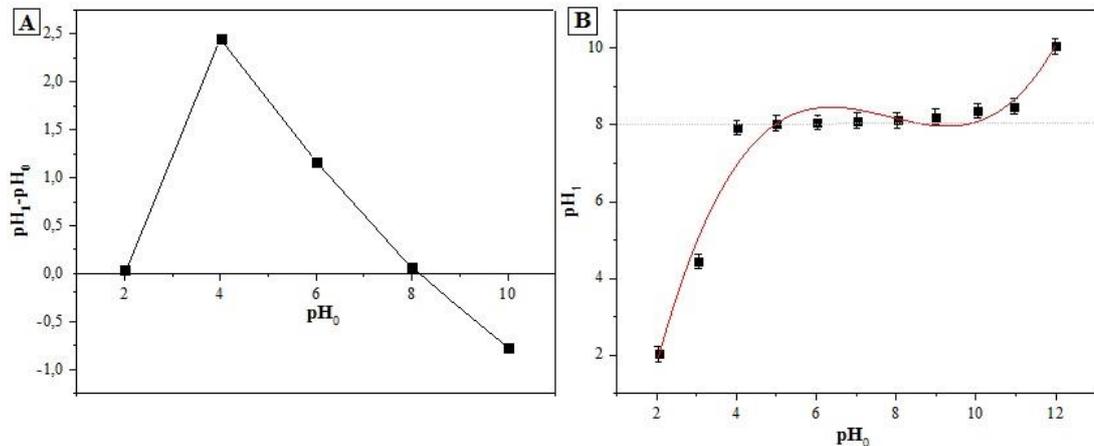


Figura 12: A) PCZ para o biossorvente MBOH método Hansan e Rajan. (dp 0,01 a 0,04) B) PCZ para MBOH método Regalbuto e Robles (dp 0,01 a 0,06)

3.2.2 Determinação dos valores de pH dos biossorventes

Abaixo segue a tabela 5 com o valor do pH de cada biossorvente bem como o valor do PCZ pelo método Regalbuto e Robles.

Tabela 5: Valores de pH e PCZ dos biossorventes

Biomassa	pH	PCZ	pH - PCZ
SS	6,49	5,99	0,50
SSOH	8,33	6,87	1,46
MBOH	8,85	8,12	0,73

A determinação do pH da superfície de adsorventes é uma ferramenta muito importante para compreender as interações eletroestáticas existentes entre as cargas do adsorvente e adsorbato (Toledo, 2005 e Cambium, 2009). De acordo com a tabela 6 os valores de pH encontrados revelam que todas as biomassa são carregadas negativamente, uma vez que o valor do pH é maior que o PCZ, tendo estas caráter básico. Estes resultados são relevantes pois, os

metais pesados a serem estudados têm carga positiva, existindo uma diferença entre a carga negativa do adsorvente e a positiva do adsorbato, favorecendo o processo de adsorção.

É importante que os valores de pH e PCZ sejam diferentes pois quanto maior a diferença entre eles, maior a carga efetiva da superfície do material, em que o PCZ é o ponto que a carga superficial é neutra (Bansal e Goyal, 2005). Dessa forma a SSOH foi a que apresentou maior diferença entre as três biomassas, (1,46) obtendo maior carga negativa superficial. A MBOH também obteve uma boa diferença, (0,73) com carga negativa superficial relevante. A SS apresentou carga superficial negativa com a diferença de 0,50. Os resultados apresentados são compatíveis com os testes de adsorção. A SS tem boa adsorção para o Pb(II) mas quando comparada a SSOH e a MBOH apresenta menor eficiência. Uma das justificativas poderia estar relacionada ao número de cargas negativas distribuídas em sua superfície porém, outros estudos precisam ser feitos, pois a SSOH apresentou maior diferença de carga entre as três por conseguinte, a MBOH obteve melhor resultado em alguns dos testes de adsorção com chumbo, sugerindo que a forma como as cargas estão distribuídas também interfere no processo de adsorção.

3.2.3 Caracterização das biomassas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada com o intuito de ampliar a superfície de diversos materiais para melhor visualização de sua estrutura superficial, ou seja, trata-se de um equipamento análogo a uma lupa, cuja finalidade é aumentar a imagem dos objetos para melhor visualização de sua forma (Duarte, 2003).

Pode ser acoplado ao MEV o Energy Dispersive System (EDS), que possibilita a análise qualitativa da amostra com detecção de 0,5% aproximadamente, emitidos por raios X (Pino, 2005).

As figuras 13 e 14 abaixo mostram a análise por MEV e EDS respectivamente para a SS, sendo a primeira com aumento de 300 vezes. A análise por EDS é em nível qualitativo apenas para apontar indícios de possíveis elementos constituintes da amostra

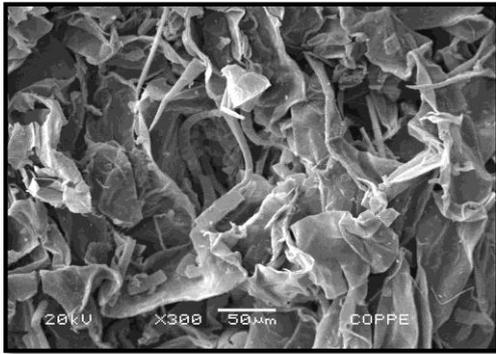


Figura 13: MEV 300x ampliada SS

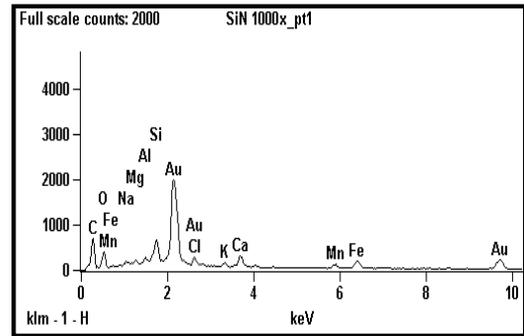


Figura 14: EDS SS

Com o objetivo de observar as semelhanças e disparidades entre as espécies, assim como a mudança na estrutura após o tratamento químico a PS também foi analisada conforme as figuras 15 e 16 para MEV aumentado 300 vezes e EDS respectivamente.

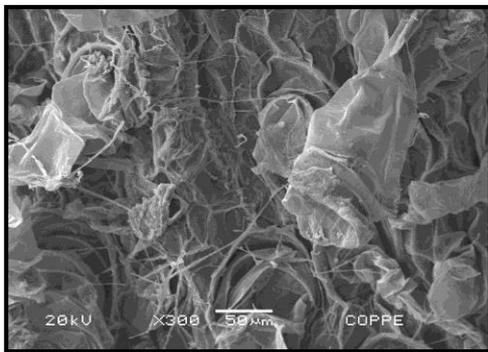


Figura 15: MEV 300x ampliada PS

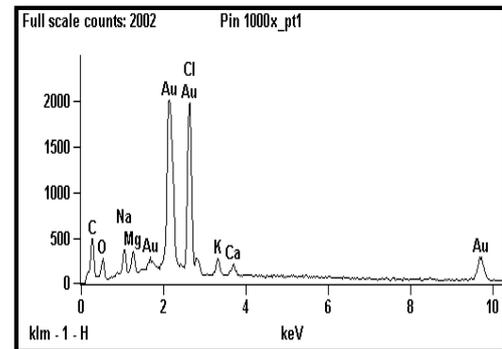


Figura 16: EDS PS

A SSOH apresentou uma mudança em sua superfície após o tratamento químico quando comparada com a SS, podendo ser observada na figura 17 a análise do MEV aumentada 300 vezes do tamanho real e na figura 18 a análise de EDS.

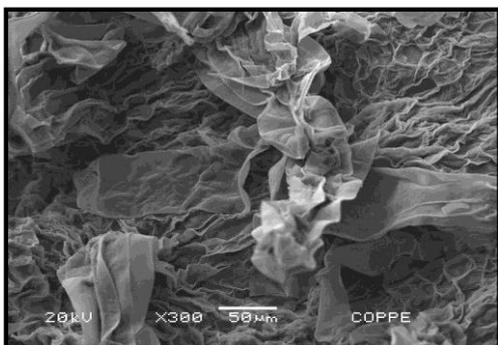


Figura 17: MEV 300x ampliada SSOH

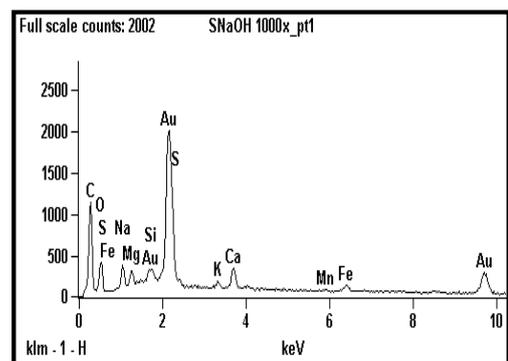


Figura 18: EDS SSOH

As figuras 19 e 20 abaixo mostram a análise por MEV e EDS respectivamente para a MBOH, sendo a primeira com aumento de 300 vezes. A estrutura da MBOH também apresentou uma modificação de sua superfície, após o tratamento químico houve uma interação entre as estruturas das duas espécies formando um híbrido, como mostra a figura 19.

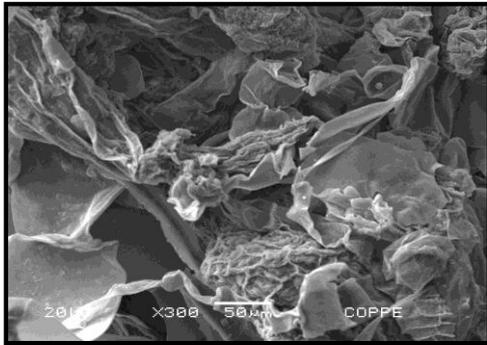


Figura 19: MEV 300x ampliada MBOH

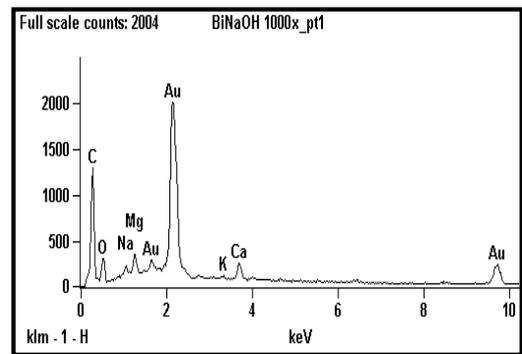


Figura 20: EDS MBOH

As ilustrações obtidas pela análise MEV indicam que as estruturas das biomassas são heterogêneas, assim como no trabalho de Silva (2014), para a caracterização da *Salvinia natans* (Silva, 2014). Também se pôde observar pelas análises obtidas estruturas diferentes para as quatro biomassas analisadas, indicando que após o tratamento químico a SSOH apresentou superfície mais compacta quando comparada com a SS, apontando uma aproximação dos sítios ativos da biomassa em questão, que seriam responsáveis pela melhora na capacidade de adsorção da mesma. Quanto a MBOH também apresentou mudança quando comparada com as duas espécies constituintes, SS e PS, apresentando estrutura mais compacta, assim como, a SSOH, que sofreu mesmo tratamento químico, mas apresentou uma estrutura com mais dobras permitindo maior interação entre os sítios ativos e beneficiando o processo de adsorção.

As análises por EDS apontam para uma mesma constituição de elementos para todos os biossorventes, de forma qualitativa, com destaque para a presença de metais incorporados às biomassas, sugerindo uma boa interação dos mesmos para futuros processos de adsorção.

Também foram feitas análises de MEV para as biomassas após adsorção com solução de Pb(II) 100 mg L⁻¹ a fim de observar a mudança na estrutura das amostras. As figuras da MEV de 21 a 26 com ampliação 1000 vezes abaixo. Pode-se observar que em todos os casos após o contato com a solução de Pb 100 mg L⁻¹ as estruturas apresentaram maior ondulação em relação aos adsorventes que não tiveram contato, indicando interação com os sítios ativos (Da Silva et al, 2012).

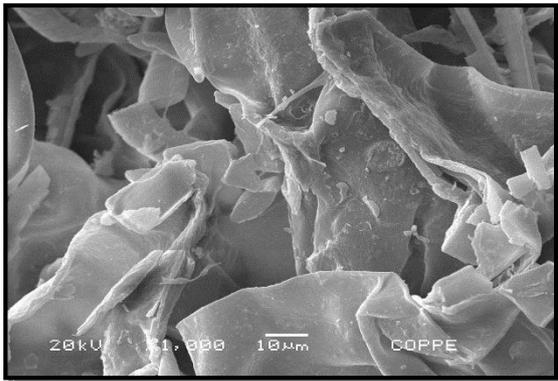


Figura 21: MEV do biosorvente SS 1000x ampliada



Figura 22: MEV do biosorvente SS 1000x ampliada após contato com solução de Pb (II)

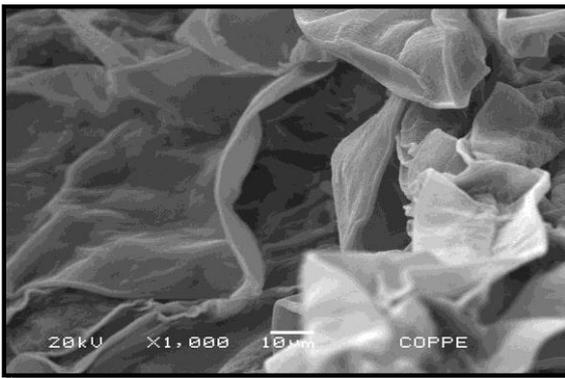


Figura 23: MEV do biosorvente SOH 1000x ampliada

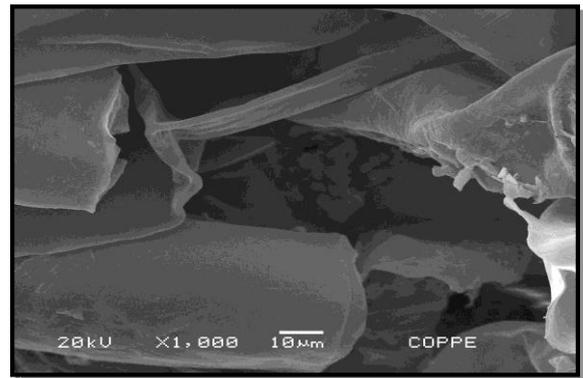


Figura 24: MEV do biosorvente SOH 1000x ampliada após contato com solução de Pb (II)

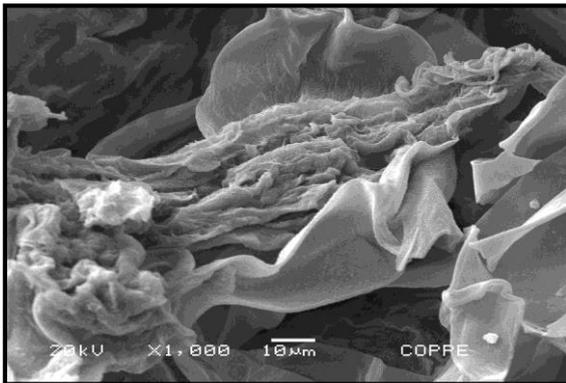


Figura 25:MEV do biosorvente MBOH 1000x ampliada



Figura 26: MEV do biosorvente MBOH 1000x ampliada após contato com solução de Pb (II) 100mg L⁻¹

3.2.4 Determinação dos grupos funcionais de acordo com a metodologia da titulação de Boehm

A tabela 6 mostra o resumo dos resultados obtidos a partir da equação 11. Os resultados mostram que houve um aumento considerável dos grupos básicos tanto da SSOH como da MBOH, com cerca de 16 vezes mais grupos básicos em mEq quando comparadas com a SS.

Esse aumento dos grupos básicos após tratamento químico também foi encontrado por Lima (2014), com 22,17 mEqg⁻¹ para a casca do pequi in natura e 218,5 mEqg⁻¹ para a casca do pequi modificada, fato que evidencia a modificação superficial das biomassas. Em contrapartida, notou-se uma diminuição dos grupos lactônicos após o tratamento. Os grupos fenólicos variaram pouco. Esses resultados indicam que as biomassas modificadas quimicamente apresentaram uma diminuição desses grupos ácidos quando comparadas com a SS, justificando o aumento tanto do pH quanto do PCZ para ambas as biomassas, SSOH e MBOH.

O grupo dos carboxílicos não foi detectado, segundo Zago (2010) poderia ser pelo fato do adsorvente possuir poucos grupos superficiais ácidos ou, o método empregado não foi capaz de detectá-los.

Tabela 6: Valores dos grupos funcionais em mEq obtidos para os biossorventes pelo método Boehm

Grupos funcionais	SS (mEq)	SSOH (mEq)	MBOH (mEq)
Básicos	0,0234	0,3974	0,3740
Carboxílicos	0	0	0
Lactônicos	0,3911	0,1521	0,1086
Fenólicos	1,1600	1,1443	0,9331

3.2.5 Caracterização dos biossorventes por Espectrometria no Infravermelho (IV)

Assim como na análise de MEV também foi analisada a biomassa PS para efeito de comparação. Segue a figura 27 com os principais picos encontrados no IV de cada biossorvente.

Os picos (a), na figura 27 B, em destaque, na faixa 720 – 985 cm⁻¹, indicam ligação axial C-H para aromáticos, estes picos estão presentes nos espectros dos biossorventes SS e PS e ausentes nos espectros de MBOH e SSOH. Bandas de alta intensidade (b) na região de 1035 a 1060 indicam álcool e para 1090 a 1100 deformações axiais de ligações C-C e C-O, estes picos estão presentes nos espectros de todos os biossorventes analisados. O aumento do pico na região (c), 1320 forte e 1340 fraco para a MBOH e PS, respectivamente indicam ligação O-H (Zago, 2010).

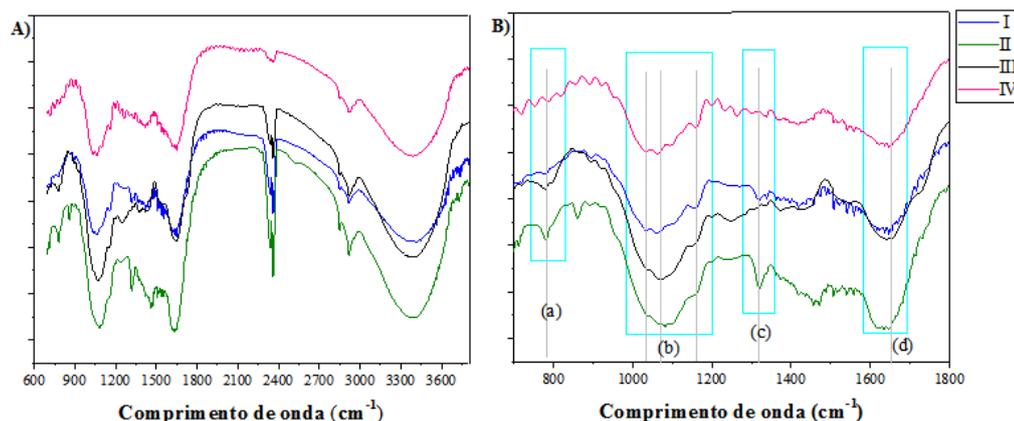


Figura 27: Análise IV MBOH linha I, PS linha II, SS linha III e SSOH linha IV. Comprimento de onda de 600 a 4000 cm^{-1} (A). Comprimento de onda de 600 a 1800 cm^{-1} (B).

Os resultados no infravermelho para as biomassas confirmam os resultados da titulação de Boehm, com banda característica de estiramento de ligações OH em 3400 cm^{-1} para grupos básicos e alcoólicos (Schneider, 1995), ácido carboxílicos e lactonas em 1640 e 1550 cm^{-1} (Pico (d)), confirmam a hipótese apresentada. Quanto ao grupo dos fenólicos houve confirmação para a SSOH e MBOH enquanto que para a SS foi observada apenas a presença do pico 780 cm^{-1} para aromáticos. Cabe destacar que as biomassas em questão tratam-se de compostos naturais de cadeias estruturais muito complexas e que possuem diversos radicais impossibilitando sua total caracterização estrutural. Dessa forma, a metodologia de infravermelho serve apenas para indicar os principais grupos funcionais. Na tabela 7, encontram-se mais detalhadamente os picos e suas respectivas descrições segundo Silverstein e Webster, (1998).

Tabela 7: Valores obtidos no IV para as biomassas com suas respectivas descrições

v do pico em cm^{-1} e sua característica				Descrição
SS	SSOH	PS	MBOH	
-	720 - 985	-	-	C-H aromático
780, fraco	-	780, fraco	780, fraco	C-H aromático
-	1035, forte	-	1040, forte	Álcool
1065, forte	1060, forte	-	1060, forte	Álcool primário
-	1100, forte	1090, forte	-	C-O e C-C
1250, fraco	1260, fraco	-	-	C-O de ésteres e éteres
-	-	1320, forte	1340, fraco	O-H

1550, fraco	1540, fraco	1540, fraco	1540, fraco	C=C
1640, forte	1645, forte	1645, forte	1650, forte	C=O
-	1800-2000 Harmônicas		1800-2000 Harmônicas	Anel aromático
2340, fraco	-	2340, forte	2370, forte	Fosfonato
2360, fraco	2380, fraco	2360, forte	2380, forte	Fosfonato
2840, fraco	2840, fraco	2860, fraco	-	C-H, metila
2920, fraco	2920, fraco	2920, fraco	2920, fraco	C-H, metila
3400, largo	3400, largo	3400, largo	3400, largo	O-H

3.2.6 Determinação do número de iodo e índice de azul de metileno

As figuras 28 a 30 ilustram os resultados obtidos para o número de iodo. De acordo com a metodologia o valor da concentração final de iodo obtido não está dentro dos parâmetros necessários para o modelo proposto, sendo necessário o uso de outra metodologia para obter o volume de microporos das biomassas em questão.

