

**Potencial de Remoção de Metais  
Pesados em Água Subterrânea por  
Meio de Adsorção Usando Biomassa  
Seca de Plantas Aquáticas como  
Adsorventes Naturais**

ISSN 1678-0892

Dezembro, 2012

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária*

*Embrapa Solos*

*Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

# ***Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento*** 225

## **Potencial de Remoção de Metais Pesados em Água Subterrânea por Meio de Adsorção Usando Biomassa Seca de Plantas Aquáticas como Adsorventes Naturais**

*Sílvio Roberto de Lucena Tavares*

*Shirlei Aparecida de Oliveira*

Embrapa Solos

Rio de Janeiro, RJ

2012

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

**Embrapa Solos**

Rua Jardim Botânico, n° 1.024, Jardim Botânico, Rio de Janeiro, RJ

CEP: 22460-000

Fone: (21) 2179-4500

Fax: (21) 2179-5291

www.embrapa.br/solos

**Comitê de Publicações da Embrapa Solos**

Presidente: *Daniel Vidal Pérez*

Secretário-Executivo: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Membros: *Ademar Barros da Silva, Cláudia Regina Delaia, Mauricio*

*Rizzato Coelho, Elaine Cristina Cardoso Fidalgo, Joyce Maria*

*Guimarães Monteiro, Ana Paula Dias Turetta, Fabiano de Carvalho*

*Balieiro, Quitéria Sônia Cordeiro dos Santos.*

Supervisão editorial: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Revisão de texto: *André Luiz da Silva Lopes*

Normalização bibliográfica: *Enyomara Lourenço Silva*

Editoração eletrônica: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

**1ª edição**

1ª impressão (2012): online

**Todos os direitos reservados**

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei n° 9.610).

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

Embrapa Solos

---

Potencial de remoção de metais pesados em água subterrânea por meio de adsorção usando biomassa seca de plantas aquáticas como adsorventes naturais / *Sílvio Roberto de Lucena Tavares, Shirlei Aparecida de Oliveira.* – Dados eletrônicos. – Rio de Janeiro : Embrapa Solos, 2012.

59 p. : il. color. – (Boletim de pesquisa e desenvolvimento / Embrapa Solos, ISSN 1678-0892 ; 225).

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: <<https://www.embrapa.br/solos/publicacoes>>.

Título da página da Web (acesso em 20 dez. 2012).

1. Resíduos químicos. 2. Metais pesados. 3. Solo - Água. I. Tavares, Sílvio Roberto de Lucena. II. Oliveira, Shirlei Aparecida de. III. Embrapa Solos. IV. Série.

CDD 338.105

# Sumário

Resumo .....	5
Abstract .....	7
Introdução .....	9
Material e Métodos .....	10
Resultados e Discussão .....	23
Conclusões .....	56
Referências .....	56

# Potencial de Remoção de Metais Pesados em Água Subterrânea por Meio de Adsorção Usando Biomassa Seca de Plantas Aquáticas como Adsorventes Naturais

*Silvio Roberto de Lucena Tavares<sup>1</sup>*

*Shirlei Aparecida de Oliveira<sup>2</sup>*

## Resumo

O processo de remediação de solos e águas subterrâneas contaminados se refere à redução dos teores de contaminantes em níveis seguros e compatíveis com a proteção à saúde humana, impedindo ou dificultando a disseminação de substâncias nocivas ao ambiente. Atualmente, existe uma tendência mundial de dar preferência às técnicas de remediação *in situ*, por apresentarem baixos custos e não provocarem contaminações secundárias. Quando as águas subterrâneas estão contaminadas por metais pesados, a tecnologia de barreira reativa é usualmente empregada no aquífero contaminado. Este trabalho teve por objetivo avaliar a potencialidade do uso de biomassa morta de macrófitas como um material sorvente em barreiras reativas permeáveis na remediação de água subterrânea contaminada por metais pesados, em um experimento de bancada no laboratório. A biomassa composta por macrófitas mortas foi considerada altamente promissora (biorreatoras) para a sua utilização em sistemas de barreiras reativas, não só pelo seu excelente desempenho técnico, bem como pelo seu baixo custo de implantação e manutenção demonstrados tanto

---

<sup>1</sup> Engenheiro-agrônomo, doutor em Engenharia Civil, pesquisador da Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup> Aluna de doutorado da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ.

nos ensaios de batelada como nos ensaios de coluna de leito fixo. Para todos os metais analisados e principalmente para o Pb, a biomassa teve um desempenho acima do reportado na literatura para este tipo de célula reativa orgânica.

Termos para indexação: contaminação do solo; barreira reativa; biomassa.

# Potential for removal of heavy metals in groundwater by adsorption using biomass as drought of aquatic plants natural adsorbents

---

## Abstract

*The process of remediation of contaminated soils and groundwater refers to the reduction of the levels of contaminants to safe and consistent levels with the protection of human health, by preventing or hindering the spread of environmentally hazardous substances. Currently, there is a worldwide trend to give preference to in situ remediation techniques for presenting low cost and do not cause secondary contamination. When groundwater are contaminated with heavy metals, a reactive barrier technology is usually employed in the contaminated aquifer. This study aimed to evaluate the potential use of dead biomass of macrophytes as a sorbent material in permeable reactive barriers in the remediation of groundwater contaminated by heavy metals, in an experiment in the lab bench. The biomass composed by dead macrófilas was considered highly promising (biorreatorias) for its use in reactive systems barriers, due to its excellent technical performance and low cost of deployment and maintenance demonstrated in many trials batch, as in tests fixed bed. For all the metals analyzed and especially for Pb, the biomass had a better perform of those reported in the literature for this type of cell reactive organic.*

*Index terms: soil contamination; bioavailabilit; extractor heavy metals.*

# Introdução

Uma indústria sediada no Estado do Rio de Janeiro estocou indevidamente em duas áreas adjacentes a seu parque fabril, durante alguns anos, resíduos sólidos, semi-sólidos e líquidos em tambores metálicos de 200 (duzentos) litros peletizados, contendo resíduos denominados químicos e, com o passar do tempo, estes recipientes foram se deteriorando pela ação das intempéries, causando o derramamento de seu conteúdo no solo. Estes resíduos derramados no solo também sofreram ações de intempéries, aumentando o potencial de lixiviação dos mesmos e, conseqüentemente, aumentando a pluma de contaminação do subsolo por estes resíduos.

Diante deste fato, esta empresa foi autuada pelo órgão ambiental do estado e foi obrigada a incorporar alguns instrumentos de gestão de Gerenciamento de Áreas Contaminadas no sentido de estabelecer políticas corretivas para os solos e águas contaminados em sua unidade fabril. Visando atingir esses objetivos, uma empresa de consultoria foi contratada para realizar serviços de avaliação de áreas, incluindo levantamento de informações, estudos preliminares, serviços de engenharia para construção de poços de monitoramento, realização de análises de solo, subsolo e águas subterrâneas.

Após os estudos de avaliação nos quatro níveis indicados pelo órgão ambiental (preliminar e confirmatórios em três níveis) e confrontando os resultados com os valores de intervenção estabelecidos pela CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) para alguns metais pesados no solo e no aquífero subterrâneo, conclui-se que as áreas investigadas da indústria estavam classificadas como Áreas Contaminadas (AC). E três opções de intervenções visando a remediação das áreas foram propostas para a empresa cliente: 1) manutenção do solo contaminado no local, adotando para isto a técnica de aterro industrial; 2) retirada do solo contaminado do local, e a adoção do mesmo sistema atualmente utilizado para a destinação dos resíduos, ou seja, em aterro industrial (devidamente licenciado) e a sua inertização, eliminando desta forma a fonte de poluição, e que também deve ser antecedido de um projeto técnico, pois deverão ser tomados cuidados com o contato solo contaminado/aquífero subterrâneo; e 3) a adoção de uma variável das opções anteriores é efetuar a retirada do solo contaminado e adotar a execução da barreira física através de paredes diafragmas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD), ou através de uma rede de poços, e efetuar o bombeamento e retirada da água do lençol freático para o seu tratamento. Todas essas três opções apresentadas foram avaliadas como inviáveis financeiramente, devido ao elevado custo de implantação e operação das mesmas.

Diante da realidade apresentada pela empresa de consultoria a indústria em questão, tornaram-se imperativos estudos de soluções satisfatórias para remediação das áreas contaminadas através de tecnologias que alinhasse viabilidade técnica com a viabilidade econômica. Logo, o Laboratório de Contaminantes e Resíduos da Embrapa Solos elaborou uma proposta de projeto para recuperação desta área contaminada. A equipe buscou técnicas que aceleram o processo de descontaminação das áreas de modo a viabilizar o uso futuro dessas áreas no menor intervalo de tempo possível. Foi especificado um projeto com a implantação de multitécnicas associadas compostas de barreira hidráulica, barreira reativa e fitorremediação, a serem desenvolvidas em conjunto, bem como a retirada e o tratamento da parte superficial do solo contaminado.

Visando os estudos preliminares da identificação da contaminação no solo e, conseqüentemente, subsidiar as técnicas propostas para descontaminação do local, este trabalho teve por objetivo avaliar a potencialidade do uso de biomassa morta de macrófitas como um material sorvente em barreiras reativas permeáveis na remediação de água subterrânea contaminada por metais pesados.

## Material e Métodos

### Ensaio de equilíbrio em lote

O ensaio consiste na mistura em série de um volume de solução contaminada por um ou mais íons específicos, de concentração conhecida, com uma massa conhecida de adsorvente, em um recipiente fechado por um tempo determinado. A suspensão é agitada durante um tempo e, em seguida, é separada do adsorvente e analisada quimicamente. Esse ensaio tem por objetivo medir o quanto determinado biosorvente foi capaz de adsorver os íons em estudo, sendo conhecido também por ensaio de batelada. Este ensaio foi normatizado pela América Society for Testing and materias (ASTM) e aprimorado pela USEPA (United States Environmental Protection Agency, 1992).

O ensaio de equilíbrio em lote foi direcionado para a determinação do comportamento sorcivo da biomassa de macrófitas aquáticas proposta para aplicação em barreiras reativas permeáveis visando a remediação de aquíferos contaminados por metais pesados. Em linhas gerais, um volume conhecido de solução ( $V$ ) contendo uma concentração inicial ( $C_0$ ) de um dado contaminante é colocado em um recipiente. Uma conhecida massa de solo ou biomassa ( $m$ ) é, então, adicionada ao recipiente e a mistura formada é agitada e levada ao equilíbrio. O solo, ou a biomassa, é então separado por filtração em papel filtro e a solução resultante é analisada por ICP-Plasma. A concentração do contaminante na alíquota ( $C$ ) é determinada (Figura 1) e a concentração no solo ou biomassa ou biomassa ( $x/m$ ) é calculado pela equação que está na Figura 1.

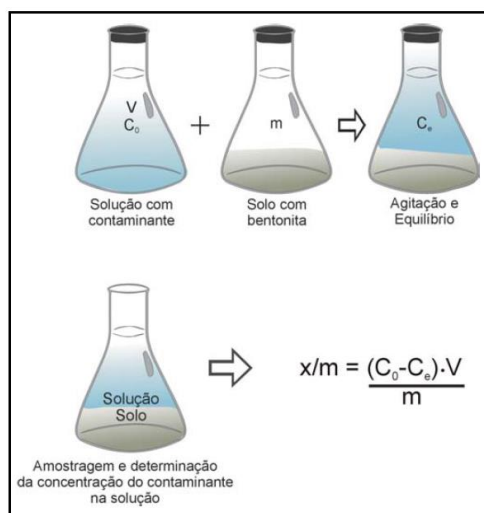


Figura 1. Metodologia do ensaio de equilíbrio de lote, adaptado de Palmer e Johnson (1991).

Fonte: Alamino (2004).

Neste estudo, foram executados cinco ensaios distintos usando solução contaminante sintética de cádmio, chumbo, níquel e zinco isoladamente (sistema monoelementar) e o mix desses quatro metais (sistema multielementar). Em todos os ensaios, o objetivo foi o de avaliar a capacidade de adsorção pela biomassa de macrófitas dos contaminantes em questão (biosorção). Visando uma melhor compreensão deste trabalho, a metodologia do ensaio de equilíbrio em lote foi dividida em várias etapas:

### Preparo das soluções contaminantes

As soluções utilizadas nos ensaios para o estudo dos contaminantes  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  foram preparadas em laboratório através de diluição de sais (padrão TITRISOL da MERK P.A.) de  $CdCl_2$ ;  $NiCl_2$ ;  $Pb(NO_3)_2$  e  $ZnCl_2$  em água deionizada ultra-pura, de modo que fosse possível conseguir uma série em progressiva diminuição de aproximadamente 8 concentrações distintas (Roy, 1991). Foram elaboradas soluções com as seguintes concentrações: 1; 5; 10; 20; 40; 60; 80 e  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Os ensaios com metais pesados foram realizados segundo a norma EPA/530/SW-87/006-F, da Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos da América ((United States Environmental Protection Agency-USEPA).

As concentrações dos elementos nas soluções foram determinadas por meio de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES), marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 300.

### Determinação da razão solo: solução

Define-se razão solo: solução como a quantidade em massa seca do biosorvente dividida pelo volume da solução contaminante utilizada nos ensaios. Essa determinação é de grande importância, pois a escolha de uma razão solo: solução adequada pode influenciar diretamente no pH, na força iônica e na composição química das suspensões, que, por sua vez, pode vir a interferir nos dados de adsorção (Roy, 1991).

Com o intuito de escolher a melhor proporção solo/solução, foi realizada uma correção da massa da biomassa das macrófitas que foi utilizada neste ensaio. Essa correção foi realizada através do cálculo da massa úmida descontada da umidade higroscópica. A umidade

higroscópica da biomassa foi conhecida depois dessa biomassa ser seca em estufa de circulação forçada a 40°C.

Uma série de razões entre 1:4 e 1:500 foram previamente testadas, num ensaio que durou 24 horas, onde se variaram as quantidades de material sorvente utilizado, mantendo-se constante a concentração da solução. As amostras foram colocadas para agitação em tubos tipo Falcon com um volume constante de 50 mL e após decorrido o tempo as amostras foram filtradas e analisadas. Foram estabelecidas as seguintes proporções de biosorvente/solução: 1:4, 1:10, 1:20, 1:50, 1:100, 1:200 e 1:500 massa/volume. Segundo orientações da USEPA (United States Environmental Protection Agency, 1992), a proporção considerada ideal é aquela que apresentar taxa de adsorção entre 10 a 30%. Essa faixa de adsorção é definida por dados empíricos e pode ser considerada uma quantidade suficiente e estatisticamente relevante podendo ser adquirida através da Equação 1 (Roy, 1991).

$$\%A = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100 \quad \text{[Equação 1]}$$

Onde;

%A = Variação em percentual da quantidade adsorvida pelo solo;

C<sub>0</sub> = Concentração inicial da solução antes do contato com o solo (mg/L);

C = Concentração final, após 24 horas de ensaio (mg/L).

Para os elementos e/ou mix que não atingiram essa taxa de adsorção, foram realizadas diluições menores (1:600, 1:700, 1:800, 1:900 e 1:1000), com a finalidade de se obter a proporção ideal. Logo, considerando o volume dos recipientes Falcons utilizados de 50 ml e que se deve usar 70% desta capacidade (fator este determinado para possibilitar uma perfeita agitação da massa dentro do recipiente), as relações de massa seca do biosorvente:volume de solução contendo as concentrações iniciais de 100 mg kg<sup>-1</sup> dos contaminantes estão na Tabela 1. O tempo de ensaio estabelecido teve uma duração de 24 horas.

**Tabela 1.** Massa em gramas utilizadas nos tubos Falcons.

Proporção	Massa de macrófita seca (g)
1 : 4	8,0000
1 : 10	3,6364
1 : 20	1,9048
1 : 50	0,7843
1 : 100	0,3960
1 : 200	0,1990
1 : 500	0,0798
1 : 600	0,0665
1 : 700	0,0571
1 : 800	0,0499
1 : 900	0,0444
1 : 1000	0,0399

### Determinação do tempo de equilíbrio

Depois da razão solo:solução estabelecida, se faz necessário determinar o tempo mínimo necessário para se estabelecer o equilíbrio entre a fase sólida e a solução, que é o tempo

mínimo necessário para que a mistura solo:solução contaminante permaneça em contato, possibilitando a interação máxima entre essa mistura, permitindo, desta forma, a ocorrência da maior parte das reações. Sendo a sorção um processo termodinâmico, há conveniência em se expressar a capacidade sorciva do solo a partir do equilíbrio entre as fases. O tempo de equilíbrio em ensaios de sorção é o intervalo no qual o sistema alcança o equilíbrio químico, e a concentração dos produtos e reagentes não varia em função do tempo (Leite, 2001).

Na prática, o tempo de equilíbrio é definido como o mínimo tempo necessário para estabelecer uma mudança na taxa de concentração da solução igual ou menor que 5% para um intervalo mínimo de 24 horas (United States Environmental Protection Agency, 1992).

Para avaliação do tempo de equilíbrio, foram utilizados frascos tipo Falcon de 50 mL, utilizando-se um volume de 40 ml de solução contaminante e biomassa de macrófitas na proporção definida no ensaio anterior. Foram escolhidos os tempos de 1 h, 4 h, 8 h, 24 h e 72 h. Após o período sob agitação em mesa agitadora Marca TECNAL modelo TE 240, a 2000 rpm (Figura 2), as soluções foram filtradas utilizando papel de filtragem média. Após essa operação, foram realizadas as leituras das concentrações por meio de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES), marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 3000.



Figura 2. Mesa agitadora da Embrapa Solos utilizado nos ensaios de batelada.

Foto: Silvio Tavares.

O tempo de equilíbrio é determinado por meio da equação 2 de Roy (1991):

$$\% \Delta C = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \cdot 100 \quad \text{[Equação 2]}$$

Onde;

$\% \Delta C$  = Variação da mudança de concentração;

$C_1$  = Concentração da solução no tempo (mg/L);

$C_2$  = Concentração da solução depois de 1, 24, 48 e 72 horas (mg/L).

### Ensaio de equilíbrio em lote propriamente dito

Uma vez escolhida a melhor proporção solo:contaminante e com o tempo de equilíbrio estimado, foram realizados os ensaios de equilíbrio em lote propriamente dito. Este consistiu em colocar sob agitação, durante o tempo de equilíbrio pré-definido, concentrações diferentes de soluções dos metais contaminantes. Foram definidas oito concentrações diferentes: 1, 5,

10, 20, 40, 60, 80, e 100 mg/l dos metais Cd, Pb, Ni e Zn e o mix envolvendo todos os metais nestas mesmas concentrações com a biomassa das macrófitas. As misturas foram dispostas em tubos tipo Falcon com capacidade de 50 mL, sendo utilizados apenas 70% de sua capacidade volumétrica (35 mL), e colocados no sistema de agitação (mesa agitadora) e retirados após o tempo especificado no ensaio anterior. Por fim, as amostras foram filtradas em papel filtro de filtragem média, e o líquido filtrado foi analisado através do ICP-AES para leitura das concentrações dos metais e analisados os valores de pH e CE, respectivamente, por potenciômetro portátil marca TECNAL, modelo TEC-2 e condutivímetro portátil marca TECNAL, modelo TEC-4MP.

Após a leitura dos metais no ICP-Plasma, calculou-se o valor da concentração de soluto na fase sólida ( $C_s$ ), utilizando-se a equação 3:

$$C_s = x / m \quad \text{[Equação 3]}$$

Onde;

$C_s$  = Concentração de soluto na fase sólida (mg/L);

$m$  = Massa do solo (g);

$x = V_s \cdot C =$  Massa adsorvida;

$V_s =$  Volume da solução (L);

$C = C_0 - C_c =$  Concentração adsorvida;

$C_0 =$  Concentração inicial (mg/L);

$C_c =$  Concentração de equilíbrio (mg/L).

O conhecimento do equilíbrio de adsorção através do estudo das isotermas é uma etapa importante na investigação do uso de um adsorvente em determinado processo de separação (Milhome, 2006). Mediante a construção das isotermas de adsorção, é possível observar a relação existente entre a quantidade de adsorvato presente na superfície da biomassa e a quantidade de adsorvato em equilíbrio com a solução (Vásquez, 2005). As isotermas de equilíbrio de adsorção (curvas relacionando a concentração do soluto na fase sólida  $x/m$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) em função da concentração do soluto na fase líquida  $C_{eq}$  foram descritas utilizando os modelos clássicos de Langmuir, Freundlich e de Sorção Constante (Linear) de acordo com as equações descritas nesta seção.

Com os dados dos resultados do Ensaio de Batelada, os parâmetros puderam ser estimados por meio da adaptação de curvas teóricas aos dados das isotermas. Essa adaptação foi feita com base nos modelos das equações de Freundlich e Langmuir. O modelo mais adequado foi selecionado com base na comparação dos valores dos coeficientes de determinações ( $R^2$ ), para cada amostra e íon estudados, optando-se pelos valores mais próximos a 1.

As isotermas de adsorção foram obtidas pela adição de 0,0444 g de biomassa de macrófitas para o Cd mono-elementar e 0,0798 g para o restante dos elementos, tanto mono (isolados), como em sistema multielementar, em frascos tipo Falcon (50 ml), contendo 35 ml das soluções de interesse, numa faixa de concentração de 1 a 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Os frascos foram vedados e mantidos sob agitação durante 4 horas para os íons Zn, Ni e Cd isolados e 8 horas para o mix (sistema multielementar). As soluções após estes períodos foram filtradas e suas concentrações residuais determinadas em ICP-OAS.

### Ensaio de coluna em leito fixo

O ensaio de fluxo em coluna ou deslocamento miscível é o segundo protocolo experimental mais utilizado em estudos de adsorção. Esses ensaios podem ser realizados tanto em

amostras indeformadas ou em amostras deformadas empacotadas em coluna de fluxo. O ensaio de coluna é muito utilizado em Geotecnia Ambiental para os estudos de transportes de contaminantes em meios porosos.

A coluna em leito fixo complementa a avaliação preliminar do transporte dos contaminantes (metais pesados) nas biomassas das macrófitas mortas propostas para composição das paredes permeáveis das barreiras reativas feitas através dos ensaios de equilíbrio em lote, visto que simulam as condições de fluxo no meio poroso e obtém-se, também, o perfil de concentração do contaminante e seus subprodutos ao longo da coluna.

Esse ensaio consiste em percolar a solução contendo o contaminante, através de uma coluna cilíndrica preenchida com biomassa seca em estufa de macrófitas mortas a uma vazão controlada e constante. O efluente é recolhido periodicamente (intervalos pré-estabelecidos) para a determinação da sua concentração. Neste estudo utilizou-se uma coluna confeccionada em acrílico com altura de 29 cm e 4 cm de diâmetro interno (Figura 3). A base da coluna foi confeccionada em forma de funil invertido contendo em seu topo um diafragma perfurado. Sobre esse diafragma foi colocada uma camada de pérolas de vidro a uma altura de 1 cm. Tanto o diafragma como a camada de pérolas de vidro foram projetados no sentido de permitir que o fluxo fosse distribuído uniformemente, sem que haja caminhos preferenciais, visando manter a constante a frente de molhamento do sistema. Sobre essa camada de pérolas de vidro foi moldado o corpo de prova de 27 cm de altura com auxílio de um funil e compactado a cada 5 cm com auxílio de um bastão de vidro para que a biomassa se distribísse uniformemente pela coluna, de modo a manter uma porosidade de 0,6 determinado por granulometria. Na parte superior da coluna foi colocada mais uma camada de 1 cm de pérolas de vidro; e no diafragma de saída da coluna foi colocada uma manta de drenagem tipo bidim com a finalidade de filtrar e evitar o arraste de material da biomassa para o recipiente coletor. A coluna foi montada em suporte de garras e nivelada nos sentidos horizontal e vertical com o auxílio de um nível de água.



Figura 3. Fotografia do sistema de coluna de leito fixo da Embrapa Solos.

Foto: Silvio Tavares.

As soluções utilizadas nos ensaios para o estudo dos contaminantes  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foram preparadas em laboratório através de diluição de sais (padrão P.A. VETEC) de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em água deionizada ultra-pura. As concentrações de cada tratamento foram: 106,00; 103,00; 98,00 e 107,00  $\text{mg.kg}^{-1}$  respectivamente para o  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  no sistema monoelementar. Já no sistema multielementar, as concentrações foram de: 26,30; 26,10; 27,40 e 26,20  $\text{mg.kg}^{-1}$

respectivamente para o  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Para o MIX total, a concentração inicial da soma de todas as soluções foi de  $106,00 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

As soluções contaminantes foram armazenadas em reservatórios tipo bombona com 50 litros de capacidade e foram percoladas em fluxo ascendente pela coluna através do uso de uma bomba peristáltica marca Pharmacia Biotech modelo LKB Pump P-1, com uma vazão de 12 mL/min, utilizando tubos de 3 mm e de 8 mm, tanto na entrada como na saída da coluna.

No início de cada ensaio, o corpo de prova (biomassa de macrófita) foi percolado por água deionizada (mili-q) em três intervalos distintos (de 30 em 30 minutos) com o objetivo de uniformizar o fluxo hidráulico e a saturação total da biomassa das macrófitas.

Após a saturação da coluna com água deionizada durante a primeira 1,5 hora (3 coletas de branco), iniciou-se a percolação com as soluções contaminantes na concentração pré-estabelecida como faixa mais alta para este trabalho (100 mg/L). As amostras foram coletadas na saída do topo da coluna em intervalos de tempo pré-determinados até que fosse alcançado o equilíbrio do sistema (exaustão da coluna) utilizando tubos tipo Falcon marca TPP virgens com capacidade para 50 mL. Todas as amostras foram filtradas utilizando filtros de papel de média permeabilidade. Foram coletadas amostras do efluente da coluna com intervalos de 0,5 h nas primeiras 3 hs, seguido de intervalos de 1 h até as 12 primeiras horas e, após este período, o intervalo passou para 2 h até o final de cada ensaio. Foram determinadas nessas amostras as concentrações residuais no percolado do metal pesado em estudo, bem como a condutividade elétrica (CE) e o potencial hidrogeniônico (pH).

A partir dos dados obtidos nas colunas, foram plotados os resultados em gráficos visando à confecção das curvas de passagem, representadas pela plotagem do tempo em horas pela concentração relativa dos contaminantes encontradas no efluente. A área sobre a curva de passagem representa a capacidade de adsorção da coluna ( $Q_e$ ). Dessa forma, foram calculadas as integrais de cada curva com o auxílio do programa Origin®, para que fossem encontrados os respectivos valores de  $Q_{rem}$  (capacidade de remoção da coluna) para cada metal pesado analisado separadamente e em conjunto (mix).

Segundo Kleinübing (2006), a quantidade de metal retido no leito fixo até a saturação é obtida pelo balanço de massa na coluna usando os dados de saturação da mesma, a partir das curvas de ruptura, podendo demonstrar que a área da curva  $(1 - C/C_0)$  é proporcional à quantidade do metal retida. Essa quantidade retida é calculada pela equação 4:

$$q = C_0 \cdot V / 1000m \int_0^t (1 - C_{saída} |_{z=L} / C_0) dt \quad [ \text{Equação 4} ]$$

Onde;

$q$  = Capacidade total de adsorção do metal (mg/g);

$m$  = Massa seca da biomassa (g);

$V$  = Vazão volumétrica da solução ( $\text{cm}^3/\text{min}$ );

$C_{saída}$  = Concentração do metal na saída da coluna (mg/L);

$C_0$  = Concentração inicial do metal (mg/L); e

$T$  = Tempo (min).

## Parâmetros para design de colunas em leito fixo

Para se obter um melhor entendimento dos cálculos realizados nestes ensaios e, conseqüentemente, dos resultados apresentados, torna-se necessária a apresentação das fórmulas utilizadas nos experimentos de coluna em leito fixo, onde foram estabelecidos vários parâmetros com o objetivo de desenhar as curvas para a determinação da capacidade máxima de adsorção da biomassa de macrófita morta utilizadas para os metais pesados de interesse neste estudo, tanto em sistema monoelementar como em sistema multielementar. Esses parâmetros foram copiados de Sousa (2007).

### Densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) e de empacotamento ( $\rho_E$ )

A densidade aparente é a relação de massa por unidade de volume do adsorvente no leito. Ela foi determinada pelo método ASTM (América Society for Testing and materias) D2854. A partir da densidade aparente, foi calculado o volume aparente ( $V_{ap}$ ) para uma determinada massa (Gabai, 2000).

Posteriormente, determinou-se a densidade de empacotamento do leito ( $\rho_E$ ), representada pela equação 5:

$$\rho_E = \frac{M_L}{V_L} \quad [ \text{Equação 5} ]$$

Onde:  $M_L$  é a massa total do leito de partículas dentro da coluna; e  $V_L$  é o volume total (interno) da coluna vazia. A partir do valor de  $\rho_E$ , determinou-se a porosidade do leito, que representa a fração de espaços vazios dentro da coluna preenchida com o adsorvente que pode ser expressa pela equação 6:

$$Q = \frac{C_0^* V}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad \varepsilon = 1 - \frac{\rho_E}{\rho_{ap}} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L} \quad [ \text{Equação 6} ]$$

Onde  $\rho_E$  é a densidade de empacotamento,  $\rho_{ap}$  é a densidade aparente,  $V_L$  é o volume total interno da coluna vazia,  $V_{ap}$  é o volume total de partículas do leito (volume aparente).

### Tempo para o estabelecimento da ZAP ( $t_x$ )

A porção compreendida entre  $C_x$  (ponto de exaustão) e  $C_b$  (ponto de ruptura) é conhecida como zona de adsorção primária (ZAP). O tempo que a ZAP leva para se movimentar como zona de adsorção primária (ZAP). O tempo que a ZAP leva para se movimentar ao longo da coluna é dado pela Equação 7 (Gupta et al., 1997; 2000; Kundu; Gupta, 2005):

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \quad [ \text{Equação 7} ]$$

Onde:  $t_x$  é o tempo total para o estabelecimento da ZAP (min),  $F_m$  o fluxo volumétrico ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $V_x$  o volume de exaustão (mL).

### Tempo necessário para movimentar a ZAP na coluna ( $t\sigma$ )

O tempo necessário para movimentar a ZAP ao longo da coluna é dado pela Equação 8 (Gupta et al., 1997; 2000; Kundu; Gupta, 2005):

$$t\sigma = \frac{V_x - V_b}{F_m} \quad \text{[Equação 8]}$$

Onde:  $t\sigma$  é o tempo necessário para mover a ZAP na coluna (min.),  $V_b$  é o volume de ruptura (mL),  $F_m$  o fluxo volumétrico (mL.min<sup>-1</sup>) e  $V_x$  o volume de exaustão (mL).