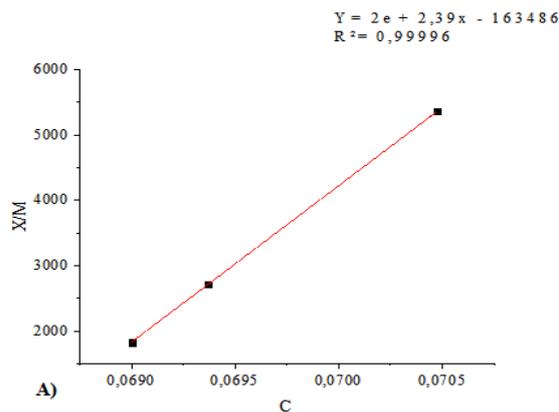


Figura 28: Número de iodo SS (dp 0,01 a 0,02)

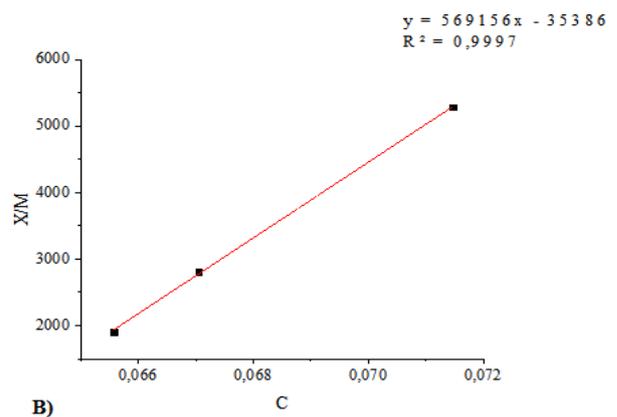


Figura 29: Número de iodo SSOH (dp 0,01 a 0,02)

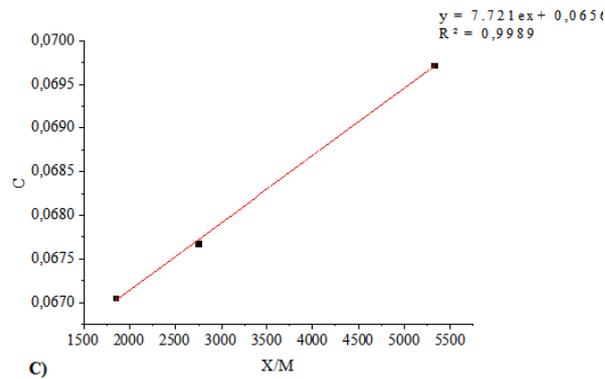


Figura 30: Número de iodo MBOH (dp 0,01)

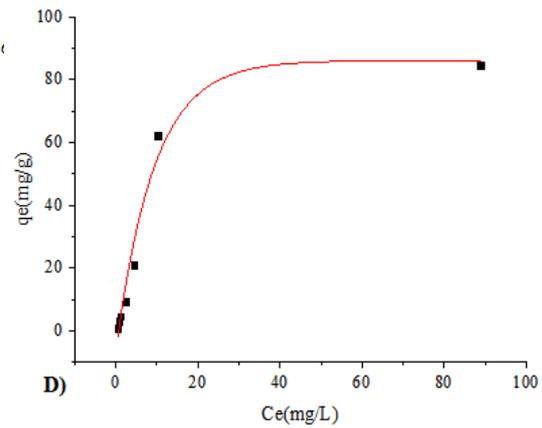


Figura 31: Índice de azul de metileno SS (dp 0,01 a 0,03)

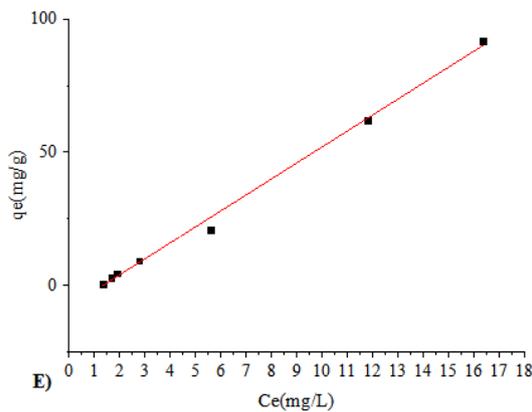


Figura 32: Índice de azul de metileno SSOH (dp 0,02)

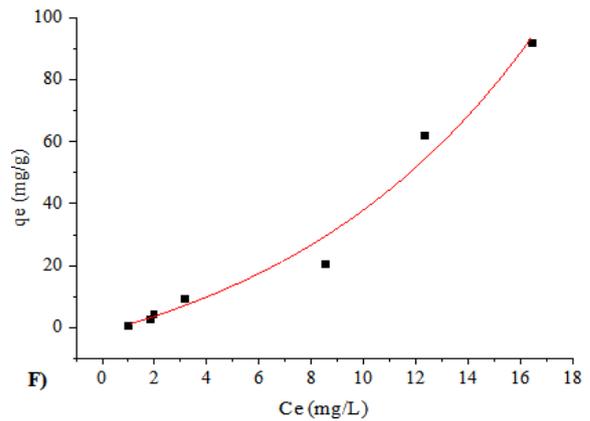


Figura 33: Índice de azul de metileno MBOH (dp 0,01)

Assim como o número de iodo o teste para o índice de azul de metileno não obteve o resultado esperado, uma vez que, de acordo com as figuras 31 a 33 acima, analisadas não seguem o modelo de Langmuir sendo necessária outra metodologia para obter o volume de mesoporos das biomassas. Abaixo segue a tabela 8 com os valores obtidos de acordo com a regressão linear feita a partir das figuras 31 a 33. Os valores de q_{max} calculado está muito abaixo do valor encontrado experimentalmente, o que justifica as biomassas não seguirem modelo proposto com o valor do coeficiente linear muito pequeno.

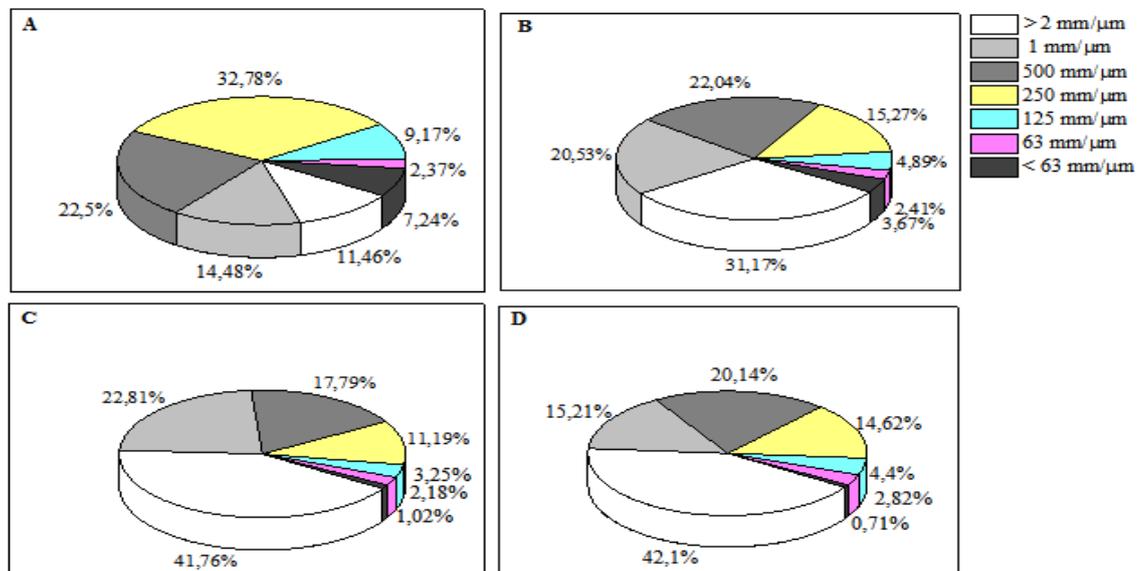
Tabela 8: Valores obtido de acordo com modelo de Langmuir para índice de azul de metileno

Adsorvente	Langmuir		
	q_{\max}	b	R^2
SS	34,86	3,4978	0,6047
SSOH	18,40	1,3109	0,3265
MBOH	20,23	0,0612	0,1087

3.2.7 Granulometria

A análise granulométrica é uma técnica empregada para determinar o tamanho do diâmetro do grão e sua distribuição percentual por unidade de massa. Dimensionar essas partículas é importante para controle do tamanho das amostras, é preciso que estas não obtenham grãos muito pequenos, pois apesar de ter maior aproveitamento de sua biomassa, com maior superfície de contato, partículas muito finas dificultam sua separação após o processo de biossorção, não sendo interessante para sua aplicação comercial. Assim como grãos muito grandes podem ter resultados inferiores quando comparados com partículas menores por conta da superfície de contato com o adsorbato ser menor.

A Figura 34 abaixo apresenta a composição granulométrica percentual para os quatro biossorventes.

**Figura 34:** Porcentagem granulométrica dos biossorventes. (A) SS, (B) SSOH, (C) MBOH e (D) PS I.

Para a SS, 81,22 % das frações se encontram entre 2 mm e 0,25 mm e para a SSOH, este valor foi de 88,94% das frações citadas. Para a MBOH, o valor chegou a 93,55% das frações entre 2 mm e 0,25 mm. Estes fatos mostram que a modificação química realizada também alterou a granulometria dos biossorventes. Outros trabalhos existentes na literatura mostram variações na granulometria, como a utilização da Turfa para adsorção de metais que obteve 60% de sua granulometria variando entre 0,2 mm a 1 mm (Petroni, 2004) e outro trabalho realizado com a *Salvinia herzogii* mostrou maior porcentagem de sua granulometria entre 0,12 a 4 mm (Ribeiro, 2000).

3.2.8 Teores de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas

A figura 35 sintetiza os resultados obtidos para os teores de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas em porcentagem na constituição de cada biomassa.

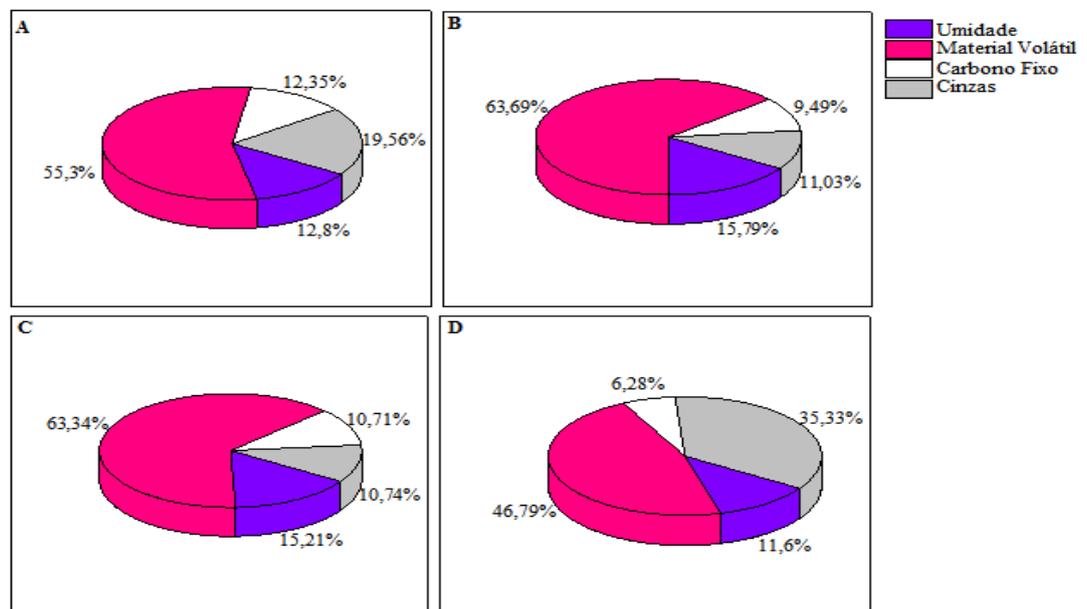


Figura 35: Relação percentual de teores de umidade, volátil, carbono fixo e cinzas. SS letra A, SSOH letra B, MBOH letra C e PS letra D.

Os resultados apresentaram uma diminuição significativa do teor de cinzas para as biomassas modificadas quimicamente, essas cinzas são compostos minerais inorgânicos e sua presença é prejudicial ao processo de adsorção, obstruindo os poros e favorecendo a adsorção de água, devido a seu caráter hidrofílico (Cambium, 2009; Moreno-Castilla, 2004 e Toledo et al 2005). Em contrapartida, os resultados revelaram que houve um aumento expressivo do teor de material volátil nas biomassas quimicamente modificadas (SSOH e MBOH), indicando que os

constituintes dos materiais voláteis são responsáveis pelo aumento da capacidade adsorptiva desses biossorventes.

O teor de umidade para a SSOH quando comparada com a SS apresentou um leve aumento de porcentagem, cerca de 3%, mesmo resultado para a MBOH quando comparada com as duas espécies in natura. Uma hipótese para este leve aumento poder estar relacionada com alguns grupamentos OH presentes, tanto na SSOH e MBOH, que durante o aquecimento podem ter volatilizado com a água.

O número de carbono fixo não apresentou variação significativa para as biomassas, ainda que a PS tenha obtido valor inferior. Lembrando que a MBOH é a mistura 1:1 das duas espécies, ou seja, fazendo-se a média dos valores (12,37% SS + 6,28% PS), obtém-se o valor teórico de 9,32%, próximo ao encontrado experimentalmente de 10,71%. Os resultados obtidos para as biomassas in natura deste estudo foram compatíveis com os encontrados por Oliveira (2014), para a *Salvinia* sp e a *Pistia stratiotes* ambas in natura também.

3.2.9 Análise da área superficial e porosidade

De acordo com a figura 36 a isoterma obtida pelo método BET indica uma relação linear entre o aumento da pressão relativa com a adsorção de N₂, que segundo a classificação de isotermas da IUPAC (1995), a isoterma que melhor representa o comportamento das biomassas deste estudo é a do Tipo II, característica para adsorventes mesoporosos e macroporosos, em que a adsorção de N₂ acontece em multicamadas, este tipo de isoterma é característica por possuir dois pontos de inflexão: o primeiro, côncavo para o eixo P/P₀ aponta que a monocamada foi preenchida; o segundo a inflexão convexa ao eixo P/P₀, que designa o ponto de saturação. E a parte linear, entre os dois pontos de inflexão, indica a adsorção em multicamadas (Sing, 1982).

As isotermas das biomassas deste estudo não obtiveram a primeira inflexão, sugerindo que a monocamada não é totalmente preenchida antes de ocorrer a adsorção em camadas superiores. Uma possível explicação estaria nos grupos superficiais constituintes das biomassas, ou seja, os sítios ativos das biomassas não formam interações homogêneas, permitindo a sobreposição de camadas.

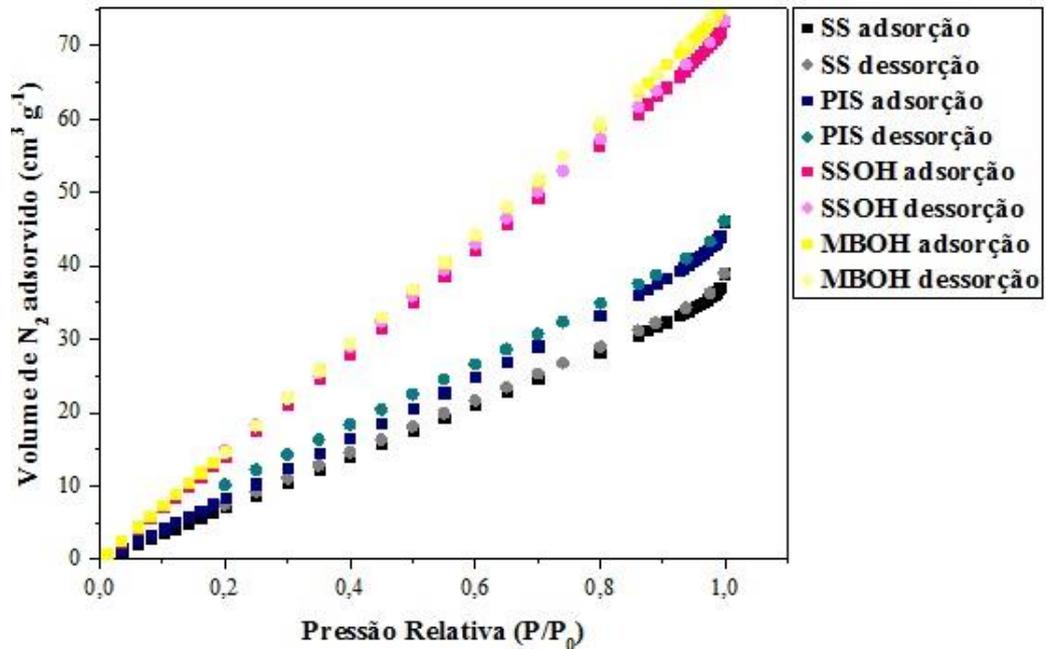


Figura 36: Isoterma de adsorção de N_2 para os biossorbentes

Outra característica importante das isotermas obtidas para as biomassas, é que com a pressão relativa próxima de 1, a isoterma obtém uma tendência maior de subida vertical, que segundo Sing *et. al.* (1985), reflete a presença de macroporos e, se a extensão desses macroporos for muito grande, maior é a tendência vertical da reta. Informação essa confirmada, experimentalmente, na tabela 9. O diâmetro médio obtido pelo método BET assinala predominância de mesoporos para todas as biomassas. As biomassas tratadas apresentaram diminuição do tamanho dos poros comparadas às que não sofreram tratamento químico. Conseqüentemente, houve o aumento de quase o dobro, da área superficial específica tanto da SSOH e da MBOH quando contrastadas com SS e PS.

Tabela 9: Valores da área superficial e diâmetros dos poros pelo método BET para as biomassas

Biomassas	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_{EXT} (m^2g^{-1})	S_{INT} (m^2g^{-1})	Diâmetro (\AA)
SS	64,6060	78,9432	-14,3372	34,8421
PS	75,2594	95,7851	-20,5257	35,6432
SSOH	129,1417	157,4392	-28,2975	34,0896
MBOH	136,3661	165,5657	-29,1996	33,7537

A análise do volume de poros pelo método BJH indicou um aumento considerável do volume de poros da SSOH e MBOH quando confrontadas com as biomassas in natura, SS e PIS, uma vez que os volumes de ambas duplicaram, como pode ser observado na Tabela 10.

Tabela 10: Volume de poros e diâmetro médio dos poros das biomassas pelo método BJH

Biomassas	V _{Total} (cm ³ g ⁻¹)	V _{Microporos} (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro(Å)
SS	0,052947	-0,025280	48,386
PS	0,063098	-0,027624	48,792
SSOH	0,102314	-0,046968	46,698
MBOH	0,107179	-0,049407	46,652

O diâmetro médio dos poros confirma a predominância de mesoporos, assim como na análise BET. O volume de microporos, obtidos pelo método t-plot, apresentou valores negativos apontando a ausência de microporos nas amostras. Essas são algumas características das isotermas do tipo II. A fim de verificar a ausência de microporos nas biomassas o método Dubinin-Radushkevich foi aplicado, fazendo a linearização do gráfico do volume de N₂ adsorvido versus a pressão relativa, cuja intercessão do eixo y seria o volume dos microporos (Sing, 1982). Este método também resultou em volumes negativos para todas as biomassas. Como pode ser observado na figura 37 todas as biomassas possuem em sua maioria maior distribuição de mesoporos em sua superfície e, na figura 38 a ausência de microporos.

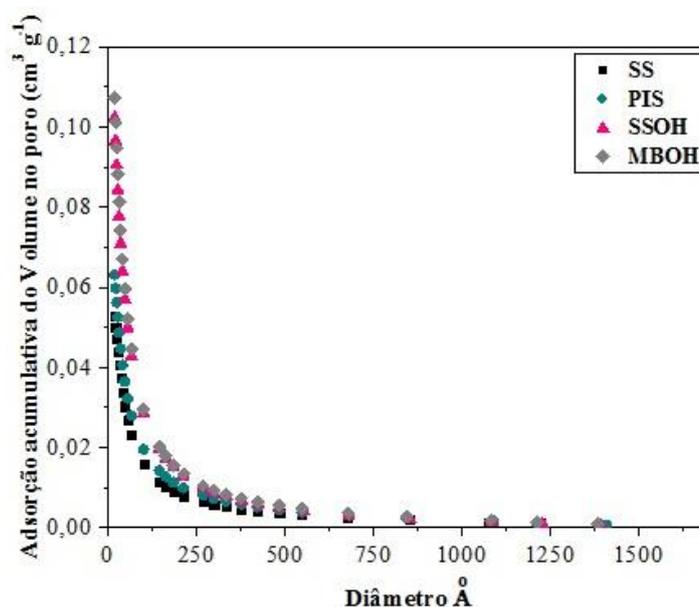


Figura 37: Distribuição de tamanho de poro para os biossorbentes

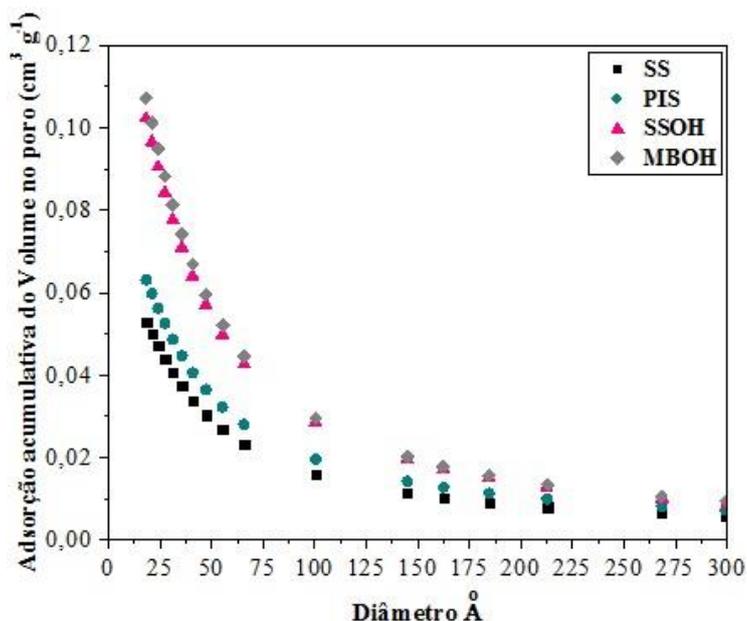


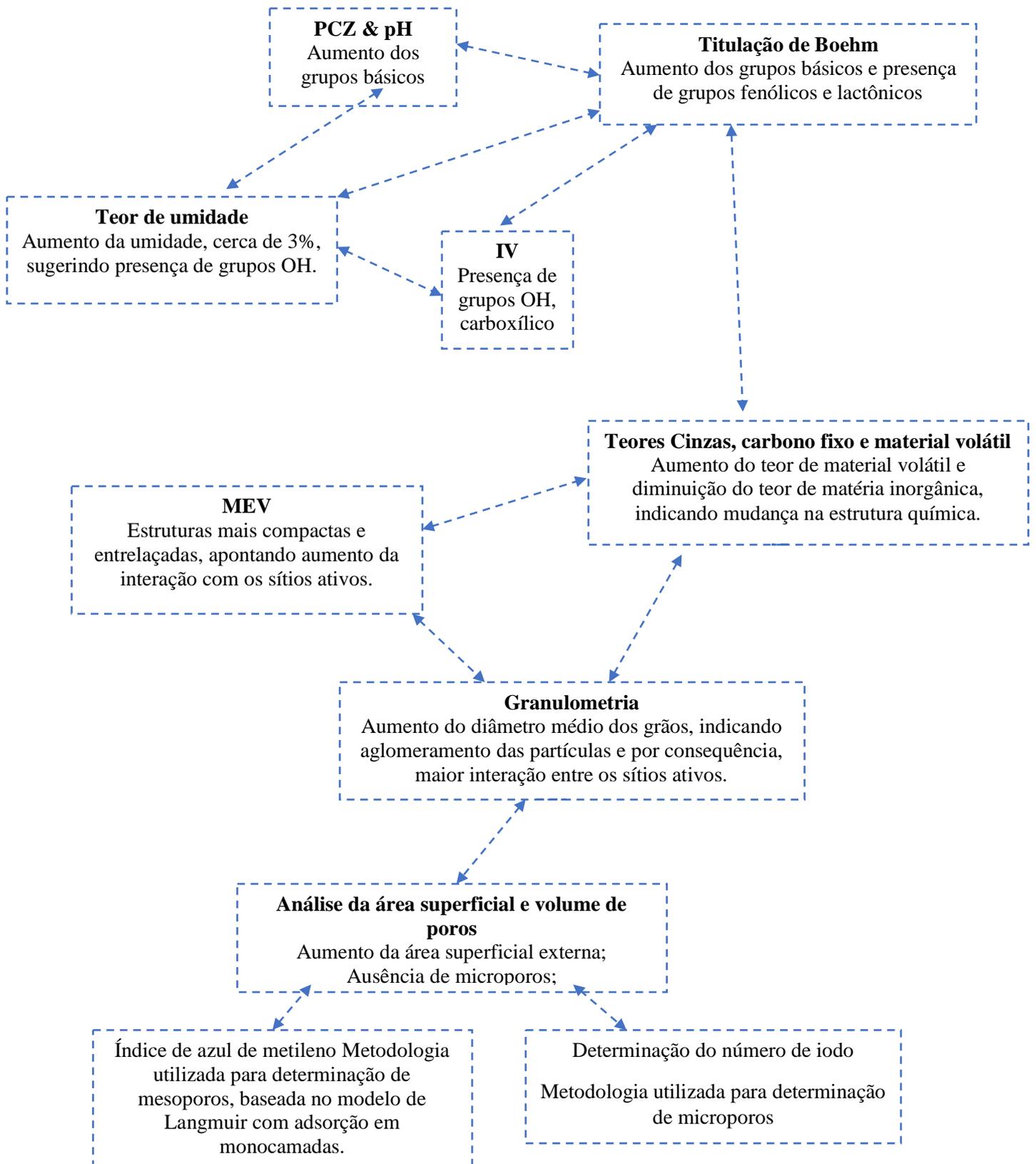
Figura 38: Distribuição de tamanho de poros para os biossorbentes