### Razão de profundidade do leito do adsorvente

A razão de profundidade (comprimento) do leito do adsorvente pelo tempo ( $U$ ) é dado pela Equação 9 (Gupta et al., 1997; 2000; Kundu; Gupta, 2005):

$$U = \frac{\sigma}{D} = \frac{t\sigma}{t_x - t_f} \quad \text{[Equação 9]}$$

Onde:  $\sigma$  é o comprimento da ZAP (cm),  $D$  a profundidade do leito (cm),  $t_f$  o tempo para a formação da ZAP, desde o ponto de ruptura até o ponto de exaustão.

### Tempo necessário para formação inicial da ZAP ( $t_f$ )

O tempo necessário para a formação da ZAP é dado pela Equação 10 (Gupta et al., 1997; 2000; Kundu; Gupta, 2005):

$$t_f = (1-F)t\sigma \quad \text{[Equação 10]}$$

Onde:  $F$  é a capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura.

A capacidade fracional do adsorvente é dada pela Equação 11 (Gupta et al., 1997; 2000; Kundu; Gupta, 2005):

$$F = \frac{\int_{V_b}^{V_x} (C_0 - C)}{C_0(V_e - V_b)} \quad \text{[Equação 11]}$$

### Percentual de saturação da coluna

O percentual de saturação da coluna é obtido pela Equação 12 (Gupta et al., 1997; 2000; Kundu; Gupta, 2005):

$$\%S = \left[1 - \left(\frac{\sigma(F-1)}{D}\right)\right] * 100 \quad \text{[Equação 12]}$$

### Capacidade de remoção da coluna

A capacidade máxima de remoção dos metais na coluna é dada pela Equação 13 (Gaspar, 2003):

$$Q = \frac{C_0 * V}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad \text{[Equação 13]}$$

Onde:  $Q$  é a capacidade máxima de adsorção na coluna ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $C_0$  e  $C$  a concentração inicial da solução e a concentração do metal num determinado volume;  $m_s$  a massa de adsorvente em gramas (g);  $V$  o fluxo volumétrico em ( $\text{L.min}^{-1}$ ) e  $t$  o tempo em minutos.

### Isotermas oriundas do ensaio de coluna em leito fixo

O conhecimento do equilíbrio de adsorção através do estudo das isotermas é uma etapa importante na investigação do uso de um adsorvente em determinado processo de separação (Milhorne, 2006). Mediante a construção das isotermas de adsorção é possível observar a relação existente entre a quantidade de adsorvato presente na superfície da biomassa e a quantidade de adsorvato em equilíbrio com a solução (Vásquez, 2005). As isotermas de equilíbrio de adsorção (curvas relacionando a concentração do soluto na fase sólida  $x/m$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) em função da concentração do soluto na fase líquida  $C_{eq}$  foram descritas utilizando os modelos clássicos de Langmuir, Freundlich e de Sorção Constante (Linear) de acordo com as equações descritas nesta seção.

De acordo com Schneider (1995), a biomassa seca de macrófita aquática apresenta uma alta concentração de grupos superficiais ácidos e um comportamento de troca iônica típico de materiais catiônicos fracos. Logo, esse autor estabeleceu como hipótese de que o mecanismo de sorção de metais pesados por esta biomassa seja decorrente de reações de troca iônica. Esse autor realizou ensaios de sorção de cobre em frascos agitados ( $2 \text{ g.L}^{-1}$  de biosorvente, 30 min de agitação) por esta biomassa de forma hydrogenada e não hydrogenada, e observou que, quando a biomassa está na forma hydrogenada, há um decréscimo do pH do meio, demonstrando que a sorção de cobre é acompanhada pela liberação de íons  $\text{H}^+$  para a solução. Porém, quando a biomassa está na forma não hydrogenada, o pH permanece constante ou até eleva-se ligeiramente, indicando que, caso o mecanismo seja de troca iônica, o  $\text{Cu}^{2+}$  é trocado por outros íons na biomassa das macrófitas. Os resultados deste ensaio para a *Salvinia herzogii* foram, respectivamente para a forma não-hydrogenada e hydrogenada de: pH inicial (5,7 e 5,7); pH final (6,4 e 3,7); Concentração Inicial,  $\text{mg.L}^{-1}$  (6,3 e 6,3); Concentração Final,  $\text{mg.L}^{-1}$  (0,4 e 0,5) e Percentual de Remoção (94% e 92%).

A fim de verificar a hipótese de que o mecanismo de sorção de metais pesados na biomassa de macrófitas seja decorrente de reações de troca iônica, Schneider (1995) realizou a análise do meio aquoso após uma reação de sorção da biomassa não hydrogenada de *Potamogeton lucens* com uma solução aproximadamente de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de cobre em água deionizada, e o mesmo observou que, após o sistema entrar em equilíbrio, houve uma alta remoção de cobre e a liberação de diversos outros cátions no meio aquoso, e que o pH variou muito pouco. O balanço estequiométrico mostrou que a biomassa sorveu  $0,633 \text{ meq.g}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  e que liberou  $0,621 \text{ meq.g}^{-1}$  na forma dos cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . Ainda, ressaltou o autor, que se deve levar em conta que os outros elementos metálicos presentes em menores concentrações na biomassa, e não considerados na análise, podem ter sido trocados pelo  $\text{Cu}^{2+}$ , sendo esses possivelmente os responsáveis pelo fechamento do balanço. Um ensaio paralelo em branco, onde se agitou a biomassa com água deionizada sem cobre, demonstrou que a biomassa de *P. lucens* adsorve íons  $\text{H}^+$  do meio e libera  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e mínimas quantidades de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . O mesmo estudo foi realizado com a biomassa de *P. lucens* na forma hydrogenada e observou-se que nenhum outro cátion (com exceção do  $\text{H}^+$ ) foi liberado para o meio aquoso, de forma que houve uma brusca queda do pH do meio. Neste caso, a troca iônica ocorreu somente com íons  $\text{H}^+$ . Observou-se, também, que a remoção de cobre foi maior com a planta não hydrogenada do que na forma hydrogenada, o que demonstra que a planta apresenta uma maior afinidade pelos íons  $\text{H}^+$  do que pela maioria dos cátions naturalmente adsorvidos no biossorvente (Tabela 2).

**Tabela 2.** Concentração de íons metálicos liberados para o meio aquoso após a reação de *Potamogeton lucens* nas formas hidrogenada e não hidrogenada com uma solução de cobre (5 g.L<sup>-1</sup> de bioissorvente e 30 minutos de agitação).

Elemento Químico	Concentração Inicial (mg.L <sup>-1</sup> )		Concentração Final (mg.L <sup>-1</sup> )		Controle (água deionizada) (mg.L <sup>-1</sup> )	
	Não Hidrog.	Hidrogenada	Não Hidrog.	Hidrogenada	Não Hidrog.	Hidrogenada
Na <sup>+</sup>	ND	ND	14,8	ND	5,1	ND
K <sup>+</sup>	ND	ND	28,0	ND	6,7	ND
Ca <sup>2+</sup>	ND	ND	12,5	ND	0,2	ND
Mg <sup>2+</sup>	ND	ND	12,7	ND	0,1	ND
Fe <sup>3+</sup>	ND	ND	ND	ND	0,09	ND
Mn <sup>2+</sup>	ND	ND	2,3	ND	ND	ND
Cu <sup>2+</sup>	103	99	2,5	14,8	ND	ND
pH	4,9	5,4	5,1	2,6	7,2	3,8

Fonte: Schneider (1995).

Na Tabela 3 encontram-se os valores medidos por Schneider (1995), de íons H<sup>+</sup> liberados para o meio aquoso após a reação das plantas *Potamogeton lucens*, *Salvinia herzogii* e *Eichornia crassipes* na forma hidrogenada com soluções de 50 ml.L<sup>-1</sup> de níquel, cobre e zinco. A relação estequiométrica entre os íons H<sup>+</sup> liberados para o meio aquoso e os metais sorvidos na biomassa é de aproximadamente 2 quando expressos em mols, e de aproximadamente 1 quando expressos em equivalentes-grama. Dessa forma, confirma-se que o fenômeno de sorção de metais pesados pelas biomassas em estudo ocorre, se não totalmente, quase que exclusivamente por reações de troca iônica com grupos superficiais ácidos presentes nas plantas.

A Tabela 4 apresenta a capacidade de troca iônica das biomassas medidas por Schneider (1995), na presença de excesso de um determinado cátion, em pH 5,5 (+/- 0,2). A capacidade de troca iônica segue a ordem: metais de transição > metais alcalinos-terrosos > metais alcalinos. É importante observar que entre os metais de transição há uma maior afinidade da biomassa pelos elementos chumbo e cobre do que pelos elementos níquel, zinco e cádmio. A capacidade máxima de troca iônica obtida para esses metais, da ordem de 1,4 meq.g<sup>-1</sup> para o *Potamogeton lucens*; 0,9 meq.g<sup>-1</sup> para a *Salvinia herzogii* e 0,6 meq.g<sup>-1</sup> para a *Eichornia crassipes*, corresponde aos valores medidos de grupos carboxila nos materiais, sendo esses, portanto, os principais responsáveis pelas propriedades de troca iônica das plantas aquáticas secas (biomassa) nesta faixa de pH.

**Tabela 3.** Relação estequiométrica entre o número de mols de H<sup>+</sup> liberados para a solução e o número de mols de metais sorvidos pela biomassa na forma hidrogenada.

Bioissorvente Metal	Conc. Inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	Conc. Final (mg.L <sup>-1</sup> )	pH Inicial	pH Final	H <sup>+</sup> / Me <sup>2+</sup> (mol)	H <sup>+</sup> / Me <sup>2+</sup> (eq)
<i>P. lucens</i> - Ni	41,8	24,2	5,1	3,1	2,11	1,06
<i>S. herzogii</i> - Ni	41,8	29,7	5,1	3,3	2,01	0,99
<i>E. Crassipes</i> - Ni	41,8	31,9	5,1	3,4	1,86	1,03
<i>P. lucens</i> - Cu	49,5	19,8	5,0	2,8	2,11	1,05
<i>S. herzogii</i> - Cu	49,5	29,7	5,0	3,1	1,98	1,00
<i>E. Crassipes</i> - Cu	49,5	35,2	5,0	3,2	2,07	0,93
<i>P. lucens</i> - Zn	50,1	29,7	5,1	3,1	2,17	1,08
<i>S. herzogii</i> - Zn	50,1	36,3	5,1	3,3	2,00	1,00
<i>E. Crassipes</i> - Zn	50,1	39,6	5,1	3,4	1,93	0,96

Fonte: Schneider (1995).

**Tabela 4.** Capacidade de troca iônica da biomassa das plantas *Potamogeton lucens*, *Salvinia herzogii* e *Eichornia crassipes* para diferentes cátions em pH 5,5 (+/- 0,2).

Cátion	P. lucens (meq.g <sup>-1</sup> )	S. herzogii (meq.g <sup>-1</sup> )	E. crassipes (meq.g <sup>-1</sup> )
Na <sup>+</sup>	0,8	0,5	0,3
K <sup>+</sup>	0,8	0,5	0,3
Mg <sup>2+</sup>	1,0	0,6	0,3
Ca <sup>2+</sup>	1,0	0,6	0,4
Ni <sup>2+</sup>	1,2	0,7	0,4
Cu <sup>2+</sup>	1,4	0,9	0,5
Zn <sup>2+</sup>	1,2	0,7	0,5
Cd <sup>2+</sup>	1,3	0,7	0,5
Pb <sup>2+</sup>	1,4	0,9	0,6

Fonte: Schneider (1995).

Materiais de troca iônica poderão mostrar uma preferência por tipo particular de íon. Essa preferência pode ser caracterizada em termos de um “coeficiente de seletividade”. A interpretação desse coeficiente é a seguinte: Se  $K_s^{A/B} > 1$ , o material mostra preferência pelo íon A, e se  $K_s^{A/B} < 1$ , preferência pelo íon B. A Tabela 5 apresenta as constantes de seletividade das reações de troca iônica do *P. lucens* medidas por Schneider (1995). Nesta tabela, observa-se que as constantes demonstraram que a biomassa possui um alto grau de preferência pelos íons H<sup>+</sup> e pelos metais de transição. Entre os elementos estudados, a afinidade segue a ordem: Cu<sup>2+</sup> > H<sup>+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup>. Desta forma, a sorção dos elementos metálicos de transição é favorecida quando os grupos carboxila apresentam-se na forma de sais (por exemplo, de sódio ou cálcio), explicando melhor o desempenho do biosorvente quando está na forma natural do que na hidrogenada. Esse comportamento é típico de materiais contendo grupos superficiais ácidos de caráter fraco, no caso dos grupos carboxila (Schneider, 1995).

**Tabela 5.** Coeficientes de seletividade de sorção de cátions pela biomassa de *Potamogeton lucens*.

$K_s^{H/H} = 1,00$	$K_s^{H/Na} = 158,7$	$K_s^{H/Ca} = 10,10$	$K_s^{H/Ni} = 11,23$	$K_s^{H/Cu} = 0,33$	$K_s^{H/Zn} = 7,52$
$K_s^{Na/H} = 0,0063$	$K_s^{Na/Na} = 1,00$	$K_s^{Na/Ca} = 5,2 \times 10^{-4}$	$K_s^{Na/Ni} = 4,6 \times 10^{-4}$	$K_s^{Na/Cu} = 8,8 \times 10^{-6}$	$K_s^{Na/Zn} = 6,7 \times 10^{-5}$
$K_s^{Ca/H} = 0,099$	$K_s^{Ca/Na} = 1918$	$K_s^{Ca/Ca} = 1,00$	$K_s^{Ca/Ni} = 0,89$	$K_s^{Ca/Cu} = 0,025$	$K_s^{Ca/Zn} = 0,60$
$K_s^{Ni/H} = 0,089$	$K_s^{Ni/Na} = 2147$	$K_s^{Ni/Ca} = 1,12$	$K_s^{Ni/Ni} = 1,00$	$K_s^{Ni/Cu} = 0,028$	$K_s^{Ni/Zn} = 0,67$
$K_s^{Cu/H} = 3,03$	$K_s^{Cu/Na} = 113649$	$K_s^{Cu/Ca} = 39,6$	$K_s^{Cu/Ni} = 35,4$	$K_s^{Cu/Cu} = 1,00$	$K_s^{Cu/Zn} = 23,81$
$K_s^{Zn/H} = 0,133$	$K_s^{Zn/Na} = 15014$	$K_s^{Zn/Ca} = 1,67$	$K_s^{Zn/Ni} = 1,49$	$K_s^{Zn/Cu} = 0,042$	$K_s^{Zn/Zn} = 1,00$

Fonte: Schneider (1995).

As isotermas obtidas para a adsorção dos íons metálicos pela biomassa seca de macrófitas são exemplos de adsorção física com forças de interação adsorvente-adsorvato fortes, observada em sólidos com ampla distribuição de tamanho de poro (Brandão, 2006). De acordo com Sousa (2007) e Gomes (2000), as isotermas de adsorção monoelementar obtidas podem ser classificadas, segundo a classificação dada por Giles et al. (1974), no formato tipo L, que indicam que à medida que os sítios disponíveis vão sendo preenchidos fica mais difícil a acomodação dos íons metálicos do adsorvente. Brandão (2006) relatou que as isotermas côncavas ao eixo da concentração, como as isotermas de Langmuir (tipo L), são favoráveis, e grandes quantidades podem ser adsorvidas em baixas concentrações de soluto. A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluída e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre moléculas do próprio fluido. As

moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluída restante. Envolvem fenômeno de condensação ou atração por forças de Van der Waals (Ciola, 1981). Esse tipo de adsorção não é localizado, logo é de caráter reversível (Dabrowski, 2001). No interior do sólido, as moléculas são completamente circundadas por moléculas similares e, entretanto, sujeitas às forças de equilíbrio. Por causa dessas forças residuais serem suficientemente fortes, elas podem aprisionar moléculas de soluto com o qual o sólido está em contato. Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorvato é, portanto, inalterada. O aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida.

O modelo de Langmuir propõe um mecanismo de adsorção homogêneo, assumindo que a superfície de adsorção é homogênea, ou seja, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície (assumindo a uniformidade da superfície do adsorvente) e que os sítios de adsorção são energeticamente idênticos e possuem um número finito. Além do mais, a isoterma de Langmuir presuppõe também que a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto (adsorção lateral) e que a adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente. A equação de Langmuir é atrativa por fornecer (mediante a linearização da mesma) os coeficientes que quantificam a Capacidade Máxima de Adsorção do metal pelo biosorvente (CMA) e a Energia de Ligação ou adsorção (EA), que podem ser usados para comparar solos, biosorventes, etc, com diferentes aptidões para a adsorção. Laverdière e Karam (1984), citado por Soares et al. (2009), sugeriram o termo Capacidade Tampão Máxima (CTM), que para alguns autores: Fator de Capacidade Máxima (FCM), obtido do produto da Constante de Afinidade ( $K_L$ ) - neste trabalho denominado de Energia de Adsorção (EA) -, e Capacidade Máxima de Adsorção (CMA), para exprimir o aumento da quantidade adsorvida do elemento por unidade de aumento em sua concentração de equilíbrio. Solos ou biosorventes com altos valores de CTM apresentam alta capacidade de adsorção, o que torna um elemento essencial pouco disponível para as plantas ou atenua o potencial poluente de um elemento contaminante.

O modelo de Freundlich, por sua vez, considera que os sítios de adsorção tem diferentes afinidades pelo adsorvato, ou seja, a adsorção é realizada numa superfície heterogênea, e os sítios de maior força atrativa são ocupados primeiros. Segundo o modelo, a energia de adsorção decresce logaritmicamente na medida em que a superfície vai sendo coberta pelo adsorvato. Considera-se também que a energia de distribuição para os sítios de adsorção é essencialmente exponencial, indicando que a adsorção das espécies em solução aumentará com o aumento de sua concentração. A linearização do modelo de Freundlich é dada pela equação ( $\log [q]_{\text{adsorção}} = \log K_F + 1/n \log C_{\text{eq}}$ ), onde;  $[q]_{\text{adsorção}}$  é a quantidade de soluto retida pela biomassa;  $C_{\text{eq}}$  é a concentração do soluto na solução;  $K_F$  é o coeficiente de Freundlich, intercepto que indica a capacidade do biosorvente em reter um soluto; e  $n$  é um parâmetro adimensional de valor entre 0 e 1, associado à inclinação da isoterma e que indica a afinidade da biomassa pelo soluto. A maior desvantagem da isoterma de Freundlich é não prever a adsorção máxima, mas, entretanto, é possível obter várias inclinações da curva ( $n$ ), o que revela diferentes sítios de ligação (Sparrks, 1995). Segundo Sposito (1989), citado por Soares et al. (2009), matematicamente o parâmetro  $n$  pode ser interpretado como uma medida da heterogeneidade dos sítios de adsorção. À medida que  $n$  aproxima-se de zero, a heterogeneidade da superfície aumenta. Quando  $n$  tende à unidade, a superfície adsorvente tende a se tornar homogênea. A flexibilidade das duas constantes de Freundlich constitui uma facilidade para o ajuste da curva, mas não garante a precisão se os resultados forem extrapolados além dos pontos experimentais (Chen et al., 1999). A capacidade prognóstica da isoterma de Freundlich restringe-se a soluções muito diluídas.

## Resultados e Discussão

O presente trabalho teve por finalidade apresentar os resultados dos ensaios de equilíbrio em lote e de coluna de leito fixo, utilizando biomassa seca de macrófitas, visando analisar o seu potencial para remoção - por meio de adsorção - de metais pesados em água subterrânea. A aplicação prática desta pesquisa é o uso dessas biomassas como corpo de filtragem para sistemas de barreiras reativas.

O ensaio de equilíbrio em lote foi direcionado para a determinação do comportamento sorcivo da biomassa de macrófitas aquáticas proposta para aplicação em barreiras reativas permeáveis visando a remediação de aquíferos contaminados por metais pesados. Já o ensaio de coluna em leito fixo complementa a avaliação preliminar do transporte dos contaminantes (metais pesados) nas biomassas das macrófitas mortas propostas para composição das paredes permeáveis das barreiras reativas feitas através dos ensaios de equilíbrio em lote, visto que simulam as condições de fluxo no meio poroso e obtém-se também o perfil de concentração do contaminante e seus subprodutos ao longo da coluna.

Inicialmente, são apresentados os resultados e discussões dos ensaios de equilíbrio em lote. Como para a realização deste ensaio, a metodologia foi dividida em 4 etapas (Preparo das soluções contaminantes; Determinação da razão solo:solução; Determinação do tempo de equilíbrio e o Ensaio de equilíbrio em lote propriamente dito), os resultados e discussões serão apresentados em sequência. Depois de realizados todos os ensaios de batelada, foram construídas as isotermas de adsorção de Freundlich, Langmuir e Sorção Constante ou Linear. Em seguida, são apresentados os resultados e discussões dos ensaios de colunas em leito fixo.

### Ensaio de equilíbrio em lote

Este ensaio foi realizado com a finalidade de investigar a capacidade de adsorção da biomassa seca de macrófitas aquáticas em relação aos contaminantes estudados Cd, Pb, Ni e Zn (tanto isolados, como em sistema competitivo).

### Razão Solo / Contaminante

A Tabela 6 mostra a seleção da proporção biosorvente:solução para os quatro contaminantes estudados isoladamente e em conjunto (mix). De acordo com a tabela, para os contaminantes Ni e Zn quando em ensaio mono-elementar, foi escolhida a razão 1:500, que apresentou valores de 25,0% e 28,9% respectivamente na variação da quantidade adsorvida destes metais pelo biosorvente. Essa razão também foi escolhida quando foi usado o mix dos contaminantes, que teve neste caso os valores percentuais de quantidade adsorvida dos metais em sistema multielementar de: 24,71%, 29,13% e 30,50%, respectivamente, para Zn, Ni e Cd. Para o elemento Cd isolado, a retenção foi de 29,90%, e só foi conseguida com a diluição de 1:900.

Para o Pb (tanto em sistema mono-elementar com multielementar) não foi atingida a razão de proporção desejada (entre 10 e 30%) preconizada pela metodologia da USEPA (United States Environmental Protection Agency, 1992). Para esse elemento, o biosorvente mostrou-se altamente especializado na sua adsorção, já que mostrou resultados idênticos (altíssimo percentual de adsorção) para todas as razões de diluições estudadas. Na prática, esse resultado é extremamente interessante, já que a quantidade de biomassa de macrófitas secas a ser utilizada em sistema de barreira reativa é muito pequena para este cátion em relação aos demais. Se em um site contaminado o metal de maior interesse for o Pb, o cálculo da estrutura da barreira reativa (parte ativa da barreira) tenderá a ser menor (menores dimensões), ou o tempo de residência dessa biomassa na célula reativa (intervalo de troca) tenderá a ser muito maior.

**Tabela 6.** Seleção da proporção biosorvente (macrófitas)/solução dos contaminantes isolados (monoelementar) e em conjunto (multielementar).

	Zn			Ni			Cd			Pb		
	Solução Inicial mg.kg <sup>-1</sup>	Solução Final mg.kg <sup>-1</sup>	Adsorção (%)	Solução Inicial mg.kg <sup>-1</sup>	Solução Final mg.kg <sup>-1</sup>	Adsorção (%)	Solução Inicial mg.kg <sup>-1</sup>	Solução Final mg.kg <sup>-1</sup>	Adsorção (%)	Solução Inicial mg.kg <sup>-1</sup>	Solução Final mg.kg <sup>-1</sup>	Adsorção (%)
1 : 4										104	0,96	99,08
1 : 10										104	1,01	99,03
1 : 20										104	0,83	99,20
1 : 50										104	0,68	99,35
1 : 100										104	0,65	99,38
1 : 200										104	1,48	98,58
1 : 500										104	3,03	<b>97,09</b>
1 : 4							102	2,64	97,41			
1 : 10							102	1,48	98,55			
1 : 20							102	1,84	98,20			
1 : 50							102	3,41	96,66			
1 : 100							102	12,10	88,14			
1 : 200							102	46,50	54,41			
1 : 500							102	55,80	45,29			
1 : 600							102	60,40	40,78			
1 : 700							102	63,10	38,14			
1 : 800							102	69,30	32,06			
1 : 900							102	71,50	<b>29,90</b>			
1 : 4				102	4,88	95,22						
1 : 10				102	5,63	94,48						
1 : 20				102	10,30	89,90						
1 : 50				102	17,00	83,33						
1 : 100				102	35,50	65,20						
1 : 200				102	70,70	30,69						
1 : 500				102	76,50	<b>25,00</b>						
1 : 4	104	1,99	98,09									
1 : 10	104	3,23	96,89									
1 : 20	104	6,84	93,42									
1 : 50	104	14,30	86,25									
1 : 100	104	32,70	68,56									
1 : 200	104	68,40	34,23									
1 : 500	104	73,90	<b>28,94</b>									
1 : 4	25,9	0,49	98,11	25,4	0,79	96,89	25,9	0,27	98,96	26,9	0,20	99,26
1 : 10	25,9	0,97	96,25	25,4	1,45	94,29	25,9	0,72	97,22	26,9	0,31	98,85
1 : 20	25,9	1,47	94,32	25,4	1,98	92,20	25,9	0,48	98,15	26,9	0,19	99,29
1 : 50	25,9	2,21	91,47	25,4	2,85	88,78	25,9	0,78	96,99	26,9	0,12	99,55
1 : 100	25,9	5,71	77,95	25,4	5,93	76,65	25,9	3,92	84,86	26,9	0,18	99,33
1 : 200	25,9	16,10	37,84	25,4	15,00	40,94	25,9	14,40	44,40	26,9	0,43	98,40
1 : 500	25,9	19,50	<b>24,71</b>	25,4	18,00	<b>29,13</b>	25,9	18,00	<b>30,50</b>	26,9	0,78	<b>97,10</b>

### Tempo de equilíbrio

A Tabela 7 mostra a determinação do tempo de equilíbrio para as soluções mono e multielementar estudadas. De acordo com esta tabela, o equilíbrio da sorção foi atingido em 4 horas para os elementos Zn, Ni e Cd no sistema mono-elementar; e 8 horas para o sistema multielementar. Crescêncio Júnior (2008), estudando a sorção de metais pesados em materiais turfosos, testou o tempo de equilíbrio dos íons Cd e Cu em ensaio similar a este e encontrou que o equilíbrio da sorção foi atingido em 8 horas para os dois íons quando foi utilizada uma turfa proveniente do Canadá, 4 horas para o íon cádmio e 24 horas para o íon cobre quando se utilizou uma turfa nacional proveniente do município de Rezende, RJ. Como para o Pb não foi estabelecida a proporção biosorvente/solução preconizada no ensaio anterior, o mesmo não foi testado nesta etapa.

**Tabela 7.** Determinação do tempo de equilíbrio para as soluções contaminantes isoladas (mono-elementar) e em conjunto (multielementar).

Tempo (horas)	Zn		Ni		Cd		Pb	
	Conc. (mg.kg <sup>-1</sup> )	ΔC (%)	Conc. (mg.kg <sup>-1</sup> )	ΔC (%)	Conc. (mg.kg <sup>-1</sup> )	ΔC (%)	Conc. (mg.kg <sup>-1</sup> )	ΔC (%)
0	104,00	-						
1	71,80	30,96						
<b>4</b>	<b>71,00</b>	<b>1,11</b>						
8	70,30	0,99						
24	68,00	3,27						
48	68,10	-0,14						
72	68,70	-0,88						
<b>---</b>								
0			102,00	-				
1			74,70	26,76				
<b>4h</b>			<b>73,20</b>	<b>2,01</b>				
8h			71,20	2,73				
24h			71,80	-0,84				
48h			73,10	-1,81				
72h			75,20	-2,87				
<b>---</b>								
0					102,00	-		
1h					74,80	26,67		
<b>4h</b>					<b>72,00</b>	<b>3,74</b>		
8h					71,40	0,83		
24h					69,40	2,80		
48h					70,60	-1,73		
72h					68,10	3,54		
<b>---</b>								
0	25,90	-	25,40	-	25,90	-	26,90	-
1h	18,90	27,03	17,70	30,31	18,10	30,12	2,81	89,55
4h	17,20	8,99	16,20	8,47	16,10	11,05	1,23	56,23
<b>8h</b>	<b>17,00</b>	<b>1,16</b>	<b>16,40</b>	<b>-1,23</b>	<b>15,90</b>	<b>1,24</b>	<b>1,02</b>	<b>17,07</b>
24h	17,50	-2,94	16,80	-2,44	16,30	-2,52	0,74	27,45
48h	16,80	4,00	16,20	-3,57	15,60	4,29	0,58	21,62
72h	16,90	-0,59	16,30	-0,62	15,60	0,00	0,52	10,34

Como o intervalo mínimo do tempo de equilíbrio preconizado para este método, segundo a USEPA (United States Environmental Protection Agency, 1995), é de 24 horas, todas as determinações aqui apresentadas (4 e 8 horas) estão abaixo do estabelecido para o método. Isso significa (principalmente quando os dados são seguidos de valores negativos de variação de concentrações, tanto no sistema mono como multielementar) que ocorre a tendência de

dessorção. Este fenômeno já demonstra que a natureza das ligações entre adsorvente e adsorvato são fracas e a reversão da adsorção, neste caso, se dá num intervalo de tempo mais curto (4 e 8 horas). Logicamente, nestes ensaios foram utilizadas concentrações de contaminantes extremamente altas em relação às concentrações reais encontradas no site contaminado deste estudo.

Logo, cautelas devem ser tomadas quando se conclui testes de bancadas em situações muito adversas do que ocorre *in loco*. Como as concentrações multielementares do site estudado são muito inferiores a  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$ , acredita-se que o tempo de equilíbrio no mesmo deve ser muito maior do que aqui estabelecido, e que o fenômeno de dessorção não se estabeleça dentro de um intervalo razoável de mudança das células reativas das barreiras em campo, estabelecidas no projeto de engenharia.

Estudos de caracterização das propriedades superficiais realizados por Schneider (1995) demonstraram que a biomassa aqui testada apresenta uma alta concentração de sítios negativos na superfície e um comportamento de troca iônica catiônica fraca. Um material de troca iônica pode ser definido como uma matriz contendo íons ligados a grupos superficiais, capazes de serem trocados com íons da fase líquida circundante. Basicamente, os grupos superficiais responsáveis pela troca iônica são classificados em cinco tipos básicos (catiônicos fortemente ácidos; catiônicos fracamente ácidos; aniônicos fortemente básicos; aniônicos fracamente básicos e quelantes). Os materiais ditos como catiônicos são aqueles que trocam cátions e os materiais aniônicos são aqueles que trocam ânions. A classificação entre fortes e fracos é oriunda da derivação de um ácido ou uma base forte ou de um ácido ou base fraca. Logo, nessa biomassa ocorre a troca do metal pesado ionizado pelos cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  existentes no tecido vegetal morto da *Salvinia herzogii*.