Em comparação com outros estudos a SS possui maior área superficial em relação a *Salvinia cucullata* com $16,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Bera et. al. 2009), quanto ao volume e diâmetro dos poros as biomassas apresentaram valor inferior para o volume e superior para os diâmetros quando comparadas com carvões ativados da casca do cupuaçu e caroço do pequi (Dias 2013), com $0,20 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e $2,04 \text{ \AA}$ e $0,045 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e $2,10 \text{ \AA}$ respectivamente.

3.3 Conclusão

De acordo com os resultados físico-químicos obtidos, as biomassas modificadas quimicamente apresentaram mudanças em suas estruturas superficiais quando comparadas com as biomassas sem tratamento químico. Apresentaram características favoráveis a adsorção de metais, como pode ser observado nos valores encontrados de pH, de PCZ, dos grupamentos superficiais básicos obtidos pelo método Boehm, dos grupos carboxílicos encontrados no IV. A análise MEV indicou maior compactamento sugerindo interação mais próxima entre os grupamentos superficiais. Os teores de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo apresentados pelas biomassas quimicamente modificadas foram favoráveis ao aumento da capacidade de adsorção, assim como a análise da área superficial específica que aumentou em aproximadamente duas vezes após o tratamento químico. Conseqüentemente, os métodos de caracterização físico-químicas aplicados foram complementares, auxiliando no mapeamento de informações conclusivas para o apontamento da modificação da superfície das biomassas de forma a favorecer a adsorção de metais, cujos resultados dos testes foram apresentados nos capítulos

subsequentes. Abaixo segue um fluxograma com as interações entre as metodologias aplicadas e as principais informações obtidas.



Capítulo 4 – Testes de adsorção para o Chumbo

4.2 Metodologia

Os testes de adsorção a seguir foram realizados com os bioadsorventes MBOH, SSOH e SS, este último para efeito de comparação. Os parâmetros considerados foram efeito da concentração inicial de Pb(II), tempo de contato, temperatura e pH.

4.2.1 Efeito da concentração inicial de Pb(II) e Isotermas de adsorção

Pesou-se 100 mg de cada bioadsorvente em triplicata e deixou-se em agitação por uma hora com 100 mL de solução de Pb(II) cujas concentrações foram 10, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400 mg L⁻¹, todos em temperatura ambiente. Após o tempo de contato as soluções foram filtradas e armazenadas em frascos de plásticos e refrigerador, incluído os brancos feitos em duplicata para cada concentração. A análise da concentração final foi feita em equipamento de espectrometria de absorção atômica. Todos os testes foram realizados em temperatura ambiente.

Para obtenção da relação miligrama de metal por grama de adsorvente foi feito cálculo de acordo com a Equação 19. Os gráficos das isotermas de adsorção para cada bioadsorvente foram obtidos através do gráfico $q_e \times C_e$.

$$q_e = (V_0 \times C_0 - V_e \times C_e) / m \quad \text{Equação 19}$$

Onde, q_e = massa de metal adsorvidos por grama de adsorvente, mg/g; V_0 = Volume inicial do adsorvato, L; C_0 = Concentração inicial do adsorvato, mgL⁻¹; V_e = Volume final do adsorvato, L; C_e = Concentração final do adsorvato, mgL⁻¹; m = massa do adsorvente, g.

Estudos das isotermas foram feitos com a aplicação dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

4.2.2 Efeito do tempo de contato e os modelos cinéticos

Pesou-se 300 mg de cada bioadsorvente, adicionou-se a 300 mL de solução 200 mg L⁻¹ de Pb(II) deixando em agitação, retirando alíquotas de 12,5 mL nos tempos 30 minutos, uma hora, duas horas, quatro horas e oito horas. As alíquotas foram diluídas em água destilada na proporção 1:5 e armazenadas em frascos de plástico e refrigerador, incluído os brancos feitos em duplicatas. A análise da concentração final foi feita em equipamento de espectrometria de absorção atômica. Todos os testes foram feitos em triplicatas.

O valor da capacidade de adsorção em mg de adsorbato por g de adsorvente (q_e) foi feito através da Equação 19 para cada alíquota retirada. E plotando os resultados no gráfico q_e x tempo.

4.2.3 Efeito da variação do pH

Pesou-se 100 mg do bioissorvente em triplicata e deixou em agitação por duas horas com 100 mL de solução 200 mg L^{-1} de Pb(II) cujos pHs foram ajustados para 4, 6 e 10 com Ba(OH)_2 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Após o tempo de contato as soluções foram filtradas, armazenadas em frascos de plásticos em refrigerador, incluído os brancos. A análise da concentração final foi feita em equipamento de espectroscopia de absorção atômica.

Obtendo o valor de q_e através da Equação 19 e plotando os resultados no gráfico q_e em função do pH.

4.2.4 Efeito da variação da temperatura

Pesou-se 100 mg de cada bioissorvente em triplicata e deixou em agitação por duas horas com 100 mL de solução 200 mg L^{-1} de Pb(II) cujas temperaturas foram 10, 25 e $50 \text{ }^\circ\text{C}$, mantidas constantes durante todo o processo em equipamento de banho termostatizado modelo TE-184 Tecnal. Após o tempo de contato as soluções foram filtradas e armazenadas em frascos de plásticos em refrigerador, incluído os brancos. A análise da concentração final foi feita em equipamento de absorção atômica.

Obteve-se o valor de q_e através da Equação 19 e plotando os resultados no gráfico q_e em função da temperatura.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Efeito da concentração inicial de Pb(II) e Isotermas de adsorção

A capacidade de adsorção no equilíbrio (mg de metal por grama de bioissorvente seco) é apresentada na figura 34 como uma função da concentração inicial do Pb(II) usando como bioissorventes SS, SSOH e MBOH.

Os valores da capacidade de adsorção no equilíbrio obtidos para a adsorção do Pb no bioissorvente SSOH obedecem a uma relação quase linear, com concentração no equilíbrio inicial até o intervalo de 150 mg L^{-1} , após o qual, os valores da capacidade de adsorção deixam de aumentar de forma significativa, o que ocorre devido a saturação dos sítios ativos pelo Pb.

A capacidade máxima de adsorção encontrada para a SSOH foi de 208 mg g^{-1} (mg de metal por g de biossorvente).

Os biossorventes MBOH e SS também mostraram o mesmo comportamento que a SSOH, como pode ser verificado na figura 39. A capacidade máxima (q_{max}) de adsorção para a MBOH e SS foi de 202 e 148 mg g^{-1} , respectivamente.

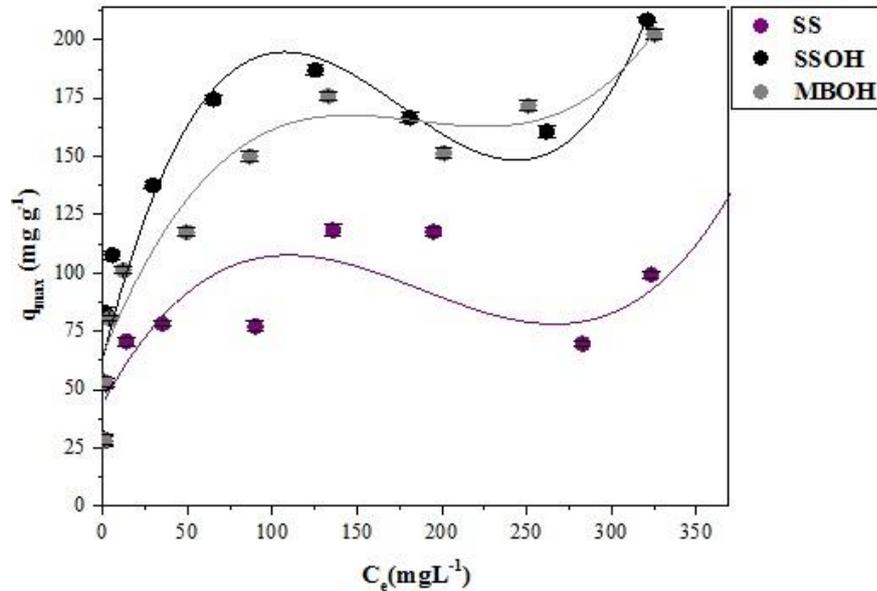


Figura 39: Adsorção de Pb(II) pelos biossorventes SS, SSOH e MBOH em função da variação da concentração inicial de Pb(II). Condições experimentais: 100 mg de biossorvente, 100 mL de solução, tempo de contato de 1 hora a temperatura ambiente. (dp 0,01 a 1,13)

A comparação dos resultados obtidos para a capacidade máxima das biomassas deste estudo com outras biomassas segue na tabela 11. Os valores encontrados neste trabalho estão entre os maiores cujas capacidades máximas de adsorção em estudos anteriores variaram entre $34,1$ e $279,2 \text{ mg g}^{-1}$.

Tabela 11: Comparação da capacidade de adsorção usando diferentes biomassas

Biossorvente	q_{max} (mg g⁻¹)	Referência
<i>Salvinia</i> sp (SSOH)	208	Este trabalho
<i>Pistia stratiotes</i> + <i>Salvinia</i> sp (MBOH)	202	Este trabalho
<i>Pelvetia canaliculata</i>	258,8	(Hackbarth et al., 2014)
<i>Ptredocladia capillacea</i>	34,1	(Ibrahim, 2011)
<i>Carallina mediterrânea</i>	64,3	(Ibrahim, 2011)
<i>Galaxaura oblongata</i>	88,6	(Ibrahim, 2011)
<i>Laminaria hyperbola</i>	279,2	(Yu et al., 1999)
<i>Ecklonia radiata</i>	248,6	(Yu et al., 1999)
<i>Caulerpa racemosa</i>	40,11	(Tamilselvan et al., 2012)
<i>Sargassum wightii</i>	170,74	(Tamilselvan et al., 2012)
<i>Salvinia natans</i>	79,90	(Silva et al., 2014)
Bagação da laranja modificada com NaOH	135,0	(Montanher, 2009)
Casca de Pequi modificada com Ácido Cítrico	116,4	(Nascimento et al., 2014)
Casca de Pequi in natura	124,1	(Nascimento et al., 2014)
Carvão ativado (casca da <i>Moringa oleifera</i>)	136,0	(Nogueira, 2010)

Estudos dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich, foram feitos através da linearização dos gráficos de isoterma de cada biomassa, onde constatou-se que a isoterma da SS com Pb(II) não segue nenhum dos modelos citados, uma vez que após a regressão linear os coeficientes de determinação obtidos não foram satisfatórios, como observado na tabela 12, no entanto as biomassas modificadas obtiveram coeficientes de determinação próximos do ideal 0,9776 e 0,9701 para SSOH e MBOH sugerindo uma tendência à adsorção em monocamadas. Os resultados das constantes da cada modelo auxiliam na compreensão do comportamento das biomassas tais como, o R_L obtido para a isoterma de Langmuir para as três biomassas, 0,1203, 0,0348 e 0,0715 para SS, SSOH e MBOH respectivamente, indicaram isoterma favorável ($1 < R_L > 0$). No modelo de Freundlich os valores de n obtidos 5,0012, 3,9795 e 3,9675 para a SS, SSOH e MBOH respectivamente, estão dentro da faixa de adsorção favorável ($0 < n < 10$), confirmando o resultado do modelo de Langmuir. E o valor de $1/n$ que deve variar de 0 a 1 dos obtidos 0,1999 SS, 0,2512 SSOH e 0,2521 MBOH indicam que a superfície é heterogênea. E no modelo de Dubinin-Radushkevich os valores de E encontrados para SS, SSOH e MBOH foram de 7,4740, 4,1594 e 4,5286 respectivamente, sendo $E < 8$, indicando que a adsorção é física.

Tabela 12: Valores encontrados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich a partir das isotermas de chumbo com os bioissorventes

		Bioissorventes		
		SS	SOH	SPOH
Langmuir	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	105,263	187,970	189,753
	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0,0694	0,1474	0,0684
	R^2	0,8060	0,9776	0,9701
	R_L	0,1203	0,0348	0,0715
Freundlich	K_F	0,1913	0,2332	0,2213
	n	5,0012	3,9795	3,9675
	$1/n$	0,1999	0,2512	0,2521
	R^2	0,7026	0,8369	0,8906
Dubinin-Radushkevich	$q_{\max}(\text{mol/g})$	3,1116	1,9367	2,0984
	$\beta(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	-0,0089	-0,0289	-0,0244
	E	7,4740	4,1594	4,5286
	R^2	0,7650	0,7223	0,7137

4.3.2 Efeito do tempo de contato e os modelos cinéticos

Os resultados de adsorção de Pb (II) obtidos durante os ensaios cinéticos estão apresentados na figura 40. Pode-se observar que a velocidade de adsorção é elevada no início do processo, o que provavelmente está relacionado com o elevado número de sítios de adsorção disponíveis na superfície dos bioissorventes. Os resultados para o bioissorvente SS mostraram que o equilíbrio é alcançado em aproximadamente duas horas, como se pode observar na figura 40, e após esse intervalo temporal começa a sofrer um processo de dessorção. Sendo determinado como tempo ideal de contato até duas horas. Os resultados para SSOH indicaram que o equilíbrio é alcançado em cerca de quatro horas e, após esse período, apresentou leve processo de dessorção em oito horas. Outros adsorventes também apresentam essa característica, como no trabalho de Potgieter (2006) em que a argila palygorskite também sofre discreta dessorção antes de atingir o equilíbrio em cerca de 15 min, para uma solução de Cr(VI) com concentração de 100 mg/g.

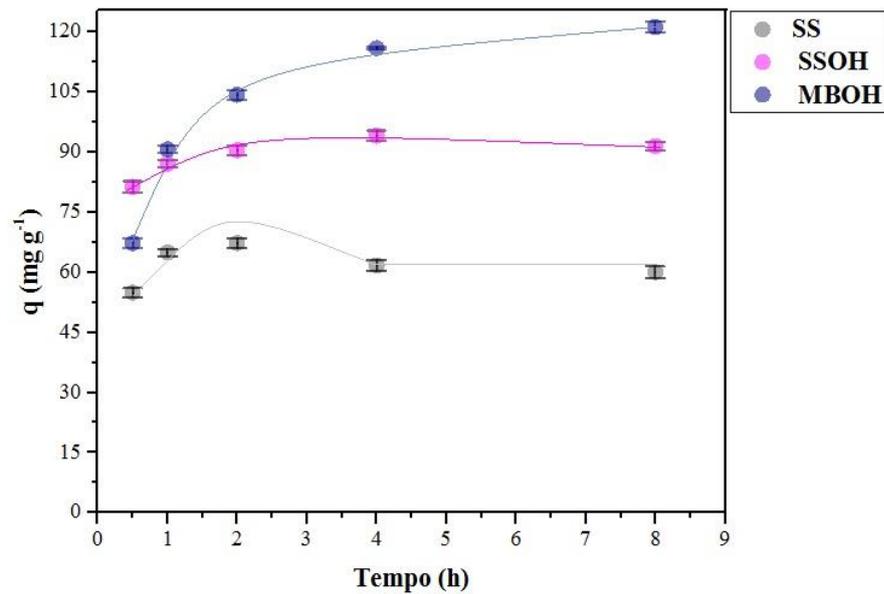


Figura 40: Adsorção de Pb (II) pelos biossorventes, SS, SSOH e MBOH em função do tempo. Condições experimentais: 300 mg de biossorvente, 300 mL de Pb(II) (200 mg L^{-1}). (dv 0,92 a 1,87)

A MBOH teve adsorção progressiva em todo o período do teste, não atingindo o equilíbrio em até oito horas e, diferentemente dos outros adsorventes, não obteve dessorção nesse período de oito horas. No trabalho de Montanher (2009), com a utilização da biomassa do bagaço da laranja quimicamente modificada e in natura, também não foi verificado o processo de dessorção do Pb(II) para os biossorventes em até 120 min com concentração de Pb(II) 20 mg L^{-1} .

As três biomassas apresentaram diferentes comportamentos, em que a SSOH apesar de ter obtido maior q_{max} na isoterma de adsorção, nota-se com o teste cinético que a SSOH tem uma resposta mais rápida ao contato com o adsorbato, mas após uma hora a MBOH a supera. Informações importantes para futura aplicação comercial, em que ambas as biomassas quimicamente modificadas obtiveram resultados promissores, diferenciando a forma de sua aplicação, cuja SSOH poderia ser utilizada para um tratamento de curto intervalo de tempo e a MBOH em tratamentos mais prolongados, após o expediente, por exemplo.

Devido a SS sofrer dessorção após duas horas e mesmo a SSOH e a MBOH continuarem adsorvendo após o tempo duas horas foi definido este tempo para os demais testes (pH e temperatura).

Foram feitas regressões lineares para os modelos cinéticos, como descritos na tabela 13, em que todas as biomassas obtiveram maior coeficiente de determinação para o modelo de

pseudo-segunda ordem. Dos bioissorventes o que melhor obteve coeficiente de determinação no modelo de pseudo-segunda ordem foi a MBOH. Indicando que todos os bioissorventes têm adsorção em dois sítios ativos. Esse comportamento também foi encontrado para a macroalga marinha (*Cystoseira baccata*) para bioissorção tanto do Pb(II) como do Cd(II) por Lodeiro (2006).

Tabela 13 Equações obtidas para modelos cinéticos

Modelo	Adsorvente		
	SS	SSOH	MBOH
Pseudo-primeira ordem	$y = 0,365 + 0,067x$	$y = 0,935x - 0,071$	$y = 1,811x - 0,277$
R ²	0,7267	0,4741	0,9808
Pseudo-segunda ordem	$y = 0,017x - 0,0014$	$y = 4,153e - 4 + 0,011x$	$y = 0,003 + 0,008x$
R ²	0,9986	0,9995	0,9999
Difusão intrapartícula	$y = 62,051 - 0,092x$	$y = 85,577 + 1,052x$	$y = 81,658 + 5,863x$
R ²	0,3286	0,2360	0,5742

4.3.3 Efeito do pH

Os resultados dos testes de adsorção do Pb (II) em função da variação do pH são mostrados na figura 41. Os bioissorventes SSOH e MBOH apresentaram comportamentos semelhantes, com aumento da eficiência na adsorção de Pb com o aumento do pH. O aumento do pH aumenta as cargas negativas dispersas facilitando a interação do adsorvente com a carga positiva do metal. Além disso, ambas as biomassas apresentaram pH de caráter básico potencializando a interação com a carga oposta do metal com o aumento das cargas negativas dispersas na solução.

Com a variação do pH, o bioissorvente SS apresentou diminuição de adsorção com o aumento do pH, como descrito na figura 41. Uma possível hipótese estaria relacionada com o pH e PCZ da biomassa, a qual apresentou uma variação pequena entre esses dois parâmetros, o que indica pouca carga superficial e de caráter ácido, ou seja, com o aumento do pH a sua carga superficial tende a interagir com as cargas negativas da solução impedindo a interação com o metal e, assim diminuindo o processo de adsorção.