### **Ensaio de equilíbrio de lote propriamente dito**

Uma vez definida a razão solo:contaminante e o tempo de equilíbrio nas etapas anteriores, foi realizado o ensaio de equilíbrio de lote propriamente dito. Este ensaio consiste em colocar a biomassa de macrófita estabelecida da relação solo:contaminante, sob agitação, durante o tempo de equilíbrio (também pré-definido), usando 8 concentrações diferentes de soluções contaminantes mono e multielementares de Zn, Ni, Cd e Pb (1; 5; 10; 20; 40; 60; 80 e  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Após serem submetidas as agitações, as amostras foram devidamente filtradas e analisadas no ICP-OAS da Embrapa Solos. Os resultados encontram-se na Tabela 8.

**Tabela 8.** Valores de concentração e percentual de adsorção na biomassa de macrófitas para as soluções contaminantes isoladas (monoelementar) e em conjunto (multielementar).

Tempo (horas)	Zn			Ni			Cd			Pb		
	(C <sub>0</sub> ) mg.kg <sup>-1</sup>	(C <sub>eq</sub> ) mg.kg <sup>-1</sup>	% adsorção	(C <sub>0</sub> ) mg.kg <sup>-1</sup>	(C <sub>eq</sub> ) mg.kg <sup>-1</sup>	% adsorção	(C <sub>0</sub> ) mg.kg <sup>-1</sup>	(C <sub>eq</sub> ) mg.kg <sup>-1</sup>	% adsorção	(C <sub>eq</sub> ) mg.kg <sup>-1</sup>	(C <sub>0</sub> ) mg.kg <sup>-1</sup>	% adsorção
1	1,100	0,019	98,3									
5	6,110	0,076	98,8									
10	12,900	0,337	97,4									
20	24,500	3,560	85,5									
40	48,400	13,500	72,1									
60	70,400	29,300	58,4									
80	94,600	44,100	53,4									
100	115,00	61,800	46,3									
1				1,070	0,000	100,0						
5				5,720	0,141	97,5						
10				11,500	0,463	96,0						
20				23,200	2,770	88,1						
40				45,100	13,400	70,3						
60				66,900	29,800	55,5						
80				88,400	44,800	49,3						
100				110,00	64,100	41,7						
1							0,880	0,000	100,00			
5							5,580	0,034	99,391			
10							11,900	0,158	98,672			
20							23,500	1,470	93,745			
40							47,800	12,300	74,268			
60							70,300	25,200	64,154			
80							94,000	42,000	55,319			
100							112,00	59,100	47,232			
1										0,998	0,000	100,0
5										5,410	0,000	100,0
10										13,400	0,000	100,0
20										25,700	0,000	100,0
40										53,000	0,000	100,0
60										80,400	0,000	100,0
80										107,00	0,000	100,0
100										134,00	0,000	100,0
1	0,340	0,030	91,2	0,271	0,000	100,0	0,300	0,000	100,00	0,000	0,000	100,0
5	1,540	0,027	98,2	1,430	0,000	100,0	1,540	0,008	99,481	1,220	0,000	100,0
10	3,040	0,053	98,3	3,170	0,081	97,4	3,430	0,022	99,359	3,270	0,000	100,0
20	6,220	0,356	94,3	6,110	0,497	91,9	6,350	0,179	97,181	6,900	0,000	100,0
40	12,400	2,610	79,0	12,000	2,790	76,8	13,100	2,030	84,504	13,900	0,000	100,0
60	18,900	6,680	64,7	18,300	6,580	64,0	19,900	6,060	69,548	21,800	0,308	98,6
80	24,800	10,900	56,0	23,800	10,900	54,2	25,500	10,200	60,000	29,600	0,661	97,8
100	28,300	17,500	38,2	27,400	16,800	38,7	28,600	17,100	40,210	33,600	1,930	94,3

### Isotermas de adsorção

O comportamento da sorção pode ser observado nas Figuras 4 a 22 para cada cátion nas soluções mono iônicas, e nas Figuras 22 a 29 nas soluções multi iônicas.

As isotermas obtidas experimentalmente demonstraram um forte caráter não linear, apresentando uma configuração retilínea. Os ajustes dos resultados dos ensaios foram, então, testados para os modelos: Linear, Langmuir e Freundlich. Os modelos de Langmuir e de Freundlich também foram linearizados. Com base nas análises de regressão linear, foram obtidos os coeficientes de determinação dos referidos modelos, e, assim, escolhidos os que melhor se ajustaram aos dados analisados para cada ensaio.

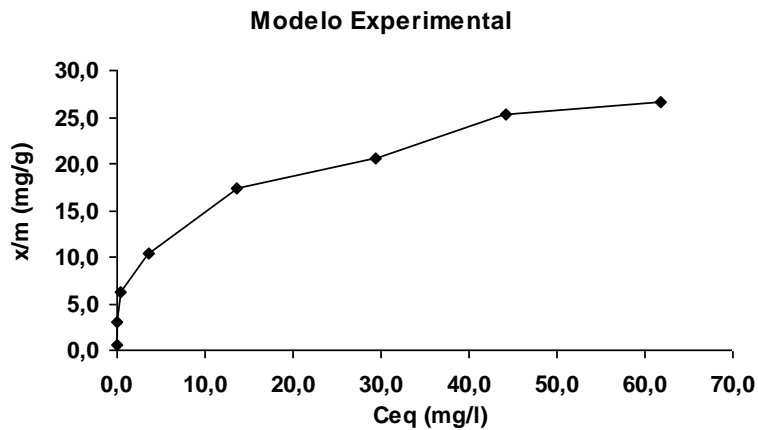


Figura 4. Isoterma de adsorção Experimental para o íon  $Zn^{2+}$  (monoelementar).

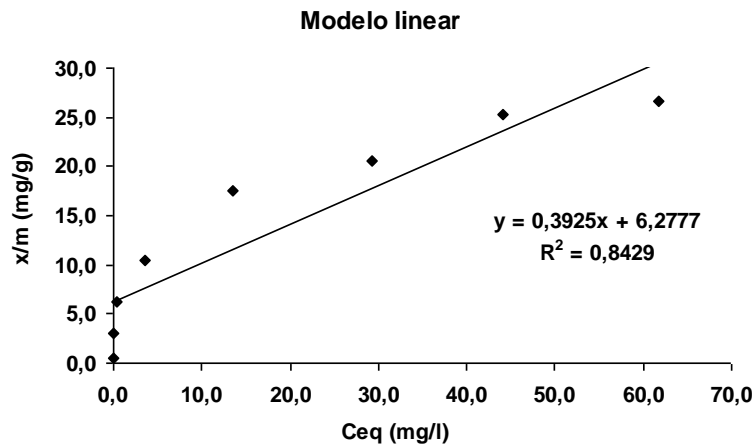


Figura 5. Isoterma de adsorção Linear para o íon  $Zn^{2+}$  (monoelementar).

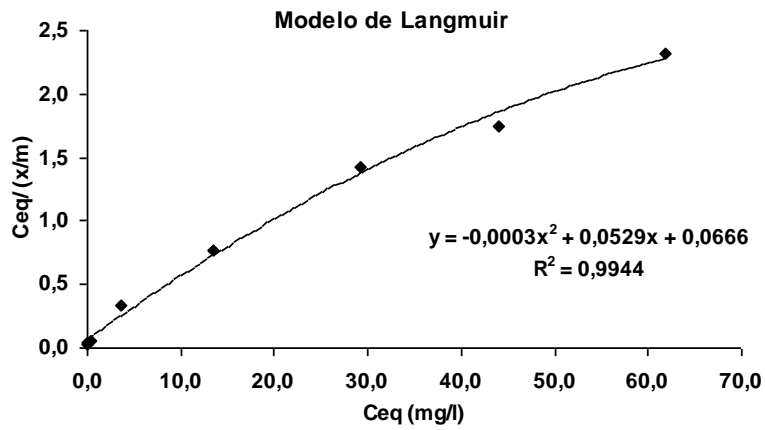


Figura 6. Isoterma de adsorção de Langmuir para o íon  $Zn^{2+}$  (monoelementar).

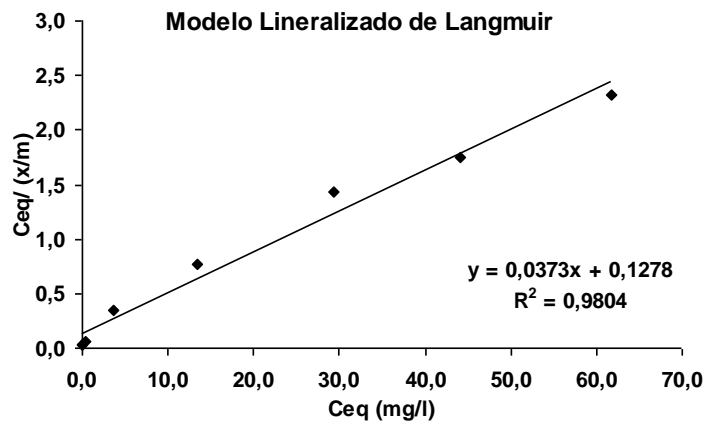


Figura 7. Isoterma de adsorção Linearizada de Langmuir para o íon  $Zn^{2+}$  (monoelementar).

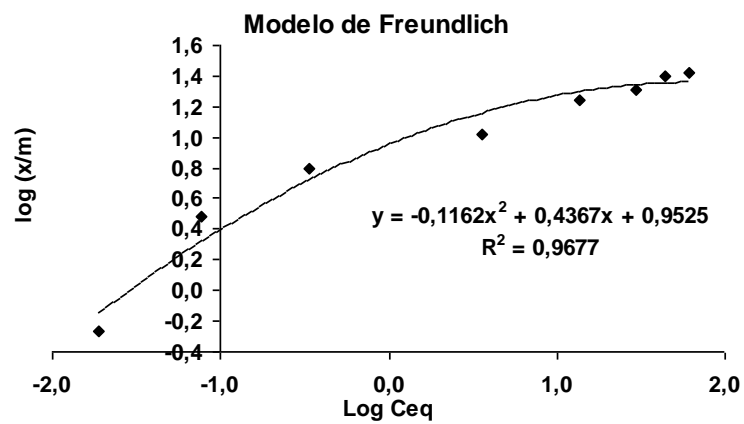


Figura 8. Isoterma de adsorção de Freundlich para o íon  $Zn^{2+}$  (monoelementar).

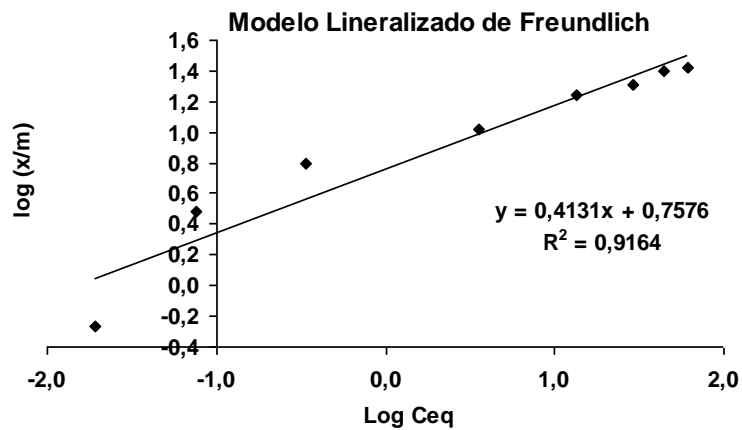


Figura 9. Isoterma de adsorção Linearizada de Freundlich para o íon  $Zn^{2+}$  (monoelementar).

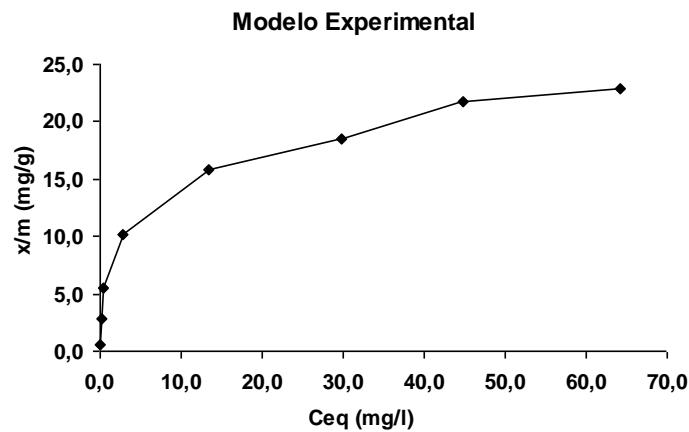


Figura 10. Isoterma de adsorção Experimental para o íon  $Ni^{2+}$  (monoelementar).

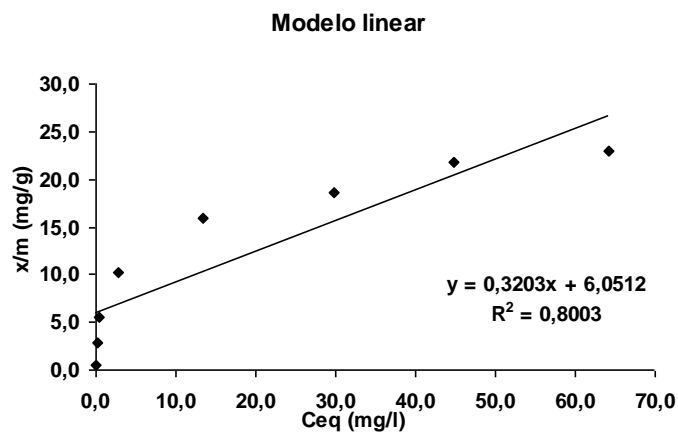


Figura 11. Isoterma de adsorção Linear para o íon  $Ni^{2+}$  (monoelementar).

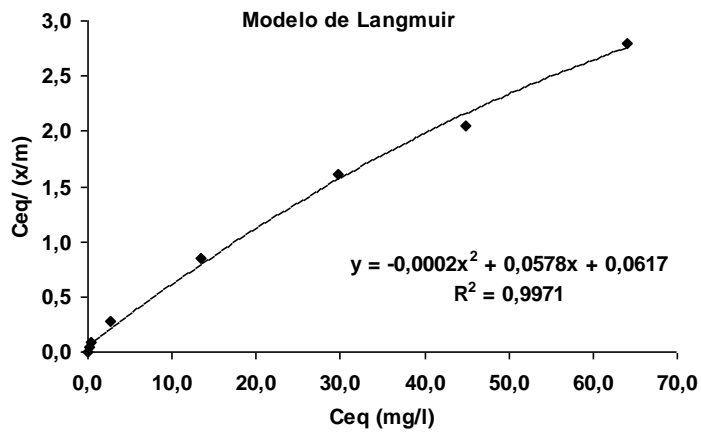


Figura 12. Isoterma de adsorção de Langmuir para o íon Ni<sup>2+</sup> (monoelementar).

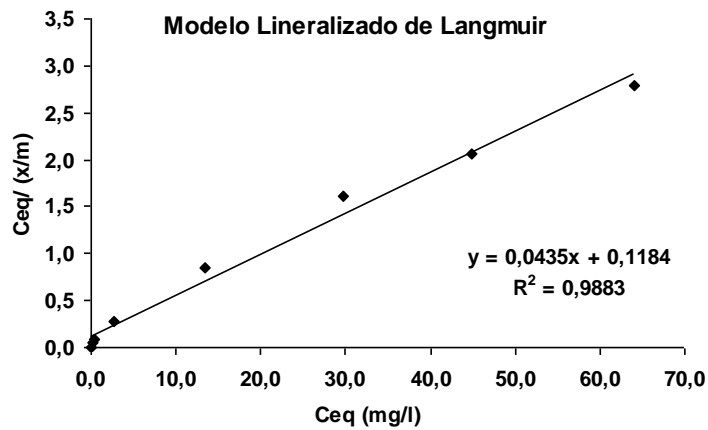


Figura 13. Isoterma de adsorção Linearizada de Langmuir para o íon Ni<sup>2+</sup> (monoelementar).