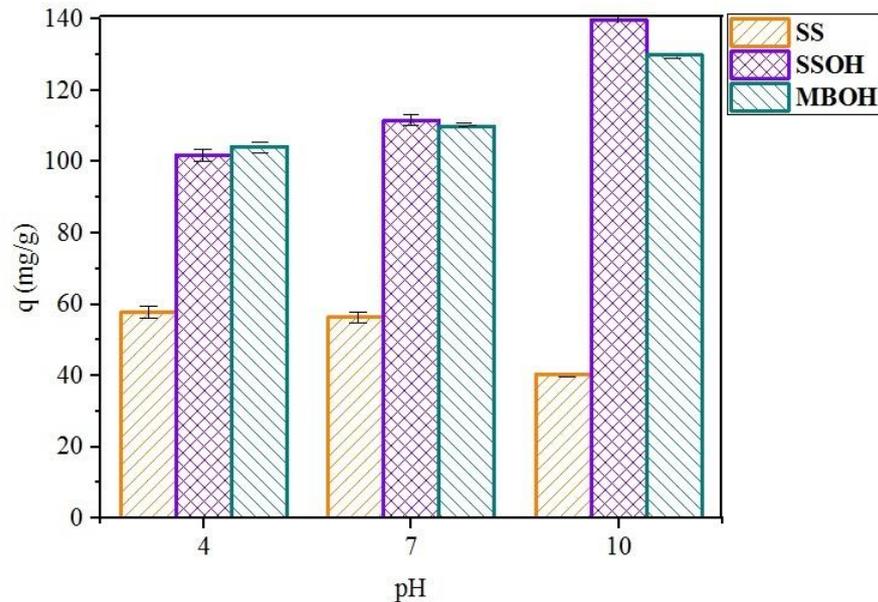


Figura 41: Adsorção de Pb (II) pelos biossorventes SS, SSOH e MBOH em função da variação de pH. Condições experimentais: 100 mg de biossorvente com 100 mL de Pb II (200 mg L^{-1}) (dp 0,03 a 1,63)

No trabalho de Sheng (2004), para as espécies de algas *Sargassum* sp, *Ulva* sp, *Padina* sp e *Gracillaria* sp os testes de adsorção para os metais cobre, cádmio, zinco e níquel variando pH também apresentaram comportamento similar a SSOH e MBOH, como aumento da capacidade de adsorção com aumento do pH, para todos os testes feitos.

4.3.4 Efeito da Temperatura

A SS apresentou aumento considerável de sua capacidade adsorptiva com o aumento da temperatura, com uma variação de cerca de 25 mg de metal por grama de adsorvente com o aumento de 35°C , tendendo a uma possível diminuição para valores de temperaturas mais altos, como pode ser observado na figura 42.

A SSOH e MBOH apresentaram pouca variação de suas capacidades adsorptivas com o aumento da temperatura, com uma variação máxima de 8 e 5 mg de metal por grama de adsorvente, respectivamente. A SSOH teve tendência à estabilização na faixa de 25 a 55°C , enquanto a MBOH apresentou maior tendência à constância com o aumento da temperatura. Estes resultados facilitam sua aplicabilidade podendo utilizar as biomassas para uma faixa de temperatura abrangente sem perder a capacidade de adsorção com a variação da temperatura.

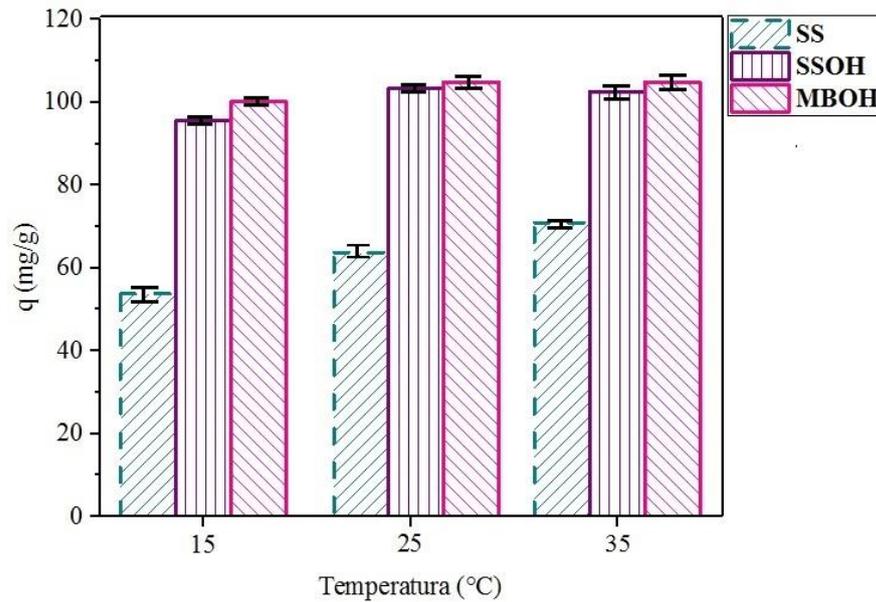


Figura 42: Variação da temperatura, Condições experimentais: 100 mg de biossorvente com 100 mL de Pb II (200 mg L^{-1}) (dp 1,03 a 1,39)

Foram feitos os cálculos para obtenção dos dados termodinâmicos de cada biomassa, a partir da variação da temperatura, em que foi feita a linearização do gráfico de $\ln K_{ad}$ versus $1/T(10^{-3})$, gerando a equação da reta. Os valores de ΔH e ΔS para os biossorventes encontram-se abaixo na tabela 14.

Tabela 14: Valores de ΔH e ΔS para as biomassas

Biossorvente	$\Delta H \text{ (Jmol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S \text{ (Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$
SS	6,234	55,21
SSOH	1,87	44,55
MBOH	0,97	41,75

As três biomassas apresentaram baixos valores de entalpia, que segundo Alkan *et al.* (2004), valores de ΔH entre $40 - 120 \text{ Jmol}^{-1}$ são característicos de quimiosorção, e valores abaixo desta faixa indicam fisiosorção. Apontando processo de adsorção das três biomassas como física, confirmando o resultado anterior, do modelo de Dubinin-Radushkevich, para as isotermas obtidas. Os valores positivos de entalpia indicam processo endotérmico (Nghah, 2008). A pouca variação de adsorção com a variação de temperatura, apresentada pelas biomassas, é explicada pelo baixo valor de ΔH , ou seja, as biomassas têm leve caráter endotérmico, sendo necessário adquirir pouca energia do sistema para que a adsorção ocorra.

Quanto aos valores de entropia, também foram positivos para todas as biomassas, porém relativamente altos, indicando desordem no sistema após a adsorção (Gök et al., 2008), o que indica uma interação fraca e pouco estável entre os sítios ativos e os metais (Montanher, 2009), característicos da fisiosorção. Indicando assim um possível processo fortemente reversível.

Para os valores de energia livre de Gibbs, todos os bioissorventes apresentaram valores negativos, como pode ser observado na tabela 15, indicando adsorção espontânea, que confirma os resultados do modelo de Langmuir indicando a adsorção das biomassas como favorável, pois necessita de pouca energia para ocorrer. E com o aumento da temperatura ocorre o aumento da espontaneidade do processo, sendo assim termodinamicamente favorável (Cambium, 2009).

Tabela 15: Valores de ΔG para os Bioissorventes

ΔG			
Temperatura (K)	SS	SSOH	MBOH
288	- 15,89	- 12,83	- 12,02
298	- 16,45	- 13,27	- 12,44
323	- 17,83	- 14,39	- 13,48

Em estudos de sorção e desorção do Cr(VI) a biomassa da cianobactéria (*Nostoc muscorum*) (Gupta, 2008), obteve valores próximos ao deste trabalho para variação da temperatura na faixa de 25 a 45°C com as concentrações de Cr(VI) entre 10 a 100 mg L⁻¹. No estudo de Hamayum et al. (2014), a adsorção de Ar(V) por FePO₄, também obteve valores de ΔH positivos para temperaturas variando de 25 a 55°C e variando a concentração de 10-100 mg L⁻¹.

4.4 Conclusão

Os resultados de caracterização físico-químicos indicaram que houve modificação na superfície tanto da *Salvinia* sp quanto da mistura dela com a *Pistia stratiotes*, após o tratamento químico. E os testes de adsorção indicam que esta modificação potencializou a capacidade adsorptiva dos bioissorventes, de acordo com os testes cinéticos, de variação de pH e temperatura. Estudos termodinâmicos apontaram para uma probabilidade considerável de dessorç bioissorventes.

Capítulo 5 – *Testes de adsorção para o Cobre e Manganês e para solução ternária Cu-Pb-Mn. competição entre os metais estudados*

5.2 Metodologia

5.2.1 Estudo das isotermas de adsorção para Cobre e Manganês

Assim como no capítulo anterior, também foram utilizadas as biomassas SS, SSOH e MBOH para os estudos de adsorção das isotermas de Cobre e Manganês.

Pesou-se 100 mg de cada bioissorvente, em triplicata, e deixou em agitação por uma hora com 100 mL de solução de Cu(II) cujas concentrações foram 10, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400 mg L⁻¹. Após o tempo de contato as soluções foram filtradas e armazenadas em frascos de plásticos e refrigerador, incluído os brancos feitos em duplicata para cada concentração. A análise da concentração final foi feita em equipamento de espectrometria de absorção atômica. Todos os testes se processaram em temperatura ambiente. O mesmo procedimento foi aplicado para o manganês.

Para obtenção da relação miligrama de metal por grama de adsorvente foi feito cálculo de acordo com a Equação 9. Os gráficos das isotermas de adsorção para cada bioissorvente foram obtidos através do gráfico $q_e \times C_e$. Estudos das isotermas foram feitos com a aplicação dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

Para a realização da determinação dos metais desse capítulo utilizou-se um espectrômetro de absorção modelo A Analyst 400 – Perkin Elmer, o comprimento de onda da lâmpada de catodo oco de chumbo foi de 283,3 nm e a largura da fenda 0,7 mm; para o manganês o comprimento de onda da lâmpada de catodo oco foi de 280,1 nm e a largura da fenda 1mm; para o cobre o comprimento de onda da lâmpada de catodo oco foi de 324,7 nm e a largura da fenda 1mm. A fim de minimizar os efeitos de possíveis interferências, as análises das amostras foram feitas com curva de adição padrão.

5.2.2 Estudo das isotermas de adsorção de um sistema ternário Cobre-Chumbo-Manganês.

Também foram utilizadas as biomassas SS, SSOH e MBOH para os estudos de adsorção da mistura de metais a fim de selecionar o bioissorvente que obteve melhor resultado para os testes de adsorção subsequentes.

Pesou-se 100 mg de cada bioissorvente em triplicata e deixou em agitação por uma hora com 100 mL da solução da mistura dos metais Cu(II), Pb(II) e Mn(II) cujas concentrações foram 15, 25, 35, 70, 90 e 120 mg L⁻¹ de cada metal. Após o tempo de contato as soluções foram filtradas a armazenadas em frascos de plásticos e refrigerador, incluído os brancos feitos em

duplicata para cada concentração. A análise da concentração final foi feita em equipamento de espectrometria de absorção atômica. Todos os testes se processaram em temperatura ambiente. O mesmo procedimento aplicado no item anterior para obtenção das curvas e estudos dos modelos de adsorção foi feito.

5.2.3 Efeito da variação do pH

Pesou-se 0,1 g do biossorvente SSOH, em triplicata, e deixou em agitação por duas horas com 100 mL da solução da mistura de metais com concentração $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$, de cada metal, cujos pHs foram ajustados com Ba(OH)_2 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) para uma faixa de 4 a 10 totalizando 10 diferentes pHs. Após o tempo de contato as soluções foram filtradas, armazenadas em frascos de plásticos e refrigerador, incluindo os brancos. A análise da concentração final foi feita em equipamento de espectroscopia de absorção atômica.

5.2.4 Estudo Cinético e termodinâmico de adsorção e dessorção para o sistema ternário

Pesou-se 150 mg de SSOH em triplicata colocou-se em agitação em 150 mL da solução da mistura dos metais cobre, manganês e chumbo com concentração de $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ de cada metal, a temperatura constante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em banho termostatizado. Foram retiradas alíquotas de 1 mL nos tempos 15, 30, 45, 60, 90 min, em seguida foram retiradas alíquotas de 2 mL nos tempos 120, 150, 180, 210, 240 min, sendo retirado um total de 15 mL para que não ultrapassasse 20 % do volume total da solução e assim não interferindo significativamente na relação mg de adsorbato por g de adsorvente. No tempo 240 min foi adicionado 15 mL de solução de HNO_3 , 1 mol L^{-1} . Após 15 min, foram retiradas alíquotas de 2 mL nos tempos 255, 270, 285, 300, 330, por fim foram retiradas alíquotas de 1 mL nos tempos 360, 390, 420, 450 e 480 min. A amostras foram diluídas e guardadas em frascos de plástico e armazenadas em refrigerador para posterior análise. O mesmo procedimento foi feito para os brancos, em duplicata, e para as temperaturas de 35 e $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Estudos termodinâmicos e dos modelos cinéticos foram aplicados.

5.2.5 Teste de reutilização das biomassas

Pesou-se 200 mg de biossorvente em triplicata e colocou-se em contato por duas horas com 200 mL da solução da mistura de metais de concentração $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ de cada metal, após esse período retirou-se alíquota de 10 mL guardando-a para análise da concentração de metais em seguida adicionou-se 20 mL de HNO_3 , 1 mol L^{-1} deixou-se em agitação por mais

duas horas. Filtrou-se a solução, guardou-se a solução para análise e lavou-se a biomassa com água destilada, em seguida aplicou-se a metodologia de modificação da biomassa como descrita detalhadamente no capítulo 2. Após o tratamento químico e as biomassas secas novamente, pesou-se 100 mg de bioissorvente em triplicata e colocou-se em contato por duas horas com 100 mL da solução da mistura de metais de concentração $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ de cada metal, filtrou-se a solução e a guardou para análise da concentração final de metais. Todas as amostras deste procedimento, assim como os brancos em duplicata, foram armazenadas em frascos de plástico e em refrigerador. O procedimento foi feito para a SS, SSOH e MBOH.

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Estudo das isoterms de adsorção para Manganês

Como pode ser observado na figura 43, as três biomassas apresentaram comportamento similar com a variação da concentração de Mn e a capacidade de adsorção no equilíbrio, obtendo capacidade máxima de adsorção de aproximadamente 65, 71 e 73 mg g^{-1} para SS, SSOH e MBOH respectivamente. Diferentemente das isoterms obtidas para o Pb, no capítulo anterior, as biomassas não obtiveram comportamento linear sugerindo uma parábola de segunda ordem negativa, ou seja, existe uma relação quadrática entre a concentração no equilíbrio e a capacidade de adsorção das três biomassas.

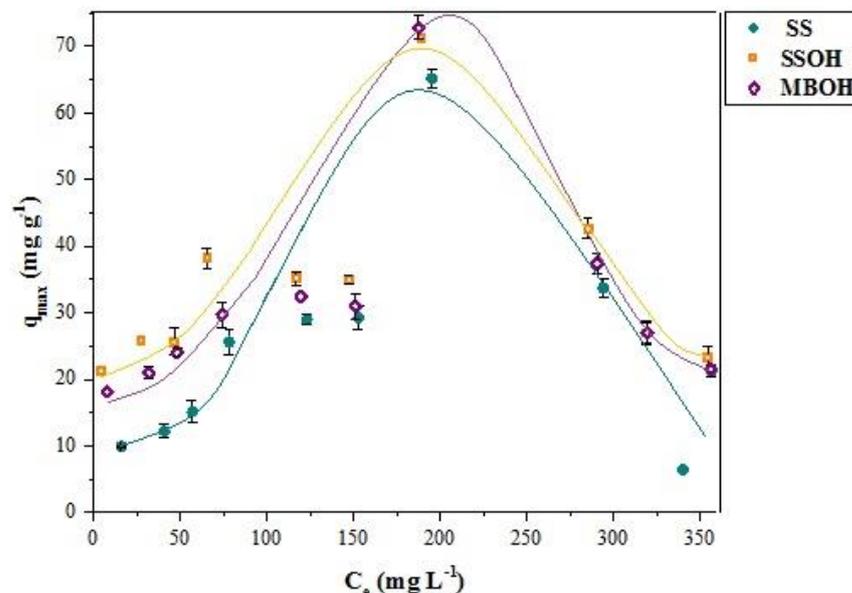


Figura 43: Adsorção de Mn(II) pelos bioissorventes SS, SSOH e MBOH em função da variação da concentração inicial de Mn(II). Condições experimentais: 100 mg de bioissorvente, 100 mL de solução, tempo de contato de 1 hora a temperatura ambiente. (dp 0,99 a 4,18)

Na tabela 16 se encontram os resultados da capacidade máxima de adsorção para o manganês com outros bioissorventes de diferentes literaturas, cujos valores variaram entre 1,8 e 109 mg g⁻¹.

Tabela 16: Comparação da capacidade de adsorção do manganês usando diferentes bioissorventes.

Bioissorvente	q_{max} (mg g⁻¹)	Referência
<i>Salvinia</i> sp (SS)	65,17	Este trabalho
<i>Salvinia</i> sp (SSOH)	71,24	Este trabalho
<i>Pistia stratiotes</i> + <i>Salvinia</i> sp (MBOH)	72,80	Este trabalho
<i>Moringa oleifera</i> (sementes)	53,90	(Miranda, 2007)
Carvão Mineral	1,8	(Barros, 2001)
<i>Pseudomonas</i> sp	109	(Liakopoulou-Kyriakedes, 2010)
<i>S. xylosus</i>	59	(Liakopoulou-Kyriakedes, 2010)
<i>B. trispora</i>	40	(Liakopoulou-Kyriakedes, 2010)
Carvão ativado	23,4	(Petrov, 2008)

Os estudos dos modelos de adsorção foram feitos, e os dados obtidos estão descritos na tabela 17, assim como nos testes de adsorção para o chumbo as três biomassas não seguiram os três modelos testados de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich, algumas considerações podem ser feitas para o auxílio da compreensão do processo de adsorção do manganês para os bioissorventes deste estudo. De acordo com o modelo de Langmuir os valores de R_L obtido para a SS, SSOH e MBOH foram 0,6175, 0,9631 e 0,9561 respectivamente, indicando adsorção favorável. Quanto aos modelos de Freundlich e Dubinin-Radushkevich nada pôde ser considerado, uma vez que os coeficientes de correlação foram muito inferiores a 1.

Tabela 17: Valores encontrados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich a partir das isotermas de manganês com os biossorventes

		Biossorventes		
		SS	SOH	SPOH
Langmuir	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	14,643	0,9419	1,078
	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	0,0423	0,0407	0,0426
	R^2	0,8508	0,8940	0,8967
	R_L	0,6175	0,9631	0,9561
Freundlich	K_F	- 0,5069	- 0,9827	- 2,6882
	N	0,527473	0,531516	0,308747
	$1/n$	1,8958	1,8814	3,2389
	R^2	0,6316	0,1233	0,3335
Dubinin-Radushkevich	$q_{\max}(\text{mol/g})$	0,00016	0,0031	0,0012
	$\beta(\text{mol}^2/\text{kJ}^2)$	-0,00004	-0,0008	-0,0003
	E	111,8034	25,000	40,8248
	R^2	0,0752	0,0772	0,1017

5.3.2 Estudo das isotermas de adsorção para Cobre

De acordo com a figura 44, a capacidade de adsorção no equilíbrio em função da concentração inicial do Cobre, para as biomassas SSOH e MBOH foram similares enquanto a SS apresentou comportamento isolado para as concentrações mais altas. A SSOH obteve maior capacidade de adsorção para todos os pontos e a MBOH o segundo melhor resultado. Os comportamentos das biomassas ao longo da variação da concentração de cobre sugere pouca relação entre as capacidades de adsorção e a variação da concentração do metal. As capacidades máximas de adsorção das biomassas foram aproximadamente 54, 77 e 65 mg g^{-1} para a SS, SSOH e MBOH respectivamente.

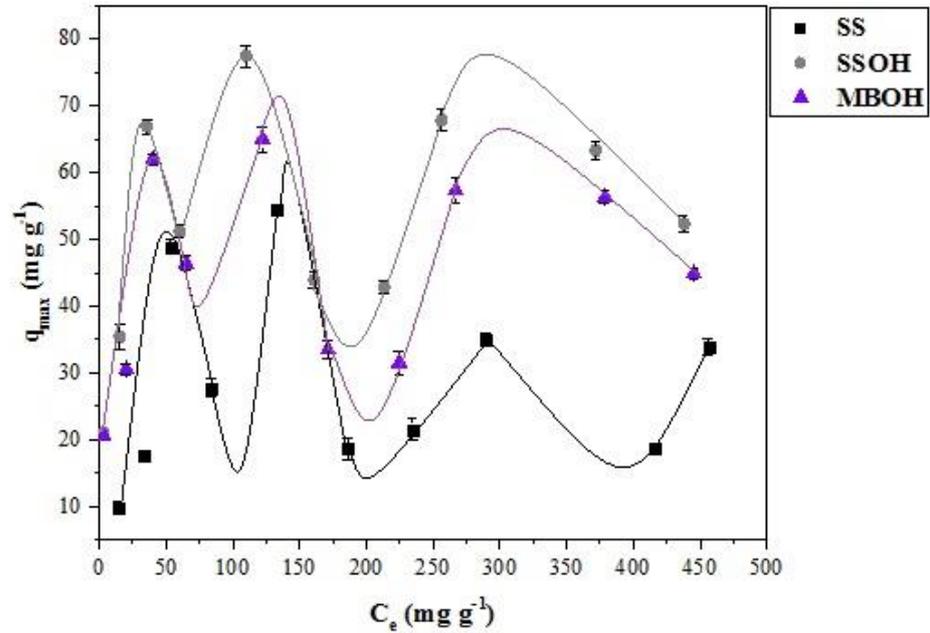


Figura 44: Adsorção de Cu(II) pelos biossorventes SS, SSOH e MBOH em função da variação da concentração inicial de Cu(II). Condições experimentais: 100 mg de biossorvente, 100 mL de solução, tempo de contato de 1 hora a temperatura ambiente. (dp 0,89 a 4,82)

Na tabela 18, encontram-se os valores das capacidades máximas de adsorção de outros estudos para diferentes biossorventes com valores variando de 9,90 a 89,37 mg g^{-1} .

Tabela 18: Comparação da capacidade de adsorção do Cobre usando diferentes biomassas.

Biossorvente	q_{max} (mg g^{-1})	Referência
<i>Salvinia</i> sp (SS)	54,37	Este trabalho
<i>Salvinia</i> sp (SSOH)	77,43	Este trabalho
<i>Pistia stratiotes</i> + <i>Salvinia</i> sp (MBOH)	65,02	Este trabalho
<i>P. lucens</i>	40,8	(Schneider, 1995)
Biomassa da cenoura	32,74	(Zamani et. al., 2005)
Folhas de girasol	89,37	(Elouchi et. al., 2007)
Biomassa da cana	9,90	(Chiba et al., 2006)
Biomassa do Café	31,20	(Jarudilokkul et. al., 2004)
<i>S. subterranea</i>	8,27	(Souza et. al., 2007)
Serragem de madeira tratada com ácido nítrico	59,74	(Rodrigues et. al., 2006)

Dos modelos aplicados o que obteve melhor coeficiente de correlação, de acordo com a tabela 19, foi o de Langmuir com 0,7941, 0,9497 e 0,8787 para SS, SSOH e MBOH. Os valores de R_L 0,9214, 0,3582 e 0,6645 para SS, SSOH e MBOH indicam que a adsorção é favorável, porém não significa que as biomassas seguem o modelo de Langmuir, pois o coeficiente de correlação não é próximo o suficiente do ideal (0,99) para se poder afirmar que as biomassas se encaixam ao referido modelo. Quanto aos modelos de Freundlich e Dubinin-Radushkevich nada pôde ser constatado em virtude dos coeficientes de correlação serem muito pequenos.