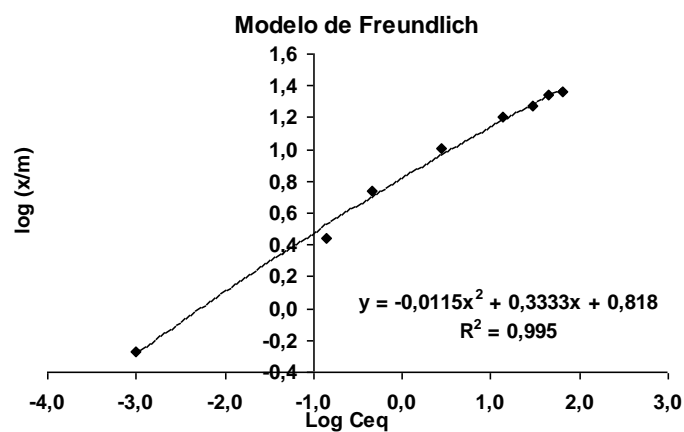


Figura 14. Isoterma de adsorção de Freundlich para o íon Ni<sup>2+</sup> (monoelementar).

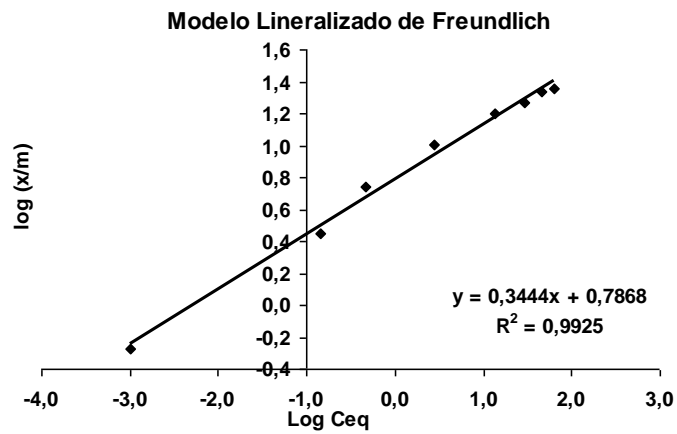


Figura 15. Isoterma de adsorção Linearizada de Freundlich para o íon  $\text{Ni}^{2+}$  (monoelementar).

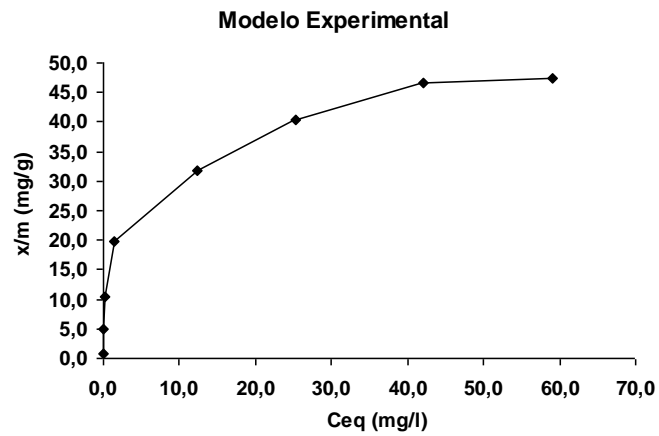


Figura 16. Isoterma de adsorção Experimental para o íon  $\text{Cd}^{2+}$  (monoelementar).

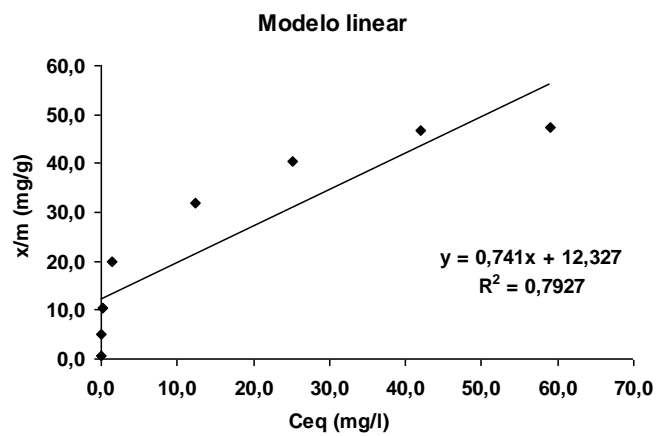


Figura 17. Isoterma de adsorção Linear para o íon  $\text{Cd}^{2+}$  (monoelementar).

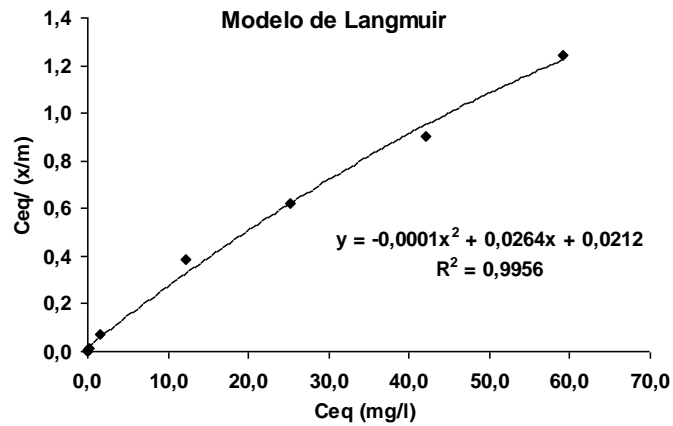


Figura 18. Isoterma de adsorção de Langmuir para o íon  $Cd^{2+}$  (monoelementar).

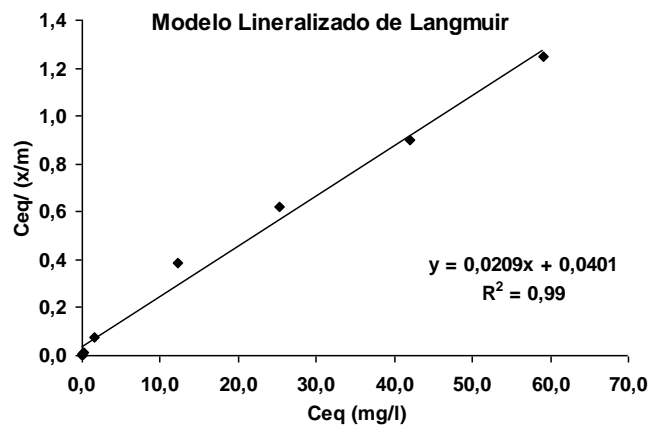


Figura 19. Isoterma de adsorção Linearizada de Langmuir para o íon  $Cd^{2+}$  (monoelementar).

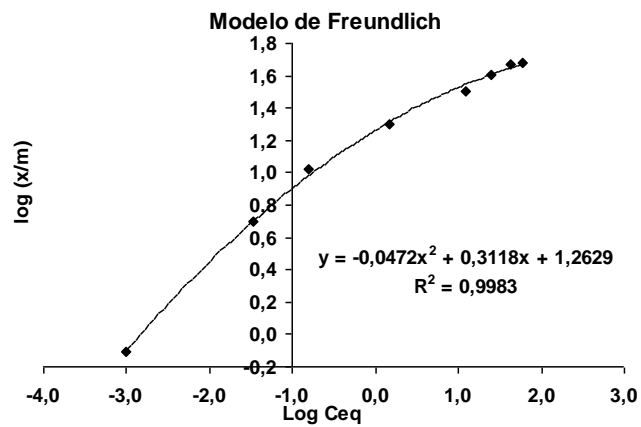


Figura 20. Isoterma de adsorção de Freundlich para o íon  $Cd^{2+}$  (monoelementar).

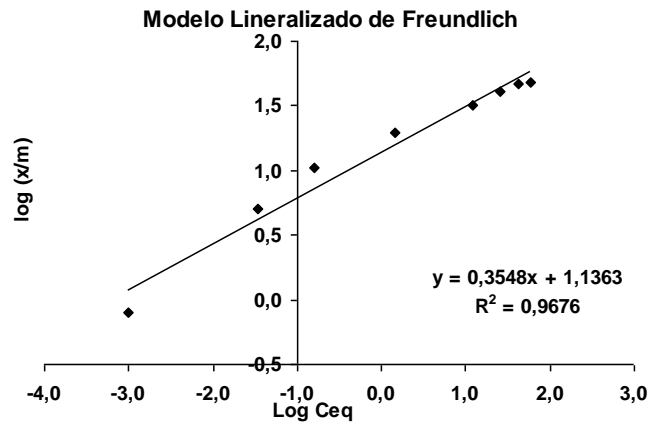


Figura 21. Isoterma de adsorção Linearizada de Freundlich para o íon Cd<sup>2+</sup> (monoelementar).

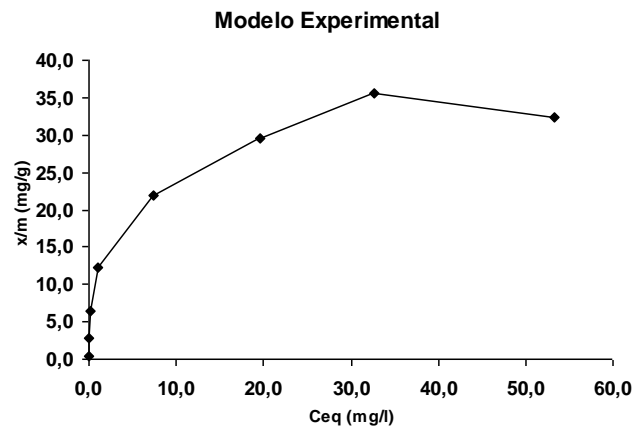


Figura 22. Isoterma de adsorção Experimental para o MIX(multielementar).

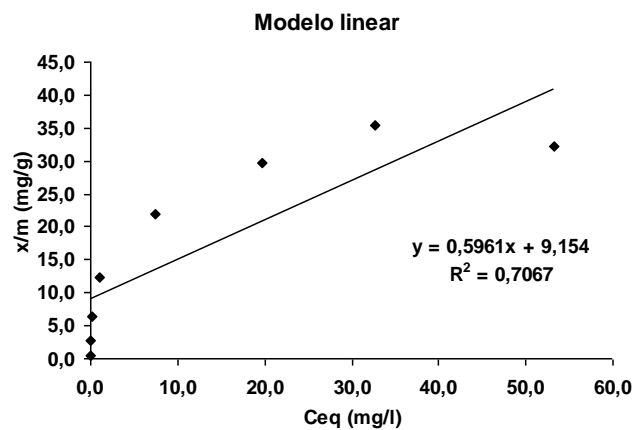


Figura 23. Isoterma de adsorção Linear para o MIX(multielementar).

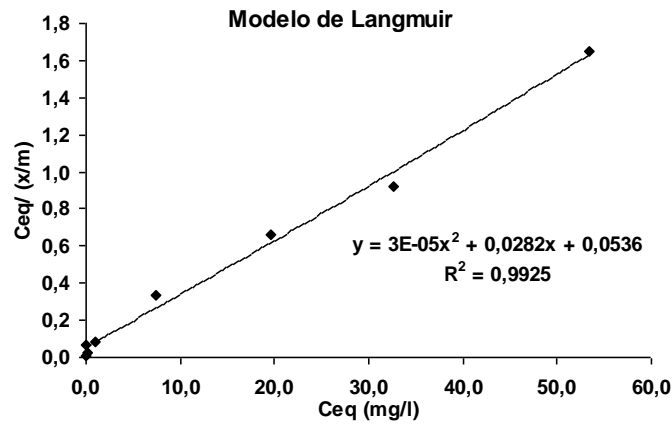


Figura 24. Isoterma de adsorção de Langmuir para o MIX (multielementar).

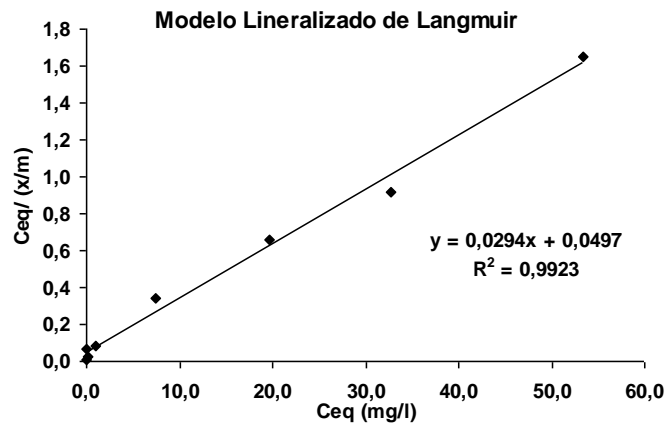


Figura 25. Isoterma de adsorção Linearizada de Langmuir para o MIX (multielementar).

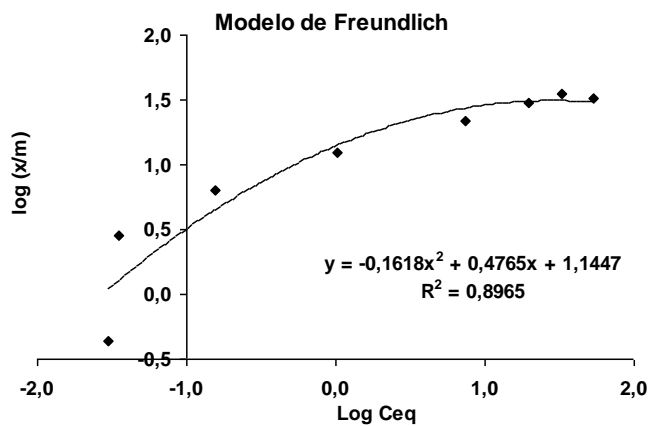


Figura 26. Isoterma de adsorção de Freundlich para MIX (multielementar).

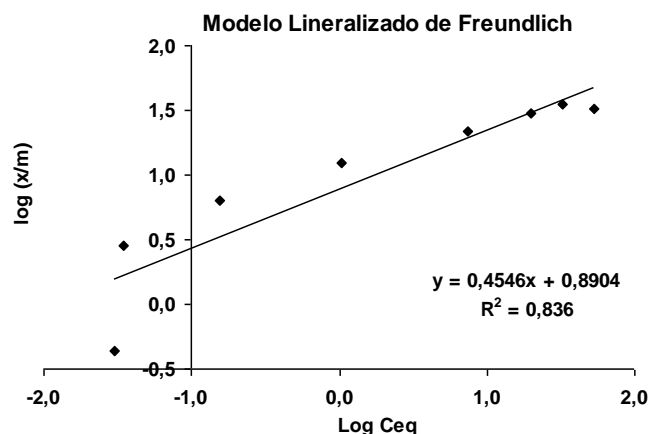


Figura 27. Isoterma de adsorção Linearizada de Freundlich para MIX (multielementar).

As isotermas de adsorção em sistema monoelementar, experimentais, lineares, de Langmuir e de Freundlich, essas últimas também linearizadas, dos íons metálicos estudados, são mostrados nas Figuras 4 a 27. E os parâmetros determinados para cada modelo encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos nos ensaios de bateladas para os diferentes metais de interesse em sistema monoelementar e multielementar.

ÍON	Langmuir			Freundlich		
	CMA (mg.g <sup>-1</sup> )	EA (L.mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	1/n	R <sup>2</sup>
Ni <sup>2+</sup>	23,00	0,37	0,988	6,12	2,90	0,993
Cd <sup>2+</sup>	47,86	0,52	0,990	13,69	2,81	0,968
Zn <sup>2+</sup>	26,78	0,29	0,980	5,72	2,42	0,916
Mix	33,99	0,03	0,992	7,77	2,19	0,836

A aplicabilidade dos dados experimentais de Langmuir e Freundlich revela que a isoterma de Langmuir descreve adequadamente o mecanismo de adsorção para os íons Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> (em sistema monoelementar) e no mix (sistema multielementar), enquanto que o íon Ni<sup>2+</sup> segue a isoterma de Freundlich, como pode ser observado ao se analisar os valores do coeficiente de correlação R<sup>2</sup> apresentados.

A Capacidade Máxima de Adsorção (CMA) pelo biosorvente dos metais estudados seguiu a seguinte ordem: Cd<sup>2+</sup> > mix > Zn<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup>. Moreira (2008) estudou em ensaios de batelada e coluna de leito fixo a adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju (*Anacardium occidentale* L.) e concluiu que a CMA dos metais tóxicos ensaiados, quando em sistema monoelementar, seguiu a seguinte ordem: Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup>. Quando em sistema multielementar (mix desses elementos), a CMA seguiu a seguinte ordem: Cu<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup>. Schneider (1995) ensaiou essa mesma biomassa aqui estudada (*Salvinia herzogii*) e chegou a valores muito próximos aos aqui encontrados. Para o Zn<sup>2+</sup>, Schneider (1995) encontrou um EA de 0,28 L.mg<sup>-1</sup> e CMA de 18,1 mg.g<sup>-1</sup> e para o Ni<sup>2+</sup>, o mesmo encontrou um EA de 0,37 L.mg<sup>-1</sup> e CMA de 14,4 mg.g<sup>-1</sup> (ambos os íons apresentaram o R<sup>2</sup> muito próximos aos aqui encontrados). Apesar do Pb<sup>2+</sup> não ter sido ensaiado neste trabalho, Schneider (1995) verificou que quando a biomassa de

macrófita utilizada foi o *Potamogeton lucens*, a capacidade de acumulação de metais pesados (Pb, Cd, Cu, Zn, Ni e Cr) foi significativamente maior nesta espécie em relação às biomassas de *Salvinia herzogii* e *Eichhornia crassipes*, que apresentaram desempenho semelhantes entre si. Verificou, também, que as isotermas são independentes da granulometria das biomassas das macrófitas, desde que fornecido o tempo necessário para que o sistema entre em equilíbrio (a granulometria influencia somente na cinética, e não na capacidade de sorção dos metais pelas plantas). Para o metal chumbo, por exemplo, o equilíbrio é atingido em 141 mg.g<sup>-1</sup> (ou 14,1% em massa), mostrando a grande afinidade dos grupos funcionais presentes nestas macrófitas para com esse elemento. Independente do tecido vegetal utilizado, a sorção, quando expressa em mg.g<sup>-1</sup>, segue a seguinte ordem: Pb > Cd > Cu > Zn > Ni > Cr(III), o que mostra a influência da massa atômica dos metais. Também neste trabalho, Schneider (1995) concluiu que a aplicação dos modelos de sorção demonstrou que também a equação de Langmuir melhor descreveu o fenômeno de sorção do que a equação de Freundlich.

De acordo com a Tabela 10, nota-se que o pH no equilíbrio do meio na sorção dos metais estudados abaixa à medida que se aumenta a concentração dos metais, tanto no sistema monoelementar como no multielementar. Os baixos valores encontrados em pH ácido devem-se à diminuição do número de grupos funcionais dissociados na superfície dos tecidos da macrófita. Schneider (1995) observou que quando o uso da biomassa de macrófita é a *Salvinia herzogii*, a remoção do Níquel é máxima entre pH 5,5 e 7,0, e a de cobre entre o pH 5,0 e 6,6 e a de zinco entre pH 5,5 e 7,5. A queda na sorção em pH's inferiores a 4,7 confere com o pH de ionização dos grupos carboxila. A brusca diminuição na sorção que ocorre em pH 7,0 para o níquel, pH 6,6 para o cobre e em pH 7,5 para o zinco, deve-se à formação das espécies insolúveis Ni(OH)<sub>2</sub>(s), Cu(OH)<sub>2</sub>(s) e Zn(OH)<sub>2</sub>(s). Esses hidróxidos insolúveis não aderem na interface sorvente/solução e também não são "adsorvidos" na matriz biológica. Isso demonstra que os metais são somente removidos quando presentes na forma iônica. No caso dos elementos em estudo, na forma Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>.

Ao contrário da pH que diminuiu com o aumento da concentração dos metais pesados de interesse, a condutividade elétrica (CE) também aumentou com o aumento da concentração iônica dos tratamentos, mostrando maior concentração de íons dissolvidos na solução final.

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção é o valor R<sub>L</sub> (Fator de Separação). Este poderá ser calculado utilizando-se os resultados obtidos da Capacidade Máxima de Adsorção (CMA) e a Energia de Adsorção (EA). O valor de R<sub>L</sub> é obtido através da equação 7.1. A Tabela 11 mostra os limites de valores para R<sub>L</sub> no processo de adsorção (Nghah et al., 2002; Babel; Kurniawan, 2004; Gupta; Ali, 2004; Pergher et al., 2005, todos citados por Moreira (2008).

$$R_L = \frac{1}{(1+b.Co)} \quad (\text{Equação 14})$$

O parâmetro R<sub>L</sub> pode ser usado para prever a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, de acordo com os critérios mostrados na Tabela 11. De acordo com Nghah et al., 2002, valores de R<sub>L</sub> entre 0 e 1 indicam uma adsorção favorável. Os valores de R<sub>L</sub> para todos os íons metálicos estudados encontram-se nesta faixa, indicando que a adsorção destes metais na biomassa seca de macrófita foi favorável.

**Tabela 10.** Potencial Hidrogeniônico (pH), Condutividade Elétrica (CE) e Fator de Separação (R<sub>L</sub>) do ensaio de batelada para os metais pesados de interesse.

Tratamento (mg kg <sup>-1</sup> )	pH	CE (mS.cm)	R <sub>L</sub>
Cd 1 <sup>-1</sup>	6,4	42,78	0,6861
Cd 5	6,4	47,10	0,2563
Cd 10 <sup>-1</sup>	6,4	60,81	0,1391
Cd 20 <sup>-1</sup>	6,1	78,58	0,0756
Cd 40	5,8	115,4	0,0387
Cd 60	5,7	158,4	0,0266
Cd 80	5,6	199,0	0,0200
Cd 100	5,5	233,9	0,0169
Ni 1	6,2	63,41	0,7164
Ni 5	5,9	81,44	0,3209
Ni 10	5,8	97,32	0,1903
Ni 20	5,3	135,1	0,1043
Ni 40	4,8	213,6	0,0565
Ni 60	4,8	289,0	0,0388
Ni 80	4,7	363,3	0,0297
Ni 100	4,9	427,0	0,0240
Zn 1	6,1	62,13	0,7582
Zn 5	6,0	79,02	0,3608
Zn 10	5,7	98,37	0,2109
Zn 20	5,2	126,0	0,1234
Zn 40	5,2	197,8	0,0665
Zn 60	5,1	262,2	0,0467
Zn 80	4,8	332,9	0,0352
Zn 100	5,0	390,0	0,0291
Mix 1	6,1	60,25	0,9734
Mix 5	6,1	71,40	0,8533
Mix 10	5,8	85,95	0,7208
Mix 20	5,5	113,7	0,5658
Mix 40	5,2	163,6	0,3934
Mix 60	4,9	229,4	0,2970
Mix 80	4,8	274,1	0,2432
Mix 100	4,6	324,4	0,2204

**Tabela 11.** Valores limites do Fator de Separação (R<sub>L</sub>) para o comportamento do processo de adsorção.

R <sub>L</sub>	Processo de adsorção
> 1	Não favorável
= 1	Linear
0 < R <sub>L</sub> < 1	Favorável
= 0	Irreversível

Como comentado anteriormente, o processo de biossorção pode ser simplesmente definido como a remoção de metais pesados, ou qualquer outro composto, da solução aquosa por um material biológico. Quando se utiliza o processo de biossorção, a compreensão dos fenômenos em termos biológicos é de que os organismos vivos são capazes de adsorver e/ou absorver solutos, sendo a adsorção um processo passivo, puramente físico-químico, e a absorção um processo ativo, onde mecanismos metabólicos das células estão envolvidos (Gadd, 1990; Raraz, 1995).

Com o intuito de comparação da capacidade de adsorção de alguns íons metálicos com alguns resíduos agrícolas, macrófitas aquáticas e carvão ativado em sistema de batelada, com os resultados obtidos por este trabalho, foi confeccionada a Tabela 12, onde se agrupa esses resultados com os de Moreira (2008) e Schneider (1995). Na Tabela 13, como os seres vivos são capazes de realizar a sorção de metais pesados, e destes se destacam os estudos com microorganismos (bactérias, actinomicetos, microalgas, leveduras e fungos) e vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas, etc.), além de partes ou tecidos específicos de certos vegetais (casca de cereais, bagaço de frutas, sementes, etc.). Foram compiladas as tabelas 3 a 7 da Schneider (1995), que estão resumidas na Tabela 13, que tem como objetivo assegurar parâmetros para comparação dos resultados obtidos por este presente trabalho.

**Tabela 12.** Comparação da capacidade de adsorção dos íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  com alguns resíduos agrícolas, carvão ativado e biomassa de macrófitas secas em sistema de batelada.

Adsorvente	$Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )					pH	T (°C)	$C_{Biom}$ (g.L <sup>-1</sup> )	Citação
	$Pb^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Zn^{2+}$				
Bagaço do pendúculo de caju (monoelementar)	16,05	33,11	11,59	7,70	26,95	5,0	28	50	Moreira (2008)
Bagaço do pendúculo de caju (multielementar)	13,47	13,64	2,86	3,95	4,73	5,0	28	50	Moreira (2008)
Polpa de beterraba	43,50	-	-	46,10	-	5,0	25	40	Pehlivan et al. (2008)
Casca de arroz tratada	54,00	10,80	5,40	14,40	7,47	6,0	32	3	Krishnani et al. (2008)
Pó da casca de coco verde tratado (monoelementar)	8,32	10,45	6,71	17,51	11,78	5,0	30	40	Sousa (2007)
Pó da casca de coco verde tratado (multielementar)	7,89	5,09	1,72	3,24	13,26	5,0	30	40	Sousa (2007)
Pó da casca de coco verde	-	-	-	285,70	-	7,0	27	5	Pino et al. (2006)
Madeira de papaya	-	19,90	-	17,35	14,44	5,0	30	5	Saeed et al. (2005)
Carvão derivado de cana-de-açúcar (monoelementar)	-	-	-	38,03	31,11	4,5	25	6	Mohan e Singh (2002)
Carvão derivado de cana-de-açúcar (multielementar)	-	-	-	29,77	19,02	4,5	25	6	Mohan e Singh (2002)
Biomassa de macrófita ( <i>Potamogeton lucens</i> )	141,00	40,80	22,90	61,40	32,40	5,5	25	2	Schneider (1995)
Biomassa de macrófita ( <i>Salvinia herzogii</i> )	-	19,70	14,40	-	18,10	5,5	25	2	Schneider (1995)
Biomassa de macrófita ( <i>Eichhornia crassipes</i> )	-	23,10	11,60	-	19,20	5,5	25	2	Schneider (1995)
Biomassa de macrófita ( <i>Salvinia herzogii</i> ) (monoelementar)	-	-	23,00	47,86	26,78	6,5	25	50	presente trabalho
Biomassa de macrófita ( <i>Salvinia herzogii</i> ) (multielementar)	33,99	-	-	-	-	6,5	25	50	presente trabalho

Fonte: Moreira (2008) e Schneider (1995).

**Tabela 13.** Resultados de biossorção dos íons  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  obtidos por bactérias, actinomicetos, microalgas, leveduras, fungos, subprodutos industriais e macrófitas aquáticas vivas.

Espécie	$Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )								Citação
	Pb	Cu	Ni	Cd	Zn	Co	Ag	U	
<b>Bactérias e Actinomicetos</b>									
<i>Bacillus subtilis</i>	74,00	9,00	-	-	-	-	45,00	-	Nakajima e Sakaguchi (1986)
	-	-	-	-	-	15,00	-	85,00	Brierley et al. (1987)
<i>Bacillus</i> sp.	-	50,00	-	-	33,00	-	-	-	Cotoras et al. (1993)
<i>Escherichia coli</i>	-	-	-	-	-	6,00	-	41,00	Nakajima e Sakaguchi (1986)
	60,00	-	-	-	-	-	54,00	-	Brierley et al. (1987)
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	-	-	-	-	-	9,00	-	66,00	Nakajima e Sakaguchi (1986)
	60,00	-	-	-	-	-	36,00	-	Brierley et al. (1987)
<i>Streptomyces</i> sp.	55,00	-	-	-	-	-	-	240,00	Golab et al. (1991)
<i>Streptomyces noursei</i>	36,50	9,00	0,80	3,40	1,60	-	-	-	Mattuschka e Straube (1993)
<b>Microalgas</b>									
<i>Chlorella homosphaera</i>	-	-	-	30,00	40,00	-	-	-	Costa e Leite (1990)
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	69,00	-	-	-	-	-	38,00	-	Brierley et al. (1987)
<i>Chlorella vulgaris</i>	165,00	-	-	-	-	-	55,00	-	Brierley et al. (1987)
<b>Leveduras e Fungos</b>									
<i>Candida utilis</i>	-	2,00	-	-	-	-	-	-	Khovrychev (1973)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	-	-	-	9,00	-	-	-	-	Norris e Kelly (1997)
<i>Aspergillus niger</i>	-	5,00	-	-	-	-	-	-	Townsley e Ross (1986)
	-	-	-	4,00	-	-	-	-	Kurek et al. (1982)
	-	-	-	-	-	-	-	13,00	Tsezos e Volesky (1981)
<i>Penicillium chrysogenum</i>	-	-	-	3,00	-	-	-	-	Kurek et al. (1982)
	-	-	-	-	-	-	-	70,00	Tsezos e Volesky (1981)
<i>Rhizopus arrhizus</i>	104,00	16,00	-	30,00	20,00	-	54,00	195	Tobin et al. (1984)
	-	-	-	-	-	-	-	140	Tsezos e Volesky (1981)
<b>Subprodutos Agroindustriais</b>									
Casca de amendoim <sup>*1</sup>	210,00	70,00	-	99,00	-	-	-	-	Randall et al. (1978)
Lignito sulfonatado	-	40,00	-	-	-	-	-	-	Ibarra e Moliner (1984)
Casca de amendoim <sup>*2</sup>	40,00	-	-	40,00	-	-	-	-	Okieimen et al. (1991)
Lignina de trigo	-	28,00	-	-	-	-	-	-	Ferrarezi et al. (1993)
Lignina de trigo <sup>*3</sup>	-	4,00	-	-	-	-	-	-	Ferrarezi et al.

Casca de árvores	-	30-50	-	-	43,00	-	-	-	(1993) Gaballah et al. (1993)
<b>Macrófitas Aquáticas Vivas</b>									
<b><i>Eichhornia crassipes</i></b>	Cr (VI) = 40,00 (raízes); 20,00 (Pecíolos) e 12,00 (Folhas)							Satyakala e Jamil (1992)	
	Cd = 19,00 (raízes); 1,30 (Pecíolos) e 0,20 (Folhas)							Rosas e Hardy (1987)	
	Pb = 25,70 (raízes) e 1,80 (Folhas)							Muramoto e Oki (1983)	
<b><i>Pistia stratiotes</i></b>	Cr (VI) = 30,00 (raízes) e 10,00 (Folhas)							Satyakala e Jamil (1992)	
<b><i>Ceratophyllum demersum</i></b>	Cu = 3,80 (toda a planta) e Pb = 22,60 (toda a planta)							Carvalho (1992)	

Fonte: Schneider (1995).