Tabela 19: Valores encontrados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich a partir das isotermas de Cobre com os biossorventes

		Biossorventes		
		SS	SOH	SPOH
Langmuir	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	1,8198	94,5226	19,7468
	$K_L (L\ mg^{-1})$	0,0469	0,0190	0,0233
	R^2	0,7941	0,9497	0,8787
	R_L	0,9214	0,3582	0,6845
Freundlich	K_F	0,9025	-3,0039	- 1,9017
	N	1,1920	0,3438	0,4210
	$1/n$	0,8389	2,9087	2,3753
	R^2	0,0378	0,4390	0,2689
Dubinin-Radushkevich	$q_{max}(mol/g)$	0,0004	0,0137	0,0088
	$\beta(mol^2/kJ^2)$	-0,0001	-0,0034	-0,0022
	E	70,7107	12,1268	15,0756
	R^2	0,3588	0,5800	0,3955

5.3.3 Estudo das isotermas de adsorção para o sistema ternário Cu-Pb-Mn

Na figura 45, estão representadas as isotermas de adsorção da SS para a mistura de metais, Cu(II), Pb (II) e Mn (II). Pode-se observar que a SS é capaz de adsorver os três metais, mas há uma competição entre eles, na qual o que apresenta preferência com maior q_e ($mg\ g^{-1}$) é o chumbo chegando a ter este valor até três vezes maior que o Mn (II) e duas vezes o Cu (II), Nota-se também que a curva tanto de Cu quanto a do Mn tendem a estabilizar, enquanto a do Pb tem crescimento exponencial. As capacidades máximas de adsorção obtidas foram 17,50,

29,30 e 12,97 mg g^{-1} para o Cu, Pb e Mn respectivamente. O mesmo comportamento foi encontrado no estudo de Brady (1995) para a biomassa de *Rhizopus arrhizus* com 4,14 mg g^{-1} para Mn (II), 14,23 mg g^{-1} para Cu (II) e 52 mg g^{-1} para Pb (II).

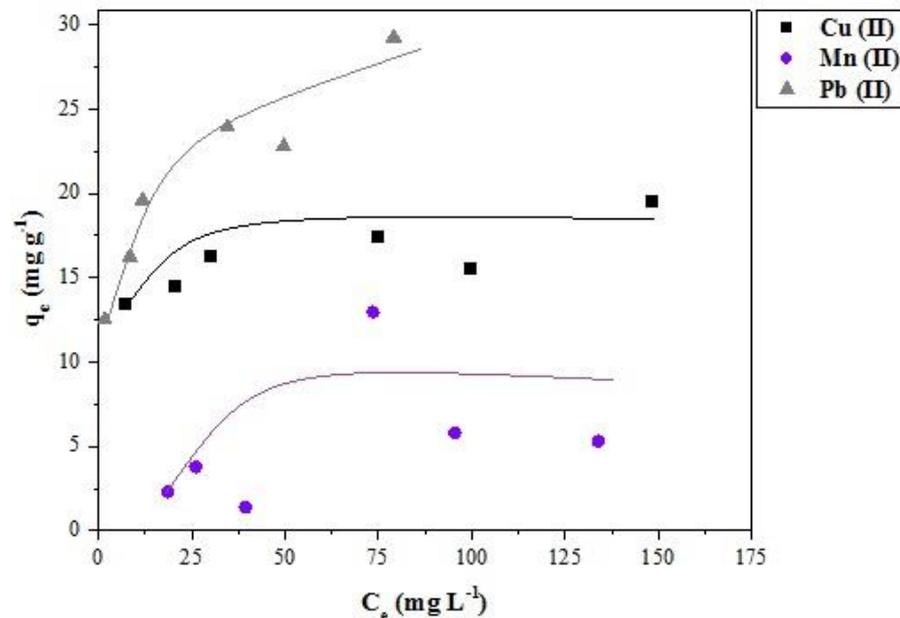


Figura 45: Adsorção da mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) pela SS em função da variação da concentração inicial da mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II). Condições experimentais: 100 mg de biossorvente, 100 mL de solução, tempo de contato de 1 hora a temperatura ambiente. (dp 0,89 a 1,16)

Na isoterma de adsorção obtida pela SSOH, como de acordo com a figura 46, a preferência de adsorção na competição entre os metais também foi para o chumbo, cuja isoterma teve crescimento exponencial, enquanto o segundo mais adsorvido foi o cobre com crescimento exponencial também, porém com menor inclinação. O manganês novamente teve capacidade de adsorção inferior para todos os pontos de sua isoterma indicando baixa seletividade quando comparado aos outros metais estudados. As capacidades máximas de adsorção da SSOH para a mistura foram maiores que a SS, com 50,20, 53,85 e 14,68 mg g^{-1} para Cu, Pb e Mn respectivamente.

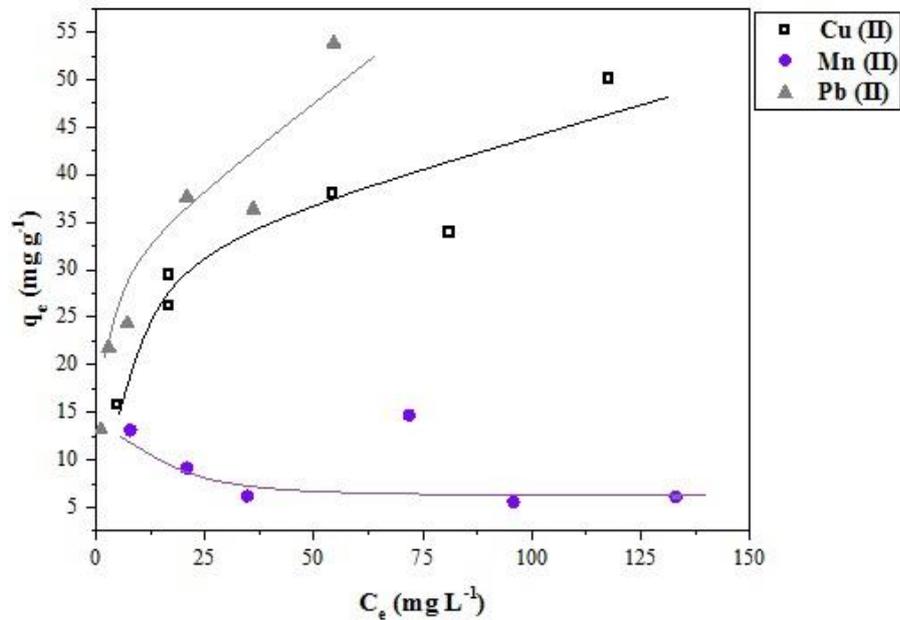


Figura 46: Adsorção da mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) pela SSOH em função da variação da concentração inicial da mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II). Condições experimentais: 100 mg de biossorvente, 100 mL de solução, tempo de contato de 1 hora a temperatura ambiente. (dp 1,08 a 1,52)

Das três biomassas testadas a MBOH foi que teve o segundo melhor desempenho com q_{\max} para Cu, Pb e Mn, de 44,62, 35,17 e 15,74 respectivamente. Das três foi a que melhor adsorveu, em média, o Mn como pode ser observado na figura 47. A isoterma do cobre teve crescimento exponencial com o maior q_{\max} , enquanto o chumbo e manganês apresentaram rápida estabilização.

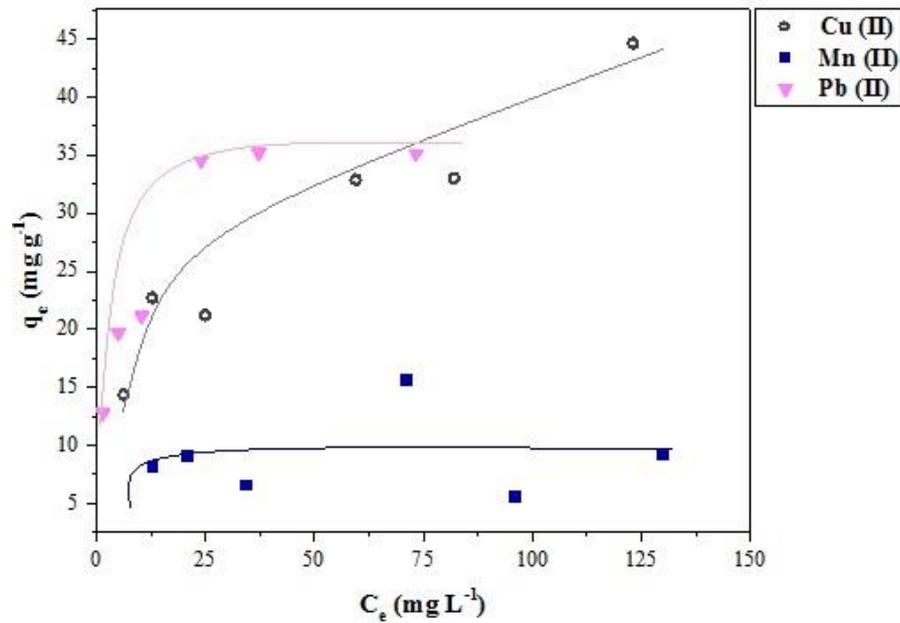


Figura 47: Adsorção da mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) pela MBOH em função da variação da concentração inicial da mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II). Condições experimentais: 100 mg de biossorvente, 100 mL de solução, tempo de contato de 1 hora a temperatura ambiente. (dp 0,51 a 1,23)

Fazendo a soma das capacidades máximas de adsorção de cada biomassa, a SSOH apresentou melhor desempenho, portanto esta foi selecionada para os próximos testes de adsorção da mistura de metais.

No estudo da seletividade dos biossorventes em relação a soluções ternárias é importante destacar que o chumbo possui maior massa atômica quando comparado com o cobre e o manganês com 207,2, 63,65 e 54,94 g mol⁻¹ respectivamente, ou seja, é necessário fazer a comparação da capacidade de adsorção entre eles em mmol g⁻¹, uma vez que a interação é entre o cátion e os sítios ativos da biomassa. Sendo assim, foi feito o gráfico de C_e em mmol L⁻¹ versus q_{max} em mmol g⁻¹ para verificar a competição entre os metais, como mostra a figura 48. O cobre foi o metal que mais foi adsorvido com q_{max} de 0,79 mmol g⁻¹ em segundo foi o manganês com 0,24 mmol g⁻¹ e em terceiro o chumbo com 0,18 mmol g⁻¹. Estudos de Barros (2001) sobre seletividade de metais também mostraram adsorção preferencial do cobre em relação ao manganês para a argila ativada e carvão ativado.

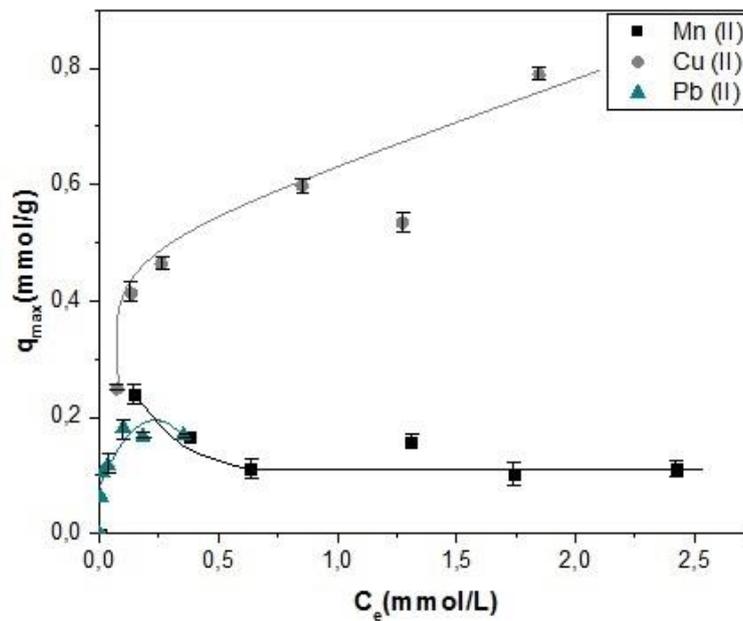


Figura 48: Adsorção da mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) pela SSOH em função da variação da concentração inicial da mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II). Condições experimentais: 100 mg de biossorbente, 100 mL de solução, tempo de contato de 1 hora a temperatura ambiente. (dp 1,89 a 3,16)

Tabela 20: Valores encontrados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich a partir das isotermas da mistura de metais com a SSOH

		SSOH		
		Mn	Cu	Pb
Langmuir	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	0,6498	5,6495	21,8189
	$K_L\ (L\ mg^{-1})$	0,1786	0,0221	0,0277
	R^2	0,9547	0,9100	0,9968
	R_L	0,8960	0,8886	0,6234
Freundlich	K_F	4,0172	-3,1276	-4,3082
	N	5,0012	3,9795	3,9675
	$1/n$	-2,6962	3,0666	3,7542
	R^2	0,6094	0,8094	0,8399
Dubinin-Radushkevich	$q_{max}(mol/g)$	0,0016	0,0077	0,0886
	$\beta(mol^2/kJ^2)$	-0,0008	-0,0021	-0,0251
	E	25,0000	15,4303	4,4721
	R^2	0,6144	0,7963	0,7802

Os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich foram aplicados para os diferentes metais, como descrito na tabela 20, em que o modelo de Langmuir se ajustou para o chumbo. Os valores R_L obtidos foram, 0,8960, 0,8886 e 0,6234 para Mn, Cu e Pb indicando adsorção favorável. No modelo de Freundlich os valores de n obtidos foram 5,0012, 3,9795 e 3,9675 para Mn, Cu e Pb respectivamente, confirmando adsorção favorável. E os valores de E encontrados para o modelo de Dubinin-Radushkevich não se aplicam às condições de $E < 8$ para adsorção física e E entre 8 e 16 para adsorção química.

5.3.4 Efeito da variação do pH

A variação do pH, como de acordo com a figura 49, apresentou diferentes comportamentos da capacidade de adsorção referente a cada metal. Para pHs ácidos o cobre teve preferência de adsorção atingindo os maiores valores próximo do pH 6. O chumbo tem o segundo melhor desempenho com o aumento do pH tendo o decréscimo de adsorção próximo do pH 6,5 em que a partir desse valor o manganês assume a liderança na preferência de adsorção chegando a superar o cobre após o pH 8. O aumento da adsorção do Mn (II) com o aumento do pH também foi relatado para a biomassa do caule do milho por El-Sayed (2011). Os resultados indicam que a adsorção acontece em uma ampla faixa de pH, ou seja de 3,5 a 9, sendo interessante do ponto de vista comercial, em que não é preciso alterar a faixa de pH do efluente para fazer o tratamento do mesmo. Assim como também é possível ajustar o pH para que a SSOH tenha uma adsorção prioritária para um dos três metais. Como por exemplo, pH básicos prevalecerá a adsorção de manganês enquanto para pHs próximos de 6 prevalecerá a adsorção do cobre e para pHs próximos de 4 a adsorção do chumbo.

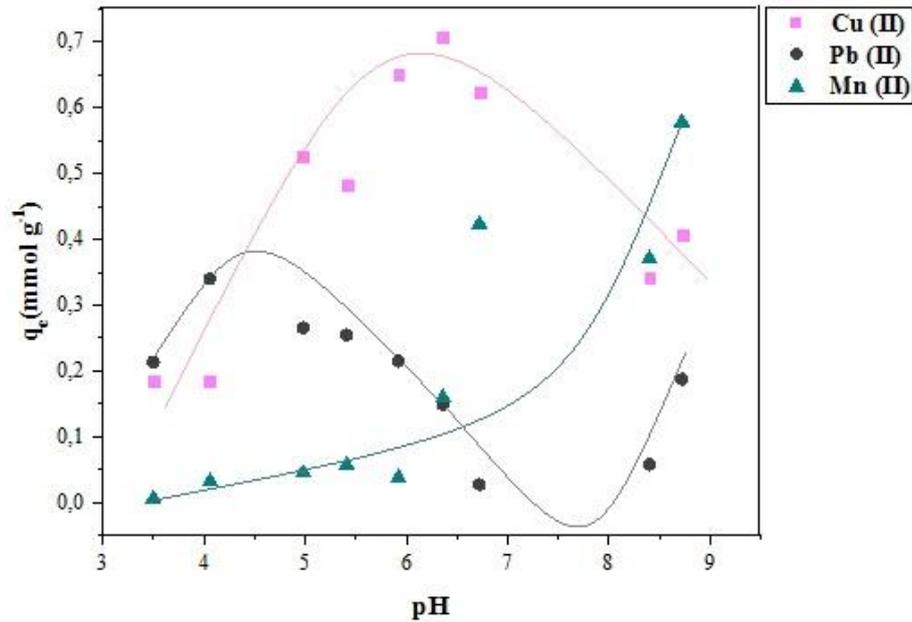


Figura 49: Adsorção da mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) pela SSOH em função da variação do pH inicial. Condições experimentais: 100 mg de biossorbente, 100 mL de solução, tempo de contato de 2 horas a temperatura ambiente, concentração das soluções 70 mg L⁻¹ de cada metal (dp 1,99 a 2,16)

5.3.5 Estudo Cinético de adsorção e dessorção para a mistura de metais

O estudo cinético de adsorção e dessorção para SSOH, como mostra a figura 50, indica que o processo de adsorção teve rápida resposta para todos os metais com cerca de 60 min, com maior adsorção do cobre, seguido do chumbo e por último o manganês. Alguns estudos sugerem que um dos fatores responsáveis por favorecer a adsorção de uma espécie metálica em relação a outra, é a tendência de sofrer hidrólise de cada metal ($pK_{\text{Hidrólise}}$), (Mimura et. al. 2010; Volesky 2001), ou seja, quanto maior o $pK_{\text{Hidrólise}}$ maior a tendência do metal permanecer dissolvido na solução. As constantes de hidrólise dos metais Mn (II), Pb (II) e Cu (II) são 10,70, 7,78 e 7,53 respectivamente (Yatsimirksü, 1960), que estão de acordo com os resultados obtidos no processo de adsorção para a SSOH com Cobre que adsorveu cerca de 0,22 mmol g⁻¹, o Chumbo 0,15 mmol g⁻¹ e o manganês 0,12 mmol g⁻¹. Após a adição da solução de HNO₃ no tempo 240 min, o processo de dessorção foi rápido alcançando 100 % em cerca de 15 min, como mostra a figura 50. O mesmo comportamento de dessorção aconteceu para as diferentes temperaturas estudadas de 15, 25 e 35 °C.

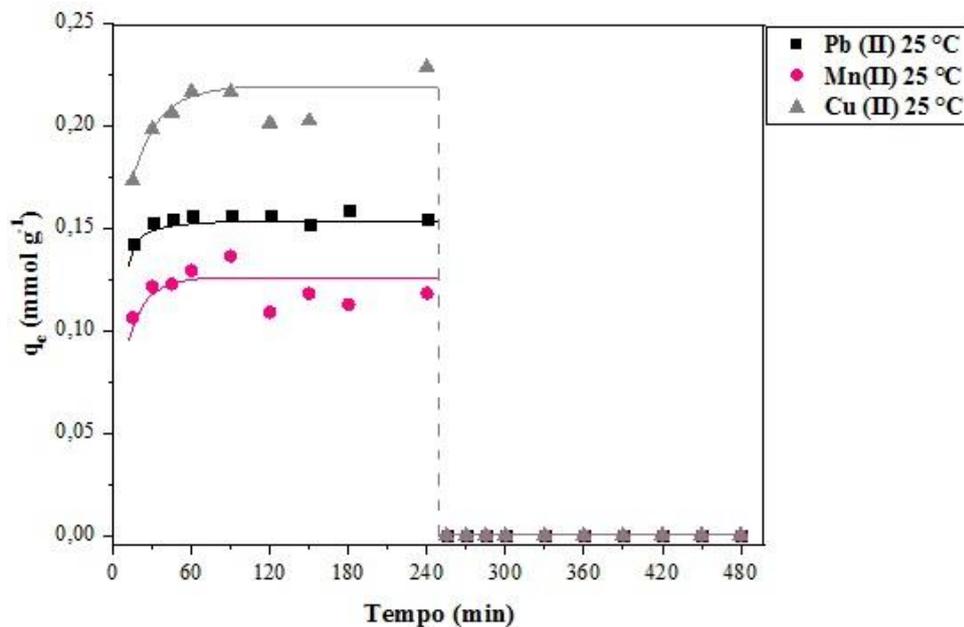


Figura 50: Adsorção da metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) pela SSOH em função do tempo. Condições experimentais: 150 mg de biossorvente, 150 mL da solução com a mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) ($0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ de cada metal), Temperatura $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (dv 0,92 a 1,88)

O tempo de equilíbrio de adsorção para os três metais a $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$, como descrito na figura 51, foi mais rápido quando comparado com a temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ obtendo o equilíbrio em 45 min. Assim como a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a ordem de adsorção foi a mesma com Cu (II), seguido do Pb (II) e por último o Mn (II), incluindo o comportamento das curvas de cada metal, sendo a adsorção para o cobre maior atingindo $0,25 \text{ mmol g}^{-1}$ e a mesma para Chumbo e Manganês com $0,15$ e $0,12 \text{ mmol g}^{-1}$ respectivamente. No estudo de Barros (2001), a argila ativada também apresentou comportamento similar para o Mn (II) mantendo o equilíbrio de adsorção em até quatro horas. O processo de dessorção foi excluído da imagem a fim de melhor visualizar a curva de adsorção, uma vez que o processo obteve o mesmo comportamento e rendimento para todas as temperaturas.

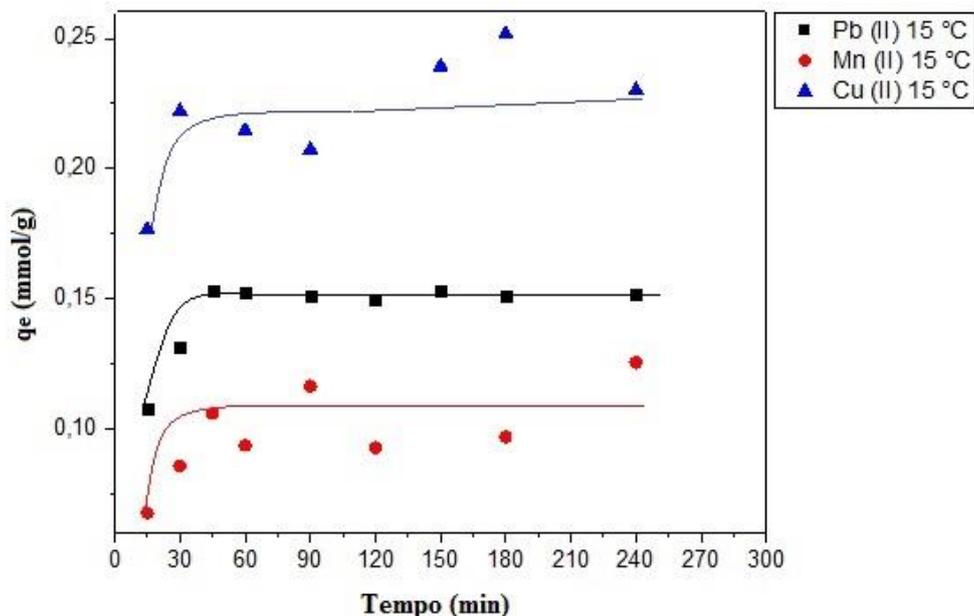


Figura 51: Adsorção da metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) pela SSOH em função do tempo. Condições experimentais: 150 mg de biossorvente, 150 mL da solução com a mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) ($0,25\text{mmol L}^{-1}$ de cada metal), Temperatura $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dv 0,27 a 2,09)

Como mostra a figura 52, o comportamento de adsorção em $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi diferente em relação aos descritos anteriormente. Houve uma inversão na ordem de adsorção entre o Mn(II) e o Pb(II). A adsorção do cobre foi maior em relação às outras temperaturas, adsorvendo até $0,27\text{ mmol g}^{-1}$, o manganês atingiu o ápice de sua capacidade adsortiva em 90 min em seguida sofrendo dessorção até o tempo 150 min e a partir de 180 min atingiu o equilíbrio. O chumbo teve uma queda na adsorção em comparação com as outras temperaturas adsorvendo cerca de $0,12\text{ mmol g}^{-1}$ e mantendo o equilíbrio constante desde a coleta da primeira alíquota em 15 min, ou seja, obtendo resposta quase imediata. A melhora na resposta da capacidade de adsorção a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o cobre e manganês também foi relatada por Barros (2001) para argila ativada.

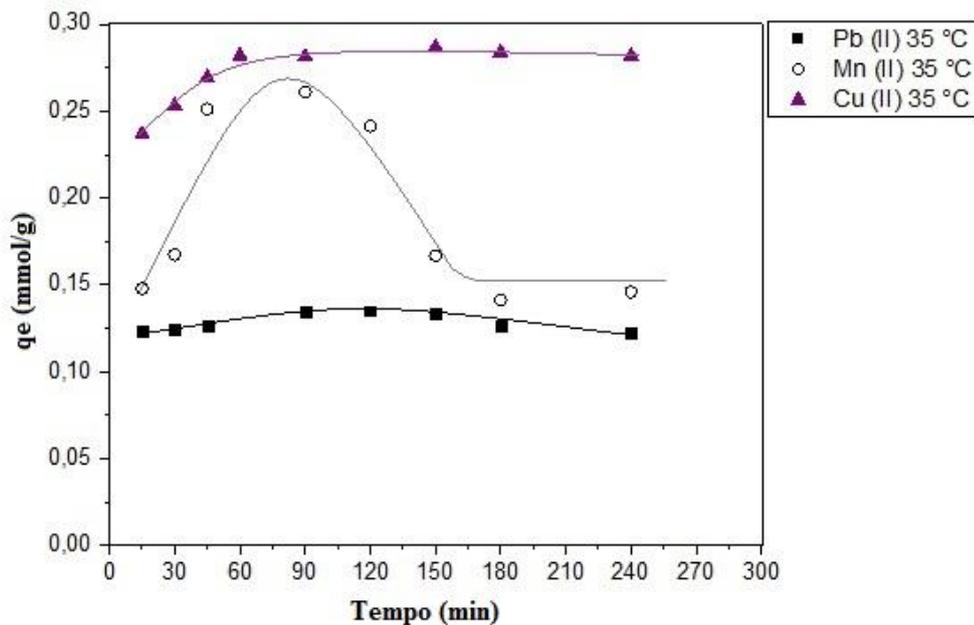


Figura 52: Adsorção da metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) pela SSOH em função do tempo. Condições experimentais: 150 mg de biossorvente, 150 mL da solução com a mistura de metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) ($0,25\text{mmol L}^{-1}$ de cada metal), Temperatura $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dv 0,26 a 1,48)

De acordo com os resultados, a SSOH adsorveu os três metais nas três temperaturas, sendo possível desenvolver o tratamento dos efluentes nesta faixa de 15 a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ sem obter perdas significativas na capacidade de adsorção da biomassa. A resposta na adsorção para os metais foi rápida, em média de 60 min para obtenção de um bom rendimento, sendo possível estender até quatro horas sem que a biomassa sofresse dessorção. Também foi possível obter um melhor rendimento na adsorção do manganês deixando em contato a biomassa em $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ por até 90 min, dependendo do tipo de resíduo.

Os estudos dos modelos cinéticos para os três metais nas três temperaturas foram aplicados, e como mostra a tabela 21, o Pb(II) se ajustou ao modelo de Pseudo-segunda ordem para as três temperaturas obtendo maior coeficiente angular, sugerindo a adsorção em dois sítios ativos.

Tabela 21: Equações obtidas para modelos cinéticos do SSOH em Pb (II) em um sistema ternário

Modelo	SSOH em Pb		
	15 °C	25 °C	35 °C
Pseudo-primeira ordem	$y = 1,435 + 0,0004x$	$y = 1,494 + 0,00008$	$y = 1,429 - 0,00001x$
R ²	0,2191	0,1020	-0,1400
Pseudo-segunda ordem	$y = 0,103 - 0,0311x$	$y = 0,014 - 0,0310x$	$y = 0,039x - 0,1375$
R ²	0,9991	0,9992	0,9952
Difusão intrapartícula	$y = 25,365 + 0,467x$	$y = 30,473 - 0,1410x$	$y = 26,515 + 0,0306x$
R ²	0,3387	0,2277	-0,1315

O chumbo o manganês também obteve maior coeficiente angular para o modelo de Pseudo-segunda ordem para as três temperaturas, como mostra a tabela 22, sugerindo que a interação entre os sítios ativos e os metais se processa da mesma forma, ou seja, por dois sítios ativos. A biomassa da *Pseudomonas* sp no estudo de Gialamouidis (2010) também se ajustou ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Tabela 22: Equações obtidas para modelos cinéticos do SSOH em Mn (II) em um sistema ternário

Modelo	SSOH em Mn		
	15 °C	25 °C	35 °C
Pseudo-primeira ordem	$y = 0,659 + 0,0008x$	$y = 0,0821 - 0,00005x$	$y = 1,073 - 0,00055x$
R ²	0,3262	-0,1270	0,0175
Pseudo-segunda ordem	$y = 2,134 + 0,145x$	$y = -0,409 + 0,0310x$	$y = -2,467 + 0,1292x$
R ²	0,9057	0,9924	0,9410
Difusão intrapartícula	$y = 4,178 + 0,1432x$	$y = 6,612 - 0,0062x$	$y = 12,228 - 0,1621x$
R ²	0,1229	-0,1404	-0,0827

A adsorção através de dois sítio ativos também ocorre para o cobre nas três temperaturas, como mostra a tabela 23, com os modelos cinéticos testados indicando o maior coeficiente angular para o modelo de Pseudo-segunda ordem.

Tabela 23: Equações obtidas para modelos cinéticos do SSOH em Cu (II) em um sistema ternário.

Modelo	SSOH em Cu		
	15 °C	25 °C	35 °C
Pseudo-primeira ordem	$y = 1,088 + 0,0004x$	$y = 1,091 + 0,00016x$	$y = 1,209 - 0,00025x$
R ²	0,3113	-0,0434	0,3275
Pseudo-segunda ordem	$y = 0,599 + 0,0651x$	$y = 0,229 + 0,0749x$	$y = 0,182 + 0,0550x$
R ²	0,9726	0,9626	0,9967
Difusão intrapartícula	$y = 11,595 + 0,198x$	$y = 11,838 - 0,1057x$	$y = 15,218 + 0,206x$
R ²	0,2310	0,00033	0,4482

5.3.6 Estudos termodinâmicos de adsorção

Estudos da entalpia e entropia foram feitos para a adsorção da SSOH com os três metais através do mesmo método aplicado no capítulo anterior. De acordo com a tabela 24, os valores de ΔH indicaram que o Pb teve comportamento diferenciado dos demais com 313 J mol^{-1} apontando para o processo de adsorção endotérmico. Resultado este, compatível com o obtido para a adsorção do metal isolado, como visto no capítulo anterior, em que o processo também era endotérmico, porém em menor magnitude ($1,87 \text{ J mol}^{-1}$) o que caracterizava processo de fisiosorção, sugerindo que a competição entre os metais aumenta a energia necessária para a interação entre os sítios ativos do adsorvente. Para os metais cobre e manganês os valores de entalpia foram negativos indicando processo exotérmico, e abaixo de 40 J mol^{-1} indicando processo de fisiosorção para ambos os metais.

Tabela 24: Valores de ΔH e ΔS para SSOH em um sistema ternário

Metal	$\Delta H (\text{J mol}^{-1})$	$\Delta S (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$
Pb (II)	313	0,426
Mn (II)	- 1251	5,087
Cu (II)	- 479	2,779

Os valores de entropia obtidos para os três metais foram positivos e baixos, indicando baixa desordem no sistema e indicando uma estabilidade no sistema formado. Assim dificultando o processo inverso, de dessorção, de forma espontânea. Esse resultado diverge do

obtido no capítulo anterior, para o chumbo em isolado, em que o valor de ΔS foi cerca de 100 vezes maior ($44,55 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) apontando uma desordem no sistema muito maior, sugerindo que de alguma forma a mistura de metais altera a interação entre os metais, e os sítios ativos provocando uma maior estabilidade no sistema após a adsorção, provavelmente devido a uma maior afinidade entre adsorbato-adsorvente.

Para os valores de energia livre de Gibbs descritos na tabela 25, tanto o Mn quanto o Cu obtiveram valores negativos indicando a espontaneidade do processo, assim como a adsorção favorável com o aumento da temperatura. O Pb apresentou valores positivos indicando pouca espontaneidade no processo de adsorção. No estudo da biomassa da *B. trispora* o ΔH , ΔS e ΔG (398 K) os valores de 15280 J mol^{-1} , $20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e 9570 J mol^{-1} respectivamente, (Gialamouidis, 2010), ou seja, apesar da energia que envolve o processo ser alta isso não impede que a adsorção ocorra de forma eficiente.

Tabela 25: Valores de ΔG para SSOH

$\Delta G \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$			
Temperatura (K)	Pb(II)	Mn(II)	Cu(II)
288	190	- 2716	- 1279
298	186	- 2767	- 1307
323	175	- 2894	- 1377

5.3.7 Estudos de reutilização das biomassas

Os estudos de reutilização das biomassas indicaram um grande potencial das três biomassas SS, SSOH e MBOH. Assim como a SSOH as biomassas MBOH e SS também obtiveram 100 % de dessorção para os três metais após contato com solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 , o mesmo procedimento sofrido pelas biomassas da *Pseudomonas* sp, *S. xylosus* e *B. trispora* no trabalho de Gialomouidis (2010) tiveram 88,5, 94,8 e 99,7 % de dessorção respectivamente. Após o segundo tratamento químico para a reativação dos sítios ativos das biomassas todas elas apresentaram melhora da capacidade adsortiva como pode ser observado na figura 53, em especial a SSOH para a readsorção do Mn(II) que aumentou a capacidade de adsorção de 6 para 25 mg g^{-1} . Destacando que a SS também passou pelo tratamento químico então deixou de ser in natura para ser SSOH, pois ao colocar em contato com o ácido no processo de dessorção esta passou a ter carga positiva impossibilitando uma segunda interação

com os cátions dos metais estudados, a SS que após o tratamento químico foi para SSOH aumentando a capacidade de adsorção do Mn de 1 para 21 mg g⁻¹. A MBOH obteve melhoramento de sua reposta para o Cu com 58 mg g⁻¹, obtendo a melhor adsorção em relação as outras biomassas para este metal. Segundo o estudo de Schneider (1999) o ciclo de readsorção da biomassa da macrófita *P. lucens* teve uma queda de adsorção de 40 mg g⁻¹ para 30 mg g⁻¹ após 10 ciclos de adsorção, sugerindo assim a possibilidade de reutilização da biomassa em uma grande quantidade de vezes sem perdas significativas de sua capacidade de adsorção.



Figura 53: Comparação de adsorção, dessorção e readsorção para as biomassas para a mistura de metais. 100 mg de biomassa para 100 mL de solução da mistura de metais Cu (II), Mn (II) e Pb (II) (70, 40 e 110 mg/L respectivamente) em contato por 2 horas a temperatura ambiente.

Uma possível explicação para a melhora na capacidade adsorptivas dos biossorventes após o segundo tratamento, seria que a modificação química aumenta a área superficial das biomassas, como observado no capítulo 2. Portanto, o segundo tratamento químico sofrido pelas biomassas poderia aumentar a área superficial, aumentando assim a capacidade adsorptiva das mesmas. Entretanto são necessários mais estudos para a melhor compreensão deste fenômeno.

5.3.8 Propostas de destino final das biomassas

Com os resultados obtidos de dessorção e readsorção é possível reaproveitar a biomassa assim como o metal adsorvido. Após o esgotamento da capacidade adsorviva uma possibilidade é a compostagem da biomassa. A compostagem de biomassas foi verificada com a *Eichornia crassipes* após sua utilização na remoção de poluentes em sistema de tratamento de efluente de uma Unidade Frigorífica de suínos (Mees *et. al.* 2009). Outra possibilidade é a incineração da biomassa de acordo com os parâmetros ambientais exigidos.

5.4 Conclusão

Os objetivos deste estudo foram atingidos, pois foram produzidos os bioissorventes a partir das macrófitas *Salvinia sp* e *Pistia stratiotes*, assim como a caracterização físico-química dos mesmos em que verificou-se que o tratamento químico modificou a estrutura superficial das biomassas SSOH e MBOH quando comparadas com a PIS e SS. E os testes de adsorção para os metais Cu (II), Pb (II) e Mn (II) verificaram que a capacidade de adsorção das biomassas após tratamento químico foram potencializadas.

Os testes de seletividade do bioissorvente SSOH com as soluções ternárias Cu-Pb-Mn indicaram que a seletividade pode ser manipulada dependendo dos parâmetros de adsorção como o pH, a temperatura, o tempo de adsorção e concentração dos metais. A análise de dados termodinâmicos indicou que a mistura de metais tende a favorecer a interação com a bioissorvente.

Os testes de dessorção e reutilização apontaram que tanto a biomassa in natura SS quanto as tratadas MBOH e SSOH quando em contato com a solução de HNO₃ sofreram dessorção total, e após o segundo tratamento químico aumentou a capacidade de adsorção. Ampliando a gama de possibilidade das biomassas deste estudo para o tratamento de efluentes contendo metais, ou seja, é possível recuperar os metais após a adsorção e dessa forma reutilizar a biomassa, mas é preciso que estudos futuros verifiquem o ciclo de reutilização desses bioissorventes.

De acordo com os resultados obtidos tanto da caracterização físico-química como os de adsorção para o chumbo e a mistura de metais quanto os testes de dessorção e reutilização sugerem que o objetivo principal deste estudo, propor um tratamento alternativo para efluentes contendo metais, foi atingido.

Referências

- ABNT, NBR 1277- MB3414- Carvão ativado pulverizado- Determinação de umidade. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, 2p, 1991.
- ABNT, NBR 8112- Carvão vegetal- Análise imediata. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, 5p, 1986.
- Ahayla, N., Kanamadi, T. V., Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by the husk of Bengal gram. *Electronic Journal of Biotechnology*, 8, p258-264, 2005.
- Ahluwalia, S.S.; Goyal, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, v. 98 p.2243-2257, 2007
- Akusu, Z.; Isoglu, I. A. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, v.40, p.3031-3044, 2005.
- Alkan, M. Demirbaş, Ö. Çelikçapa, S. Doğan, M. Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite. *J Hazard Mater.* 116,p135–145, 2004.
- Amorim, P. H. O. P. Água, cultura e crise: uma análise do discurso contemporâneo sobre os recursos hídricos, Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- Andrade, M. F. e Moraes, L. R. S. *Ambiente & Sociedade*, São Paulo v. XVI, n. 2 p63-80, 2013.
- ASTM, D4607-94 - Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, United States, 5p, 2011.
- Baçauoi, A. S.; *et al.* Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbons*, 39 p425-432, 2001.
- Bansal, R. C., Goyal, M. Activated carbono and its surface structure. *Activated carbono Adsorption*, p01-65, 2005.
- Barros, A. D. R. B. D. Remoção de íons metálicos em agua utilizando diversos adsorventes, Dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- Bautista-Toledo, I. Ferro-García, M. A. Rivera-Utrilla, J. Moreno-Castilla, C. Vegas Fernández, F. J. Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry. *Environ Sci Technol.* 39, p6246–6250, 2005.
- Benaïssa, H. Elouchi, M.A. Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves, *Chem. Eng. Process*, 46, 614–622, 2007.
- Bera, A. Kumar, T. Ojha, K. Mandal, A. Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Appl Surf Sci.*284, p87–99, 2013.
- Bhatnagar, A., Sillanpaa, M., Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential odsorbents for water treatment – A review. *Chemical Engineering Journal*, 157, p277-296, 2010.

- Boehm, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, p759-769, 1994.
- Boehm, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon* 40, p145–149, 2002.
- Boyd, G. E, Soldano, B. A. Self-diffusion of Cations in and through Sulfonated Polystyrene Cation-exchange Polymers1. *J Am Chem Soc.*75, p6091–6099, 1953.
- Brady, J. M, Tobin, J. M. Binding of hard and soft metal ions to *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme and Microbial Technology.*17, :791–796, 1995.
- Budinova, T, Savova, D, Tsyntsarski, B. Ania, C. O, Cabal, B, Parra, J. B, *et al.* Biomass waste-derived activated carbon for the removal of arsenic and manganese ions from aqueous solutions. *Appl Surf Sci.* 255, p4650–4657, 2009.
- Bueno, B.Y.M., Torem, M.L., Molina, F. Mesquita, L.M.S. *Miner. Eng.* 21, p75, 2008.
- Cambuim, K. B., Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, 2009.
- Carvalho, S. L. B. V, Motta Sobrinho, M. A, Carvalho, M. N. O. Remoção de Ferro Por Adsorção Pela Macrófita Aquática *Eichhornia Crassipes*, 2012.
- CAW. Mechanical control of aquatic weeds. *Aquaphyte*, 2, p1-6, 1982.
- Cesar, R. Colonese, J. Silva, M. Egler, S. Bidone, E. Castilhos, Z. *et al.* Distribuição de mercúrio, cobre, chumbo, zinco e níquel em sedimentos de corrente da bacia do Rio Piabanha, Estado do Rio de Janeiro. *Geochim Bras*, 25, 2012.
- Cessa, R. M. A, Luisella, C. Tadeu-Vitorino A. C, Novelino, J. O, Barberis, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. *R Bras Ci Solo.*33p1153–1162, 2009.
- Corrêa, S. M. B. B., Probabilidade e estatística, 2^a. Ed, Belo Horizonte: PUC Minas Virtual, p116, 2003.
- Da Silva, K. M. D, Rezende, L. C. S. Bergamasco, R. Silva, C. A. e outros Caracterização Físico-Química da Fibra de Coco Verde Para a Adsorção de Metais Pesados Em Efluente de Indústria de Tintas.” *Engevista* 15 p43–50, 2012.
- Dias, P. S. Caracterização dos carvões ativados obtidos a partir da casca do cupuaçu e do caroço do pequi e avaliação do processo de adsorção de azul de metileno em meio aquoso. Dissertação, Itapetinga: Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga, 2013.
- Duarte L. C, Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisa em Geociências*, 30, p3-15, 2003.
- El-Sayed, G. O, Dessouki, H. A, Ibrahiem, S. S. Removal of Zn(II), Cd(II) and Mn(II) from aqueous solutions by adsorption on maize stalks. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences.* 15, p8–11, 2011.
- Flora, G. Gupta, D. e Tiwari, A. Toxicity of lead: A review with recent updates, *Interdiscip Toxicol.* Vol. 5(2) p47–58, 2012.

- Garcia, M. A. A. O manganês e seus usos industriais, Dissertação, Universidade Estadual de Campinas Instituto de Geociências, Campinas, 1999.
- Geadá, O. M. R. N. D. Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2006.
- Gialamouidis, D, Mitrakas, M, Liakopoulou-Kyriakides, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Mn(II) from aqueous solution by *Pseudomonas* sp, *Staphylococcus xylosus* and *Blakeslea trispora* cells. J Hazard Mater. 182, p672–680, 2010.
- Gidlow, D. A. Lead toxicity. Occupational Medicine ,v.65 p348–356, 2015
- Gilfillan, S. C. Lead poisoning and the fall of Rome. Journal of Occupational Medicine, v.7, p53, 1965.
- Gök, Ö, *et. al.* Prediction of the Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Parameters of Adsorption of copper(II) Ions onto 8-Hydroxy Quinoline Immobilized Bentonite. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 317 p174–185, 2008.
- Gonzaga, C. A. M. Marketing verde de produtos florestais: teoria e prática. Floresta, 35, p2-10, 2005.
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W., *Adsorption, Surface area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
- Gupta, V.K., e Rastogi, A. Sorption and Desorption Studies of chromium(VI) from Nonviable Cyanobacterium *Nostoc muscorum* Biomass. Journal of Hazardous Materials 154 p347–54, 2008.
- Hackbarth, F. V., Girardini, F. Marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* (Phaeophyceae) as a natural cation exchanger for cadmium and lead ions separation in aqueous solution. Chemical Engineering Journal, 242, p294-305, 2013.
- Hamayun, M., T. Mahmood, A. Naeem, M. Muska, S.U. Din, and M. Waseem. Equilibrium and Kinetics Studies of Arsenate Adsorption by FePO₄. *Chemosphere* 99, 2014.
- Hameed, B.H., Din, A.T.M. Ahmad, A.L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials 141, p819–825, 2007.
- Hasan, S. R.; Ranjan, D.; Talat, M. Water hyacinth biomass (WHB) for the biosorption of hexavalent chromium: Optimization of process parameters. Bioresources, p563 – 575, 2010.
- Hasany, S. M, Saeed, M. M, Ahmed, M. Sorption of traces of silver ions onto polyurethane foam from acidic solution. Talanta.54, p89–98, 2001.
- Ho, Y. Review of second-order models for adsorption systems. J Hazard Mater. 25, 136, p681–689, 2006.
- Holanda, C. A., Aguapé (*Eichhornia crassipes*) como bioadsorvente do corante turquesa remazol, dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, 2010.
- Ibrahim, W. M. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae. J Hazard Mater,192, p1827–1835, 2011.

International union of pure and applied chemistry (IUPAC), Reporting Physisorption data for gas/solid systems with special reference to determination of surface area and porosity. Pure. & Appl. Chem. V57 p 603-619, 1995.

JIS K 1474. JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD: Test methods for activated carbon. Japanese Standards Association, Tokyo, 1992.

Kalavathy, M. H, T. Karthikeyan, S. Rajgopal, and Miranda L. R. Kinetic and Isotherm Studies of Cu(II) Adsorption onto H₃PO₄ Activated Rubber Wood Sawdust. Journal of Colloid and Interface Science, 2005.

Kaneko, K. Determination of pore size and pore size distribution 1. Adsorbents and catalysts. Journal of Membrane Science.96, p59–89, 1994

Karthikeyan, T, S Rajgopal, e L Miranda. 2005. Chromium(VI) Adsorption from Aqueous Solution by Sawdust Activated Carbon. Journal of Hazardous Materials 124 p192–99, 2005.

Kissmann, K. G. Plantas infestante e nocivas, Tomo I São Paulo: BASF Brasileira S.A. p608, 1991

Laus, R. Laranjeira, M. C. Martins, A. O. Fávere, V. T. Pedrosa, R. C. Benassi, J. C. *et al.* Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro (III) e manganês (II) de águas contaminadas pela mineração de carvão. Quím Nova. 29, p34–39, 2006.

Lavarda, F. L. Estudo do potencial de bioadsorção dos íons Cd (II), Cu (II) E Zn (II) pela macrófita *Eichhornia crassipes*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.

Lesmana, S. O., Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water wastewater. Biochemical Engineering Journal, 44, p19-41, 2008.

Lima, L K S e Vieira, M G A. Caracterização da macrófita aquática *Salvinia cucullata* empregada na bioadsorção do corante sintético ácido laranja 7. Blucher Chemical Engineering Proceedings 1 p147–152, 2014.

Lodeiro, P., J.L. Barriada, R. Herrero, e Vicente, M.E. S. The Marine Macroalga *Cystoseira Baccata* as Biosorbent for cadmium(II) and lead(II) Removal: Kinetic and Equilibrium Studies. *Environmental Pollution* 142 p264–273, 2006.

Maccabe W. L.; Smith J. C.; Harriott P. Unit operations of chemical engineering. 5. ed. McGraw-Hill, Inc. 1993.

Machado, I.C.; Maio, F.D.; Kira, C.S.; Carvalho, M.F.H. Estudo da ocorrência dos metais pesados Pb, Cd, Hg, Cu e Zn na ostra de mangue *Crassostrea brasiliensis* do estuário de Cananéia- SP, Brasil, *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v. 61,p. 13-18, 2002

Maciel, G. M. Souza, C. G. M, Araújo, C. A. V, Bona, E. Haminiuk, C. W. I, Castoldi, R. *et al.* Biosorption of herbicide picloram from aqueous solutions by live and heat-treated biomasses of *Ganoderma lucidum* (Curtis) P. Karst and *Trametes* sp Chem Eng J. p215-216, 2013.

Malik, U, S Hasany, e M Subhani. Sorptive Potential of Sunflower Stem for Cr(III) Ions from Aqueous Solutions and Its Kinetic and Thermodynamic Profile. *Talanta* 66 p166–173, 2005.

Mees, J. B. R. Damasceno, S. Boas, M. A. V. Fazolo, A. Sampaio, S. C. Estabilização da biomassa de aguapé através da compostagem com águas residuárias de suínos e resíduos de frigorífico. Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v.30, p 709-716, 2009

- Micera, G.; Dessi, A. Chromium adsorption by plant - rocks and formation of long – lived Cr(VI) species and ecological hazard. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 34, p.157-166, 1998.
- Mimura, A. M. S, Vieira, T. V. A, Martelli, P. B, Gorgulho, H. F, Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . *Quím Nova.*, 33, p1279–1284, 2010.
- Miranda, F. M. Estudo do uso da *Moringa oleifera* para remoção de prata e manganês em águas. *Horizonte Científico* 1, p1,2007.
- Molisani, M. M, Esteves, F. A, Lacerda, L. D, Rezende, C. E. Emissões naturais e antrópicas de nitrogênio, fósforo e metais para a bacia do rio Macaé (Macaé, RJ, Brasil) sob influência das atividades de exploração de petróleo e gás na bacia de Campos. *Quim Nova.*36, p27–33, 2013.
- Montanher, S. F. Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas. Dissertação, Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2009.
- Moon, H, e Won K. L. Intraparticle Diffusion in Liquid-Phase Adsorption of Phenols with Activated Carbon in Finite Batch Adsorber. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983.
- Moreno-Castilla, C., López-Ramón, M. V. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon* 38, 1996.
- Muramoto, S.; Oki, Y. Removal of some heavy metals from polluted water by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 30, p170-177, 1983.
- Nasarnejad, B. Zadeh, E. Pour, B.B. Bygi, M.E. Zamani, A. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr(II), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues, *Process Biochem.* 40, p1319–1322, 2005.
- Nascimento, J. M, Silva, B. S. Chaves, M. D, J Oliveira, J. D. Biossorção dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} utilizando a biomassa da casca de Pequi (*Caryocar brasiliense Camb*) modificada com ácido cítrico. *Revista de Ciências Ambientais.*8, p57–69, 2014.
- Ngah, W. W.S. e Hanafiah, M.A.K.M. Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Biochemical Engineering Journal* 39, p521–530, 2008.
- Nogueira, M. W. O uso do carvão ativado produzido a partir da casca da *Moringa oleifera*, como adsorvente na remoção de metais pesados presentes na água, Dissertação, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.
- Noonamnuyvitaya, V. Chaiya, C. Tanthapanichakoon, W. Jarudilokkul, S. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from prolyzed coffee residues and clay, *Sep. Purif. Technol.* 35, p11–22, 2004.
- Nunes, C. A., Guerreiro, M. C. Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers, *Quim. Nova.* 472-476, 2013.

Oliveira, C. P. F. D. Efeito de cobre e chumbo, metais pesados presentes na água de formação derivada da extração do petróleo da província petrolífera do Urucu – Am, sobre o tambaqui, *Colossoma macropomum* (Curvier, 1818). Dissertação, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2003.

Oliveira, E. A. Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffa cylindrica* na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.

Oliveira, N. M. Sorção de Corantes em Biomassa seca das Macrófitas Aquáticas *Salvinia* sp e *Pistia stratiotes*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Macaé, 2014.

Petroni, S. L. G., Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa. Tese de doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2004.

Pino, G. A. H., Biossorção de Metais Pesados Utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*), dissertação de mestrado em Engenharia metalúrgica e materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.

Potgieter, J.H., S.S. Potgieter-Vermaak, and P.D. Kalibantonga. Heavy Metals Removal from Solution by Palygorskite Clay. *Minerals Engineering* 19 p 463–470, 2006.

Raposo, F.; De La Rubia, M. A.; Borja, R.; Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. *J. Hazard. Mater.*, p165- 291, 2009.

Regalbuto, J. O., Robles, J. R. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane, Catalysis Laboratory, University of Illinois at Chicago, Progress Report, 2004.

Ribani, M., Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos, *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 5, 771-780, 2004.

Ribeiro, T. M. H. Sorção de petróleo no biossorvente seco do macrófito aquático *Salvinia Herzigii* dela Sota. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

Rodrigues, R. F, Trevenzoli, R. L. Santos, L. R. G, *et al.* Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. *Eng sanit ambient.* 11, p21–26, 2006.

Rubio, J. *et al.* Plantas aquáticas: sorventes naturais. *Ciência Hoje*, São Paulo, v. 35, n. 205, p. 68-71, 2004.

Santana, G. P. Quimiometria com R, Copyright © Genilson Pereira Santana publicado pelo o autor, 2013.

Santana, M. F. S, Katekawa, M. E. Lima A. K. V. O, Gasparetto, C. A.. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande.14, p261–273, 2012.

Saka, C.; BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂. J. of Analytical and Applied Pyrolysis, n° 95, p.21-24, 2012.

Sakagami, C. R. Pteridófitas do Parque Ecológico da Klabin, Telêmaco Borba, Paraná, Brasil. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 212p, 2006.

Sousa, J. Enciclopédia Agrícola Brasileira - Volume 1. A-B , Ed. EDUSP, 1995.

Souza, J. I., Schoenlein-Crusius, I. H. *et. al.* Biossorção de cobre, manganês e cádmio por biomassas de *Saprolegnia subterranea* (Disssmann) R.L. Seym. e *Pythium torulosum* Coker & P. Patt. (Oomycetes). Acta bot bras.22, P217–223, 2008.

Santos, J.F. Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, mineração e transformação mineral. (Relatório Técnico 66 No. 66). J Mendo Consultoria, 2009.

Schneider, I. A. H., Biossorção de metais pesados com biomassa de macrófitos aquáticos. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995.

Schnneider, I. A. Rubio, J. Sorption of Heavy Metal Ions by the Nonliving Biomass of Freshwater Macrophytes. Environ Sci Technol.33, p2213–2217, 1999.

Sheng P. X. Ting Y. P. Chen J. P. Hong L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. J Colloid Interface Sci.275, p131–141, 2004.

Silva, J. F. L. Lima, L. K. S. Silva, M. G. C. e Vieira, M. G. A. Caracterização da macrófita aquática *Salvinia natans* após bioremoção de Pb²⁺ presente em efluente. Blucher Chemical Engineering Proceedings 1 p153–58, 2014.

Silverstein, R. M., e Webster, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 6th ed. Livros Técnicos e Científicos Editora SA. 1998

Sing, K. S. W, Everett, D.H, Haul raw, L. *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. International union of pure and applied chemistry.57, p603–619, 1985.

Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. Provisional international union of pure and applied chemistry,54, p2201–2218, 1982.

Skoog, D. A., West, D. M., Fundamentos da Química Analítica. Tradução da 8ª edição norte-americana, editora Thomsom, 2005.

Southichak, B. Nakano, K. Nomura, M. Chiba, N. *Phragmites australis*: a novel biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution, Water Res. 40, p2295–2302, 2006.

Stafussa, A. P. Antocianinas do bagaço de uva: extração e biossorção em *Saccharomyces cerevisiae*, Dissertação, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

Tamilselvan, N. Saurav, K. Kannabiran, K. Biosorption of Cr (VI), Cr (III), Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions by *Sargassum wightii* and *Caulerpa racemosa* algal biomass. J Ocean Univ China, 11, p52–58, 2012.

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

Wang, J., Chem, C., Biosorbents for heavy metal removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27 p195-226, 2009.

Wolverton, B. C. Water hyacinths for removal of cadmium and nickel from polluted waters. *Nasa Technical Memorandum TM-X-72721*, 1975.

Yatsimirskü, K. B. Vasilev, V. P. *Instability Constants of Complex Compounds*, Pergamon, Elmsford, NY, 1960.

Yu, Q, Matheickal, J. T, Yin, P, Kaewsarn, P. Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass. *Water Res.*33, p1534–1527, 1999.

Zago, J. F. Influências das características físico-químicas de carvões ativadas na adsorção de saxitoxinas, tese de doutorado em tecnologia ambiental e recursos hídricos. Universidade de Brasília, 2010.

Disponível em: http://extensao.cecierj.edu.br/material_didatico/qui717/pdf/chumbo.pdf> acessado em 28 de agosto de 2015.

Disponível em:<<http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/chumbo/>> acessado em 28 de agosto de 2015.

Disponível em: <<http://www.mprj.mp.br/areas-de-atuacao/meio-ambiente/orgaos-ambientais>> acessado em 19 de novembro de 2015.

Disponível em: <http://g1.globo.com/sao-paulo/noticia/2015/08/alunos-de-escola-contaminada-tem-nivel-de-cobre-no-sangue-aumentado.html>> acessado em 23 de novembro de 2015.

Disponível em: <http://www.redebrasilatual.com.br/radio/programas/jornal-brasil-atual/2015/10/paulistas-consomem-agua-e-alimentos-contaminados-denuncia-defensor>> acessado em 23 de novembro de 2015.

Disponível em: <http://www.otempo.com.br/cidades/prefeitura-quer-despoluir-lagoa-da-pampulha-at%C3%A9-2018-1.1162336>> acessado em 23 de novembro de 2015.

Disponível em: <http://www.redebrasilatual.com.br/ambiente/2015/10/agua-da-sabesp-chega-ao-abcd-contaminada-por-metais-pesados-e-agrotoxicos-5227.html>> acessado em 23 de novembro de 2015.

Disponível em: <http://g1.globo.com/bom-dia-brasil/noticia/2015/02/joias-e-bijuterias-tem-metais-pesados-ate-60-vezes-acima-do-permitido.html>> acessado em 23 de novembro de 2015.

Disponível em: <http://g1.globo.com/rn/rio-grande-do-norte/noticia/2014/09/contaminacao-por-metais-causou-encalhe-de-30-golfinhos-no-rn.html>> acessado em 23 de novembro de 2015.

Disponível em: http://www.olhardireto.com.br/noticias/exibir.asp?noticia=Poluicao_provoca_o_aparecimento_de_caranguejos_mutantes_no_litoral_de_SP&id=391257> acessado em 23 de novembro de 2015.

Disponível em: <http://g1.globo.com/ciencia-e-saude/noticia/2015/11/rompimento-de-barragens-em-mariana-perguntas-e-respostas.html>> acessado em 23 de novembro de 2015.

Anexos- *Dados estatísticos*

6.1 Dados estatísticos referentes ao Capítulo 2

Tabela 26: Análise estatística, pelo teste-T, para os valores de adsorção das biomassas (C_e mgL⁻¹).

Informação	PS	PS NaOH	PS KH ₂ PO ₄	PS HCl
Amostra 1	3,035	3,088	13,31	5,205
Amostra 2	3,480	3,245	12,26	5,467
Amostra 3	3,558	3,939	15,41	4,921
T	20,612	13,100	14,751	32,968
Graus de Liberdade	2	2	2	2
P-valor	0,002	0,006	0,005	0,001
Média Amostral	3,358	3,424	13,660	5,198
Desvio padrão amostral	0,282	0,453	1,604	0,273
Tamanho da amostra	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	2,657	2,299	9,676	4,519
Limite Superior	4,059	4,549	17,644	5,876
Coeficiente de Variação	8,40%	13,22%	11,74%	5,25%

Tabela 27: Continuação da tabela 26.

Informação	MB	SS	SS NaOH	SS KH ₂ PO ₄	SSHCl
Amostra 1	10,363	0,289	2,774	15,34	4,196
Amostra 2	10,490	0,308	2,797	15,46	4,263
Amostra 3	10,290	0,298	2,801	15,22	4,186
T	177,712	54,101	331,710	221,414	174,368
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2
P-valor	3,17E-05	0,001	9,09E-06	2,04E-05	3,29E-05
Média Amostral	10,381	0,298	2,791	15,34	4,215
Desvio padrão amostral	0,101	0,009	0,0146	0,12	0,042
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	10,130	0,274	2,754	15,042	4,111
Limite Superior	10,632	0,322	2,827	15,638	4,319
Coeficiente de Variação	0,97%	3,20%	0,52%	0,78%	0,99%

Tabela 28: Análise estatística, pelo teste-T, para os valores de adsorção das biomassas (q_e mg g⁻¹).

Informação	SS NaOH	SSOH	SS	MB NaOH	MBOH
Amostra 1	99,27	93,01	57,45	104,17	107,99
Amostra 2	101,01	96,01	56,66	103,45	110,01
Amostra 3	99,01	94,11	56,98	103,82	108,23
T	158,900	107,708	248,584	499,408	170,682
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2
P-valor	3,96E-05	8,62E-05	1,62E-05	4,01E-06	3,43E-05
Média Amostral	99,763	94,377	57,03	103,813	108,743
Desvio padrão amostral	1,087	1,518	0,397	0,360	1,103
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	97,062	90,607	56,043	102,919	106,002
Limite Superior	102,465	98,147	58,017	104,708	111,485
Coefficiente de Variação	1,09%	1,61%	0,70%	0,35%	1,01%

6.2 Dados estatísticos referentes ao Capítulo 3

Tabela 29: Análise estatística, pelo teste-T, para os valores de pH das biomassas

Informação	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1	6,56	8,33	8,84
Amostra 2	6,46	8,30	8,82
Amostra 3	6,50	8,36	8,90
T	223,910	480,933	368,321
Graus de Liberdade	2	2	2
P-valor	1,995E-05	4,323E-06	7,371E-06
Média Amostral	6,507	8,330	8,853
Desvio padrão amostral	0,050	0,030	0,042
Tamanho da amostra	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%
Limite Inferior	6,382	8,255	8,750
Limite Superior	6,632	8,405	8,957
Coefficiente de Variação	0,77 %	0,36 %	0,47 %

Tabela 30: Análise estatística, pelo teste-T, para os volumes obtidos pelo método de titulação de Boehm.

	Titulado HCl (mL)			Titulado NaHCO ₃ (mL)		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1	5,20	6,00	6,00	0,80	0,70	0,40
Amostra 2	5,10	5,90	5,80	0,90	0,60	0,35
T	103	119	59	17	7	79
Graus de Liberdade	1	1	1	1	1	1
P-valor	0,006	0,005	0,011	0,037	0,090	0,008
Média Amostral	5,150	5,950	5,900	0,850	0,650	0,395
Desvio padrão amostral	0,071	0,071	0,141	0,071	0,071	0,007
Tamanho da amostra	2	2	2	2	2	2
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	4,514	5,315	4,629	0,215	- 0,285	0,331
Limite Superior	5,785	6,585	7,171	1,485	0,985	0,459
Coeficiente de Variação	1,37 %	1,18 %	2,90 %	8,32 %	10,87 %	1,79 %

Tabela 31: Continuação da tabela 30

	Titulado NaOH			Titulado Na ₂ CO ₃		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1(mL)	8,10	7,70	7,10	7,00	6,50	6,40
Amostra 2(mL)	8,40	7,70	7,20	7,00	6,40	0,63
T	55	15.399	143	1.399	129	127
Graus de Liberdade	1	1	1	1	1	1
P-valor	0,012	4x10 ⁻⁴	0,004	4x10 ⁻⁴	0,005	0,005
Média Amostral	8,250	7,700	7,150	6,995	6,450	6,350
Desvio padrão amostral	0,212	0,001	0,071	0,007	0,071	0,071
Tamanho da amostra	2	2	2	2	2	2
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	6,344	7,693	6,515	6,931	5,815	5,715
Limite Superior	10,156	7,706	7,785	7,059	7,085	6,985
Coeficiente de Variação	2,57 %	0,01 %	0,99 %	0,10 %	1,10 %	1,11 %

Tabela 32: Continuação da tabela 31

	Umidade			Voláteis		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1(g)	0,1311	0,1603	0,1513	0,5823	0,6306	0,6377
Amostra 2 (g)	0,1230	0,1583	0,1522	0,5122	0,6310	0,6324
Amostra 3 (g)	0,1299	0,1551	0,1528	0,5644	0,6490	0,6300
T	50,689	103,145	336,021	26,308	104,497	277,952
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2	2
P-valor	0,0004	0,0001	8x10 ⁻⁶	0,0014	0,0001	1x10 ⁻⁴
Média Amostral	0,128	0,158	0,152	0,553	0,637	0,633
Desvio padrão amostral	0,004	0,003	0,001	0,036	0,011	0,004
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	0,117	0,151	0,150	0,463	0,611	0,624
Limite Superior	0,139	0,164	0,154	0,643	0,663	0,643
Coefficiente de Variação	3,12 %	1,90 %	0,51 %	6,58 %	1,66 %	0,62 %

Tabela 33: Continuação da Tabela 32

	Cinzas			Carbono Fixo		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1(g)	0,1960	0,1177	0,1111	0,1149	0,0914	0,0999
Amostra 2(g)	0,1950	0,1086	0,1112	0,1307	0,1021	0,1041
Amostra 3(g)	0,1955	0,1046	0,0998	0,1247	0,0913	0,1174
T	677,232	28,434	28,337	26,793	26,420	20,347
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2	2
P-valor	2,18x10 ⁻⁶	0,0012	0,0012	0,0014	0,0014	0,0024
Média Amostral	0,1955	0,110	0,107	0,123	0,095	0,107
Desvio padrão amostral	0,0005	0,007	0,007	0,008	0,006	0,009
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	0,194	0,094	0,091	0,104	0,079	0,084
Limite Superior	0,197	0,127	0,124	0,143	0,110	0,130
Coefficiente de Variação	0,25 %	6,09 %	6,11 %	6,46 %	6,56 %	8,51 %

6.3 Dados estatísticos referentes ao Capítulo 4

Tabela 34: Análise estatística, pelo teste-T, para os volumes de adsorção para o teste de variação de temperatura

	25 °C			35 °C		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1	62,94	103,28	105,54	71,99	102,13	105,03
Amostra 2	64,02	104,52	104,76	71,41	103,05	104,79
Amostra 3	64,98	103,52	105,58	71,51	102,35	105,09
T	108,581	273,298	394,480	400,183	369,580	1145,316
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2	2
P-valor	8,48E-05	1,34E-05	6,43E-06	6,24E-06	7,32E-06	7,62E-07
Média Amostral	63,980	103,773	105,293	71,6377	102,51	104,97
Desvio padrão amostral	1,021	0,658	0,462	0,310	0,480	0,159
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	61,445	102,140	104,145	70,866	101,317	104,576
Limite Superior	66,515	105,407	106,442	72,407	103,703	105,364
Coeficiente de Variação	1,60%	0,63%	0,44%	0,43%	0,47%	0,15%

Tabela 35: Análise estatística, pelo teste-T, para os volumes de adsorção para o teste de variação de temperatura e pH

	15 °C			pH 7		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1	53,74	95,44	99,64	56,51	111,066	110,52
Amostra 2	55,72	95,68	100,52	55,99	110,922	109,096
Amostra 3	52,88	96,68	99,38	56,61	101,644	110
T	64,358	252,651	289,468	293,318	34,610	264,099
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2	2
P-valor	0,0002	1,57E-05	1,19E-05	1,16E-05	0,001	1,43E-05
Média Amostral	54,113	95,933	99,847	56,37	107,877	109,872
Desvio padrão amostral	1,456	0,658	0,597	0,334	5,399	0,720
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	50,496	94,299	98,363	55,543	94,466	108,082
Limite Superior	57,731	97,567	101,331	57,197	121,288	111,662
Coeficiente de Variação	2,69%	0,69%	0,60%	0,59%	5,00%	0,66%

Tabela 36: Análise estatística, pelo teste-T, para os valores de adsorção para o teste de variação do pH

	pH 4			pH 10		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1	57,15	101,71	105,05	40,79	140,886	130,656
Amostra 2	57,33	102,19	104,91	39,69	139,232	129,65
Amostra 3	58,41	101,47	104,73	39,57	139,564	130,072
T	146,475	480,912	1132,594	103,078	276,922	446,157
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2	2
P-valor	4,66E-05	4,32E-06	7,80E-07	9,41E-05	1,30E-05	5,02E-06
Média Amostral	57,63	101,79	104,897	40,017	139,894	130,126
Desvio padrão amostral	0,682	0,367	0,160	0,672	0,875	0,505
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	55,937	100,879	104,498	38,346	137,720	128,871
Limite Superior	59,323	102,701	105,295	41,687	142,068	131,381
Coefficiente de Variação	1,18%	0,36%	0,15%	1,68%	0,63%	0,39%

Tabela 37: Análise estatística, pelo teste-T, para os valores de adsorção de Pb(II) (Isoterma)

	Pb 150 ppm			Pb 200 ppm		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1 (C_e mg L ⁻¹)	90,16	30,28	50,76	136,75	65	86,9
Amostra 2 (C_e mg L ⁻¹)	89,84	29,72	49	134,8	66,2	87,45
Amostra 3 (C_e mg L ⁻¹)	90,44	29,068	48,68	136,2	65,1	86,2
T	520,077	84,776	76,520	234,150	170,214	240,110
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2	2
P-valor	3,70E-06	1,39E-04	0,0002	1,82E-05	3,45E-05	1,73E-05
Média Amostral	90,147	29,689	49,480	135,917	65,433	86,850
Desvio padrão amostral	0,300222	0,60658	1,12	1,0054	6,66E-01	0,6265
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	89,401	28,183	46,698	133,419	63,779	85,294
Limite Superior	90,892	31,196	52,262	138,414	67,087	88,406
Coefficiente de Variação	0,33%	2,04%	2,26%	0,74%	1,02%	0,72%

Tabela 38: Continuação da tabela 37

	Pb 250 ppm			Pb 300 ppm		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1 (C _e mg L ⁻¹)	195,65	126	133,5	282,1	181,7	201,6
Amostra 2 (C _e mg L ⁻¹)	194,35	125,9	132,35	283,7	181,9	202
Amostra 3 (C _e mg L ⁻¹)	195,55	124,65	133,25	282,9	179,4	199,9
T	467,3198	289,013	380,960	612,496	225,663	312,480
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2	2
P-valor	4,58E-06	1,20E-05	6,89E-06	2,67E-06	1,96E-05	1,02E-05
Média Amostral	195,1833	125,517	133,033	282,900	181,000	201,167
Desvio padrão amostral	0,723418	7,52E-01	0,60484	0,8	1,39E+00	1,11505
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	193,386	123,648	131,531	280,913	177,549	198,397
Limite Superior	196,980	127,385	134,536	284,887	184,451	203,937
Coefficiente de Variação	0,98%	1,09%	0,99%	1,08%	1,00%	1,12%

Tabela 39: Continuação da tabela 38

	Pb 350 ppm			Pb 400 ppm		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1 (C _e mg L ⁻¹)	323,5	261,5	250,9	379,7	322,01	325,5
Amostra 2 (C _e mg L ⁻¹)	324	261,9	251,4	379,9	321,3	324,5
Amostra 3 (C _e mg L ⁻¹)	323	262,1	250,9	380,9	319,9	325,9
T	1120,64	1484,46	1506,4	1024,199	517,96714	781,345
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2	2
P-valor	7,96E-07	4,54E-07	4,41E-07	9,53E-07	3,73E-06	1,64E-06
Média Amostral	323,500	261,833	251,067	380,1667	321,070	325,300
Desvio padrão amostral	0,5	3,06E-01	0,28868	0,64291	1,074E+00	0,7211
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	322,258	261,074	250,350	378,570	318,403	323,509
Limite Superior	324,742	262,592	251,784	381,764	323,737	327,091
Coefficiente de Variação	0%	0%	0%	0%	0%	0%

6.4 Dados estatísticos referentes ao Capítulo 5

Tabela 40: Análise estatística, pelo teste-T, para os valores de adsorção de Mn(II) (Isoterma)

	Mn 25 ppm			Mn 50 ppm			Mn 75 ppm		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1 (C_e mg L ⁻¹)	16,032	5,414	8,153	41,38	25,58	32,82	56,79	45,17	50,93
Amostra 2 (C_e mg L ⁻¹)	16,145	4,473	7,312	41,35	29,32	31,43	57,42	44,96	48,57
Amostra 3 (C_e mg L ⁻¹)	15,998	4,439	8,07	40,06	27,28	32,28	57,11	49,78	45,29
T	361,422	14,947	29,319	94,073	25,338	79,533	313,992	29,651	29,513
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2	2	2	2	2
P-valor	7,66E-06	4,45E-03	1,16E-03	1,13E-04	1,55E-03	1,58E-04	1,01E-05	1,14E-03	1,15E-03
Média Amostral	16,058	4,775	7,845	40,930	27,393	32,177	57,107	46,637	48,263
Desvio padrão amostral	0,0770	0,5534	0,4635	0,7536	1,8726	0,7007	0,3150	2,7242	2,8325
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	15,867	3,401	6,694	39,058	22,742	30,436	56,324	39,869	41,227
Limite Superior	16,250	6,150	8,996	42,802	32,045	33,917	57,889	53,404	55,300
Coeficiente de Variação	0,48%	11,59%	5,91%	1,84%	6,84%	2,18%	0,55%	5,84%	5,87%

Tabela 41: Continuação da Tabela 40

	Mn 100 ppm			Mn 150 ppm		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1 (C_e mg L ⁻¹)	77,85	65,73	75,3	118,28	117,76	121,88
Amostra 2 (C_e mg L ⁻¹)	78,42	65,55	74,16	122,8	115,6	115,82
Amostra 3 (C_e mg L ⁻¹)	78,7	65,9	73,13	128,38	117,42	121,26
T	313,182	650,437	118,394	42,162	174,373	62,157
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2	2
P-valor	1,02E-05	2,36E-06	7,13E-05	5,62E-04	3,29E-05	2,59E-04
Média Amostral	78,323	65,727	74,197	123,153	116,927	119,653
Desvio padrão amostral	0,4332	0,1750	1,0855	5,0593	1,1614	3,3342
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	77,247	65,292	71,500	110,585	114,041	111,371
Limite Superior	79,399	66,161	76,893	135,721	119,812	127,936
Coeficiente de Variação	0,55%	0,27%	1,46%	4,11%	0,99%	2,79%

Tabela 42: Continuação da tabela 41

	Mn 200 ppm			Mn 250 ppm		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1 (C_e mg L ⁻¹)	152,38	144,24	152,24	196,9	188,175	190,9
Amostra 2 (C_e mg L ⁻¹)	152,9	150,6	153,08	195,025	190,025	190,425
Amostra 3 (C_e mg L ⁻¹)	153,96	147,2	148,52	193,925	189,425	181,625
T	329,274	80,191	107,969	224,860	347,218	62,226
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2	2
P-valor	9,22E-06	1,55E-04	8,58E-05	1,98E-05	8,29E-06	2,58E-04
Média Amostral	153,080	147,347	151,280	195,283	189,208	187,650
Desvio padrão amostral	0,8052	3,1825	2,4268	1,5042	0,9438	5,2232
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	151,080	139,441	145,251	191,547	186,864	174,675
Limite Superior	155,080	155,253	157,309	199,020	191,553	200,625
Coeficiente de Variação	0,53%	2,16%	1,60%	0,77%	0,50%	2,78%

Tabela 43: Continuação da Tabela 42

	Mn 300 ppm			Mn 350 ppm			Mn 400 ppm		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1 (C_e mg L ⁻¹)	292,75	283	287,95	344,6	319,5	325,6	361,9	352,9	359,4
Amostra 2 (C_e mg L ⁻¹)	295,25	283,95	292,85	341,05	318,35	316,1	350,9	355,75	355,25
Amostra 3 (C_e mg L ⁻¹)	295,1	289,25	291,25	334,55	320,7	316,9	357	354,85	354,35
T	363,644	146,778	201,499	115,569	470,959	105,037	112,078	421,457	229,126
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2	2	2	2	2
P-valor	7,56E-06	4,64E-05	2,46E-05	7,49E-05	4,51E-06	9,06E-05	7,96E-05	5,63E-06	1,90E-05
Média Amostral	294,367	285,400	290,683	340,067	319,517	319,533	356,600	354,500	356,333
Desvio padrão amostral	1,4021	3,3679	2,4987	5,0966	1,1751	5,2691	5,5109	1,4569	2,6937
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	290,884	277,034	284,476	327,406	316,598	306,444	342,910	350,881	349,642
Limite Superior	297,850	293,766	296,890	352,727	322,436	332,622	370,290	358,119	363,025
Coeficiente de Variação	0,48%	1,18%	0,86%	1,50%	0,37%	1,65%	1,55%	0,41%	0,76%

Tabela 44: Análise estatística, pelo teste-T, para os volores de adsorção de Cu(II) (Isoterma)

	Cu 25 ppm			Cu 50 ppm		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1 (C_e mg L ⁻¹)	13,854	2,92	3,56	33,43	16,43	19,45
Amostra 2 (C_e mg L ⁻¹)	13,852	2,956	3,198	31,95	15,64	23,25
Amostra 3 (C_e mg L ⁻¹)	14,362	2,964	3,607	33,71	13,66	17,74
T	82,648	217,758	26,739	60,493	18,502	12,373
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2	2
P-valor	0,00015	2,11E-05	1,40E-03	2,73E-04	2,91E-03	6,47E-03
Média Amostral	14,023	2,947	3,455	33,030	15,243	20,147
Desvio padrão amostral	0,2939	0,0234	0,2238	0,9457	1,4270	2,8203
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	13,293	2,888	2,899	30,681	11,699	13,141
Limite Superior	14,753	3,005	4,011	35,379	18,788	27,153
Coeficiente de Variação	2,10%	0,80%	6,48%	2,86%	9,36%	14,00%

Tabela 45: Continuação da tabela 44

	Cu 75 ppm			Cu 100 ppm		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1 (C_e mg L ⁻¹)	55,51	35,97	38,74	83,26	62,5	64,86
Amostra 2 (C_e mg L ⁻¹)	53,38	35,87	42,95	82,62	56,06	65,46
Amostra 3 (C_e mg L ⁻¹)	51,75	34,7	39,58	85,18	62,18	64,82
T	49,188	87,109	31,424	108,799	28,752	314,252
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2	2
P-valor	4,13E-04	1,32E-04	1,01E-03	8,45E-05	1,21E-03	1,01E-05
Média Amostral	53,547	35,513	40,423	83,687	60,247	65,047
Desvio padrão amostral	1,8855	0,7061	2,2281	1,3323	3,6293	0,3585
Tamanho da amostra	3	3	3	3		3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	48,863	33,759	34,888	80,377	51,231	64,156
Limite Superior	58,231	37,267	45,958	86,996	69,262	65,937
Coeficiente de Variação	3,52%	1,99%	5,51%	1,59%	6,02%	0,55%

Tabela 46: Continuação da tabela 45

	Cu 150 ppm			Cu 200 ppm			Cu 250 ppm		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1 (C_e mg L ⁻¹)	131,725	109,875	127,075	187,7	161,6	172,4	228,85	212,65	222,65
Amostra 2 (C_e mg L ⁻¹)	131,825	109,55	120,85	185,55	160,2	170,8	236,3	215,75	224,25
Amostra 3 (C_e mg L ⁻¹)	135,175	110,1	118,85	184,9	160,5	170,4	238,7	211,8	227,15
T	117,234	688,043	49,366	219,899	377,767	280,192	79,118	177,782	170,605
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2	2	2	2	2
P-valor	7,28E-05	2,11E-06	4,10E-04	2,07E-05	7,01E-06	1,27E-05	1,60E-04	3,16E-05	3,44E-05
Média Amostral	132,908	109,842	122,258	186,050	160,767	171,200	234,617	213,400	224,683
Desvio padrão amostral	1,9636	0,2765	4,2895	1,4654	0,7371	1,0583	5,1362	2,0791	2,2811
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	128,030	109,155	111,603	182,410	158,936	168,571	221,858	208,235	219,017
Limite Superior	137,786	110,529	132,914	189,690	162,598	173,829	247,376	218,565	230,350
Coeficiente de Variação	1,48%	0,25%	3,51%	0,79%	0,46%	0,62%	2,19%	0,97%	1,02%

Tabela 47: Continuação da tabela 46

	Cu 300 ppm			Cu 350 ppm			Cu 400 ppm		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1 (C _e mg L ⁻¹)	288,5	255,1	266,15	417,8	372,3	378,2	459,7	435,9	445,4
Amostra 2 (C _e mg L ⁻¹)	289,25	257,6	269,4	415	372,7	376,7	455,6	439,3	443
Amostra 3 (C _e mg L ⁻¹)	289,85	256,3	265,05	416,8	370,7	381,7	453,8	438,6	447,7
T	740,565	355,091	204,360	508,455	608,664	255,755	261,410	422,490	328,230
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2	2	2	2	2
P-valor	1,82E-06	7,93E-06	2,39E-05	3,87E-06	2,70E-06	1,53E-05	1,46E-05	5,60E-06	9,28E-06
Média Amostral	289,200	256,333	266,867	416,533	371,900	378,867	456,367	437,933	445,367
Desvio padrão amostral	0,6764	1,2503	2,2618	1,4189	1,0583	2,5658	3,0238	1,7954	2,3502
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	287,520	253,227	261,248	413,009	369,271	372,493	448,855	433,473	439,529
Limite Superior	290,880	259,439	272,485	420,058	374,529	385,240	463,878	442,393	451,205
Coefficiente de Variação	0,23%	0,49%	0,85%	0,34%	0,28%	0,68%	0,66%	0,41%	0,53%

Tabela 48: Análise estatística, pelo teste-T, para os valores de adsorção, dessorção e readsorção da mistura de metais

	Cu 70 ppm			Cu 70 ppm			Cu 70 ppm		
	Adsorção			Dessorção			Readsorção		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1 (Ce mg L-1)	40,98	54,81	29,77	60,30	65,22	63,74	22,95	13,79	15,80
Amostra 2 (Ce mg L-1)	39,97	53,46	29,91	60,26	65,09	63,74	24,34	14,17	13,64
Amostra 3 (Ce mg L-1)	41,01	54,35	30,01	60,54	65,32	66,40	23,40	13,98	14,91
T	118,947	136,800	429,537	690,437	979,375	72,887	57,544	127,442	23,587
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2	2	2	2	2
P-valor	7,07E-05	5,34E-05	5,42E-06	2,10E-06	1,04E-06	1,88E-04	3,02E-04	6,16E-05	1,79E-03
Média Amostral	40,65	54,21	29,90	60,37	65,21	64,63	23,56	13,98	14,78
Desvio padrão amostral	0,5920	0,6863	0,1206	0,1514	0,1153	1,5358	0,7092	0,1900	1,0856
Tamanho da amostra		3	3	3	3	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	39,183	52,502	29,597	59,990	64,924	60,812	21,801	13,508	12,087
Limite Superior	42,124	55,912	30,196	60,743	65,496	68,442	25,325	14,452	17,480
Coefficiente de Variação	1,46%	1,27%	0,40%	0,25%	0,18%	2,38%	3,01%	1,36%	7,34%

Tabela 49: Continuação da Tabela 48

	Pb 90 ppm			Pb 90 ppm			Pb 90 ppm		
	Adsorção			Dessorção			Readsorção		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1 (Ce mg L-1)	32,03	34,62	3,89	115,04	34,62	100,66	23,54	13,50	15,80
Amostra 2 (Ce mg L-1)	31,99	34,30	4,12	115,04	34,30	108,78	24,19	14,17	13,64
Amostra 3 (Ce mg L-1)	32,43	35,16	3,91	108,30	35,16	104,24	23,40	13,71	14,91
T	228,866	138,246	54,015	50,205	138,246	44,503	97,420	69,716	23,587
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2	2	2	2	2
P-valor	1,91E-05	5,23E-05	3,43E-04	3,97E-04	5,23E-05	5,05E-04	1,05E-04	2,06E-04	1,79E-03
Média Amostral	32,15	34,69	3,97	112,79	34,69	104,56	23,71	13,79	14,78
Desvio padrão amostral	0,2433	0,4347	0,1274	3,8913	0,4347	4,0694	0,4215	0,3427	1,0856
Tamanho da amostra	3	3	3		3	3	3	3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	31,546	33,614	3,657	103,127	33,614	94,451	22,663	12,942	12,087
Limite Superior	32,754	35,773	4,290	122,460	35,773	114,669	24,757	14,645	17,480
Coefficiente de Variação	0,76%	1,25%	3,21%	3,45%	1,25%	3,89%	1,78%	2,48%	7,34%

Tabela 50: Continuação da tabela 49

	Mn 35 ppm			Mn 35 ppm			Mn 35 ppm		
	Adsorção			Dessorção			Readsorção		
	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH	SS	SSOH	MBOH
Amostra 1 (C _e mg L ⁻¹)	38,40	34,58	27,36	41,66	34,58	40,12	10,98	2,46	19,97
Amostra 2 (C _e mg L ⁻¹)	39,72	34,72	28,06	41,66	34,72	41,34	11,60	2,64	18,78
Amostra 3 (C _e mg L ⁻¹)	40,88	34,58	27,56	42,58	34,58	39,98	12,09	2,66	20,06
T	55,369	742,000	132,874	136,848	742,000	93,726	35,864	40,673	47,525
Graus de Liberdade	2	2	2	2	2	2	2	2	2
P-valor	0,000326	1,82E-06	5,66E-05	5,34E-05	1,82E-06	1,14E-04	7,77E-04	6,04E-04	4,42E-04
Média Amostral	39,67	34,63	27,66	41,97	34,63	40,48	11,56	2,59	19,60
Desvio padrão amostral	1,2409	0,0808	0,3606	0,5312	0,0808	0,7481	0,5582	0,1102	0,7144
Tamanho da amostra	3	3	3	3	3	3		3	3
Hipótese Alternativa: Diferente de	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Intervalo de Confiança	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Limite Inferior	36,584	34,426	26,764	40,647	34,426	38,622	10,171	2,313	17,829
Limite Superior	42,749	34,827	28,556	43,286	34,827	42,338	12,945	2,860	21,378
Coefficiente de Variação	3,13%	0,23%	1,30%	1,27%	0,23%	1,85%	4,83%	4,26%	3,64%

Atividades acadêmicas

Tabela 51 Disciplinas cursadas

Período	Código	Nome da Disciplina	Créditos Requisitados	Carga Horária
2014/1	MCB702	Dinâmica Ambiental e Sist Nat	5,0	75,0
	MCB703	Estrutura Conh Científico	3,0	45,0
	MCB722	Tópicos Esp Ciências Ambiental	4,0	60,0
	MCB727	Topic Especiais Cienc Amb III	2,0	30,0
2014/2	MCB701	Biodiversidade	4,0	60,0
	MCB704	Educação Gestão Ambiental	3,0	45,0
	MCB726	Topic Especiais Cienc Amb II	3,0	45,0
Total			24,0	360,0

Apresentação de pôster “Utilização da mistura de macrófitas aquáticas como biossorvente do violeta cristal.”, na 37^a. Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química em 28 de maio de 2014.

Participação de minicurso “A adsorção em superfícies e as aplicações em catálise”, na 37^a. Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química em 27 a 29 de maio de 2014.

Apresentação oral “Utilização de macrófitas aquáticas *Salvinia* sp e *Pistia stratiotes* para o tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados.”, na Terceira Semana da Química UFRJ Macaé em 19 de setembro de 2014.

Apresentação de pôster “Estudos cinéticos e utilização de isotermas de adsorção do violeta cristal em biossorvente de macrófitas aquáticas”, na VI Jornada de Pesquisa e Extensão em 23 de outubro de 2014.

Apresentação de pôster “Utilização das macrófitas aquáticas para o tratamento alternativo de efluentes contendo Pb (II).”, na 38^a. Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química em 26 de maio de 2015.

Participação de minicurso “A atuação do químico em perícias ambientais”, na 38^a. Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química em 26 a 28 de maio de 2015.

Apresentação de poster “Removal of Pb(II), Cu(II) and Mn(II) present in aqueous solution by adsorption on mixture obtained from Aquatic Macrophytes *Salvinia* sp and *Pistia stratiotes*, chemically modified” no V workshop da Redealgas: Biotecnologia e Sustentabilidade, em 10 de novembro de 2015.

Participação de minicurso “Bioestatística”, no V workshop da Redealgas: Biotecnologia e Sustentabilidade, em 13 de novembro de 2015.

Apresentação de pôster “*Utilização da mistura das plantas aquáticas salvinia sp e Pistia stratiotes para o tratamento de efluentes contendo Pb (II)*”, na VII Jornada de Pesquisa e Extensão em 3 de dezembro de 2015.

Resumo aceito para apresentação de pôster “*Removal of heavy metals present in aqueous solution by adsorption on Salvinia sp biomass*”, na Green & Sustainable Chemistry Conference de 3 a 6 de abril de 2016.

Artigo publicado “*Crystal Violet dye adsorption by a biosorbent mixture obtained from Salvinia biloba and Pistia stratiotes*” Journal of Basic and Applied Research International em 31 de outubro de 2015.

Artigo aceito para publicação “*Contextualizando a Química com a Educação Sexual Aplicada de Forma Transdisciplinar nas aulas de Biologia*” Revista Química Nova na Escola em 14 de novembro de 2015.

Artigo submetido “*Pb(II) Adsorption by Biomass from Chemically Modified Aquatic Macrophytes, Salvinia sp and Pistia stratiotes*” Water Science Technology, em 3 de dezembro de 2015.