De uma maneira geral, quando comparada com outras biomassas estudadas nos ensaios de batelada, a biomassa seca de macrófita (*Salvinia herzogii*) ensaiada neste trabalho se destaca entre as melhores capacidades de biosorção entre as biomassas citadas, principalmente em relação ao  $\text{Ni}^{2+}$  que foi o cátion adsorvido que mais se destacou na biomassa desta macrófita.

### Ensaio de coluna de leito fixo

A Tabela 14 mostra as sorções dos metais pesados de interesse em soluções mono e multielementares. A partir dos valores apresentados, foram confeccionadas as curvas de passagem, representadas pela plotagem do tempo em horas pela concentração relativa dos metais encontrados nos efluentes (Figuras 27 até 42). Nessas figuras, são mostradas as curvas de ruptura para cada íon metálico (tanto em solução monoelementar, como em solução multielementar) em concentração média inicial de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  e em pH médio inicial de 6,5. Os valores exatos de concentração para cada elemento e em cada sistema encontram-se na referida tabela. A área sob cada curva de passagem representa a capacidade de remoção da coluna. Dessa forma, foi calculada a integral de cada curva, visando encontrar o valor de Q (Capacidade de Retenção da Coluna) que é apresentada na Tabela 15.

As massas utilizadas nas colunas foram 40,99; 47,63; 49,39; 48,31 e 52,19 gramas respectivamente para os íons  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$  e MIX. As vazões médias das saídas dos efluentes nas colunas proporcionadas pela bomba peristáltica utilizada nos ensaios foram de  $12 \text{ mL.min}^{-1}$  ( $\pm 0,2$ ). As concentrações dos metais nas bobonas utilizadas como reservatórios foram de 106; 103; 98; 107 e 106  $\text{mg.L}^{-1}$ , respectivamente para os íons  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$  e MIX.

Inicialmente, uma determinação prévia de algumas propriedades físicas do leito do material na coluna foi realizada para posterior tratamento dos resultados experimentais (Tabela16).

**Tabela 14.** Parâmetros físicos do adsorvente e do sistema de coluna de leito fixo.

Propriedade	Massa Adsorvente
Diâmetro da Coluna (d <sub>L</sub> ) (cm)	4,00
Comprimento do Leito (cm)	27,00
Área Total da Coluna (cm <sup>2</sup> )	351,85
Volume da Coluna Vazia (V <sub>L</sub> ) (cm <sup>3</sup> )	339,29
Massa de Adsorvente na Coluna (g)	Variável, dependente de cada ensaio
Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1,10
Densidade de Empacotamento ( $\Delta E$ ) (g/cm <sup>3</sup> )	Variável, dependente de cada ensaio
Volume de Partículas (V <sub>ap</sub> ) (cm <sup>3</sup> )	Variável, dependente de cada ensaio
Porosidade do Leito ( $\Delta$ )	Variável, dependente de cada ensaio

As Figuras 28 a 43 mostram as curvas de passagem e curvas de ruptura obtidas para a remoção dos íons metálicos, tanto nas soluções monoelementares como nas soluções multielementares com concentrações aproximadas de 100 mg.l<sup>-1</sup> em pH 6,5. O desempenho da coluna está bastante relacionado com o comprimento e a forma da Zona de Transferência de Massa (ZTM) que se desenvolve na coluna durante a adsorção. A ZTM se move de maneira homogênea e velocidade constante quando a taxa de alimentação da carga do sistema é constante. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próxima da idealidade (função degrau) o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de remoção, que se traduz num maior tempo de serviço da coluna durante o estágio de alimentação. E mais completa é a dessorção dos metais durante o estágio de regeneração. Se a ZTM é estreita, a curva será mais inclinada, enquanto que se a ZTM for mais ampla, a curva de ruptura será mais alongada. Essas características de função degrau (idealidade das curvas nas colunas) foram observadas para os íons Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> nos sistemas monoelementares, enquanto que o Pb monoelementar teve um comportamento de curva de ZTM mais ampla (menos inclinada). Já para os metais pesados nos sistemas multielementar, analisados isoladamente, o Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> tiveram o mesmo comportamento degrau observado quando os mesmos se apresentavam nos sistemas isolados monoelementares. Já para a análise do mix total (todos os elementos analisados conjuntamente em competição iônica pelos sítios de troca do biosorvente), a curva de ruptura apresenta um comportamento de ZTM mais alongada e, conseqüentemente, menos eficiente do que as curvas monoelementares.

As avaliações das curvas de ruptura mostraram que a coluna satura (quando utilizadas soluções monoelementares) com um volume de aproximadamente 27,36 L de solução para o íon metálico Ni<sup>2+</sup>, 32,12 L para o íon Cd<sup>2+</sup>, 48,96 L para o íon Pb<sup>2+</sup>, 31,68 L para o íon Zn<sup>2+</sup>, e quando utilizadas soluções multielementares, a mesma satura com: 37,44 L de solução para os íons metálicos Ni<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>, e 37,44 L para o íon Zn<sup>2+</sup>. Quando se consideram todos os íons de interesse desta pesquisa em conjunto, a coluna satura com um volume aproximado de 36 litros (Tabela 17).

Os valores obtidos das curvas de ruptura dos íons metálicos de interesse ambiental aqui estudados foram usados para calcular os parâmetros t<sub>x</sub>, t<sub>0</sub>, t<sub>f</sub>, f e o percentual de saturação da coluna.

Para os íons em soluções monoelementares, os resultados obtidos revelaram que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária (t<sub>x</sub>) foi máximo para o íon Pb<sup>2+</sup> (68 horas), o mesmo íon encontrado por Moreira (2008) trabalhando com bagaço do pedúnculo de caju, e Sousa (2007) trabalhando com pó da casca de coco verde tratado. O tempo t<sub>x</sub> mínimo foi encontrado para o íon Ni<sup>2+</sup> (valores de t<sub>x</sub> mínimos para o Ni<sup>2+</sup> também foram encontrados

por Moreira (2008) e Sousa (2007). Os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  situam-se entre esses valores. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna ( $t_0$ ) encontrou-se entre 23,76 – 39,57 horas. A capacidade fracional da coluna (f) na zona de adsorção no momento do ponto de ruptura (breakpoint) foi 0,539; 0,562; 0,518 e 0,557 para os íons  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente.

Para os íons em soluções multielementares, os resultados obtidos revelaram que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária ( $t_x$ ) foi de 52 horas. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna ( $t_0$ ) encontrou-se entre 37,01 (mix total) – 39,57 horas. A capacidade fracional da coluna (f) na zona de adsorção no momento do ponto de ruptura (breakpoint) foi 0,509; 0,562; 0,551 e 0,583 respectivamente para os íons  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Cd}^{2+}$ ; e  $\text{Zn}^{2+}$ .

A capacidade de adsorção da coluna foi determinada pela Equação quando  $C/C_0 = 0,5$ . Os valores obtidos das capacidades de adsorção (Q) do sistema de batelada e coluna, tanto em solução monoelementar como em solução multielementar, são mostrados na Tabela 18.

As capacidades de adsorção dos íons estudados seguiram a seguinte ordem, quando em soluções monoelementares:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ , o mesmo observado por Moreira (2008) e Sousa (2007). Quando as soluções utilizadas nos ensaios foram multielementares, a ordem se inverte:  $\text{Zn}^{2+} = \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ . Sousa (2007) encontrou a mesma sequência tanto para o sistema multielementar como para o sistema monoelementar:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ . Já Moreira (2008) também encontrou uma inversão iônica do Cadmio em relação aos outros íons, como encontrado também neste trabalho:  $\text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ .

Kleinübing (2006), estudando a remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo, nas condições de pH 5,0 e vazão da coluna de 20  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , encontrou no estudo dos parâmetros de transferência de massa, bem como nas observações das curvas de ruptura, que a vazão de operação mais adequada, isto é, aquela que minimiza as resistências difusionais no leito (nas condições experimentais estudadas), é de 20  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . As curvas de ruptura comprovaram que, com o aumento da vazão, o ponto de ruptura, o ponto de saturação, a capacidade útil e a capacidade estequiométrica total tendem a ser menores. Porém, para o chumbo, verificou-se que nas faixas estudadas a adsorção depende apenas da concentração inicial do Pb; e que a máxima adsorção ocorre em maiores concentrações em qualquer faixa de vazão. Já para o cobre, verificou-se que tanto a vazão como a concentração são parâmetros significativos, e maiores quantidades de Cu foram removidas em menores vazões e maiores concentrações, nas condições estudadas. Foi observado nos estudos de Kleinübing (2006) que a capacidade de adsorção do Cd pela zeólita clinoptilonita em coluna de leito fixo em vazões de 10, 15, 20, 25, 30 e 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e concentrações ( $C_0$ ) de 200, 400, 500 e 600  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  de zeólita variou entre 17,55 e 50,13  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  de zeólita, e que, de acordo com os diagramas de Pareto desenvolvidos na pesquisa para estimar os efeitos, foi observado que tanto a vazão como a concentração foram parâmetros significativos, assim como os maiores valores de remoção foram obtidos em menores vazões (efeito negativo, -3,42705) e maiores concentrações, sendo maior a influência da concentração (efeito positivo, +10,63107). Esses valores encontrados por Kleinübing (2006), por se tratar de um material sorvente considerado de alta capacidade de adsorção, estão próximos aos encontrados neste trabalho, o que indica que para o elemento Cd a biomassa de macrófila estudada é também considerada de alta capacidade de adsorção.

Silva (2008) e Crescêncio Júnior (2008) estudaram o uso de diferentes turfas para serem utilizadas em sistemas de barreiras reativas, em ensaio de coluna de leito fixo, visando a remediação de águas subterrâneas contaminadas com Cu e Cd. Crescêncio Júnior (2008) achou valores de Capacidade de Adsorção Máxima (Q  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) de 14,53 e 8,2  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para o

Cd e 9,3 e 9,4 mg.g<sup>-1</sup> para o Cu, respectivamente, para uma turfa oriunda de Mogi Guaçú, SP e outra oriunda de Resende, RJ; enquanto que Silva (2008) encontrou valores extremamente baixos de CMA para as turfas oriundas de Resende, RJ e outra oriunda do Canadá. Os valores encontrados foram: 0,312 e 0,114 mg.g<sup>-1</sup> para o Cd e 0,260 e 0,120 mg.g<sup>-1</sup> para o Cu. Ambos os autores trabalharam com uma concentração inicial do efluente da coluna (C<sub>0</sub>) de 100 mg.L<sup>-1</sup>. De um modo geral, as turfas estudadas por ambos os autores não apresentaram valores tão significantes em relação a outros materiais como a bentonita, que, segundo Alamino (2004), apresentaram valores de CMA na ordem de 70 mg.g<sup>-1</sup> para o Cd, enquanto que a conclusão final de Kleinübing (2006), em estudos com zeólitas, encontrou valores de CMA na ordem de 84 mg.g<sup>-1</sup> para o Cd e 70,44 mg.g<sup>-1</sup> para o Cu.

O Níquel foi o elemento que apresentou o menor índice de remoção. Essa mais baixa remoção pode ser devido ao fato de que este elemento possui um menor coeficiente de seletividade deste em relação a metais alcalinos e alcalinos-terrosos ou também a um menor recobrimento superficial do biossorvente quando saturados com metais pesados. Na verdade, o percentual de recobrimento superficial dos biossorventes dos macrófitos aquáticos estudados por Schneider (1995), em todas as espécies (*Potamogeton lucens*, *Salvinia herzogii* e *Eichhornia crasipes*), apresentaram menores teores para o Ni e os maiores para o Pb.

De acordo com a Tabela 18, verificou-se que a capacidade de adsorção do sistema de coluna de leito fixo apresentou melhor desempenho que a capacidade de adsorção do sistema de batelada. Gupta et al. (2000) relataram que uma maior capacidade de adsorção nas operações de colunas é estabelecida por um aumento contínuo do gradiente de concentração na interface da zona de adsorção que passa através da coluna, enquanto que o gradiente de concentração nos experimentos de batelada diminui com o tempo.

**Tabela 15.** Potencial Hidrogeniônico (pH), Condutividade Elétrica (CE) e Concentração Iônica nos sistemas mono e multielementar do ensaio de Coluna de Leito Fixo para os metais pesados de interesse.

TEMPO	MONOELEMENTAR												MULTIELEMENTAR						
	Ni			Cd			Pb			Zn			Ni	Cd	Pb	Zn	MIX Total		
Co	106,00	pH	CE	103,00	pH	CE	98,00	pH	CE	107,00	pH	CE	26,30	26,10	27,40	26,20	pH	CE	106
1 H2O	<L.D.	6,26	592,00	<L.D.	6,53	573,80	<L.D.	6,47	605,90	0,09	6,50	583,60	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,10	6,40	581,20	0,1
2 H2O	<L.D.	6,29	175,50	<L.D.	6,23	182,50	<L.D.	6,80	224,90	0,10	6,60	195,30	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,44	168,70	0,02
3 H2O	<L.D.	6,80	72,40	<L.D.	6,42	62,30	<L.D.	6,63	65,00	0,08	6,40	69,20	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,46	71,60	0,02
0,5 h	<L.D.	6,50	237,90	<L.D.	6,67	186,90	<L.D.	6,70	160,50	0,04	6,70	0,84	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,03	6,45	340,30	0,03
1,0 h	<L.D.	6,78	372,50	<L.D.	6,64	229,30	<L.D.	6,57	175,50	0,01	6,50	0,34	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,07	6,46	352,00	0,07
1,5 h	<L.D.	6,74	380,80	<L.D.	6,83	230,30	<L.D.	6,59	171,20	0,02	6,30	0,35	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,04	6,55	356,70	0,04
2,0 h	<L.D.	6,88	381,50	<L.D.	6,58	224,00	<L.D.	6,49	174,50	0,01	6,40	0,34	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,49	340,40	0,02
2,5 h	<L.D.	6,60	392,50	<L.D.	6,56	224,50	<L.D.	6,62	171,60	0,01	6,40	0,36	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,24	340,50	0,02
3,0 h	<L.D.	6,57	399,10	<L.D.	6,86	224,60	<L.D.	6,75	170,30	0,01	6,30	0,36	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,01	6,21	340,80	0,01
4,0 h	<L.D.	6,30	315,10	<L.D.	6,69	228,90	<L.D.	6,90	170,20	0,01	6,40	0,31	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,01	6,41	338,80	0,01
5,0 h	<L.D.	6,04	303,50	<L.D.	6,51	228,90	<L.D.	6,39	171,20	0,02	5,90	0,29	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,22	330,60	0,02
6,0 h	<L.D.	6,36	301,40	<L.D.	6,32	231,20	<L.D.	6,53	169,50	0,02	5,70	0,29	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,19	326,20	0,02
7,0 h	<L.D.	6,17	308,40	<L.D.	5,83	213,80	<L.D.	6,60	166,50	0,02	5,60	0,28	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,11	309,40	0,02
8,0 h	0,24	6,12	312,20	<L.D.	5,67	203,40	<L.D.	6,49	170,00	0,03	5,70	0,28	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,16	297,50	0,02
9,0 h	3,32	5,89	313,70	<L.D.	5,55	202,20	<L.D.	6,11	172,40	0,04	5,40	0,28	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,32	280,30	0,02
10 h	13,90	5,54	322,40	<L.D.	5,74	204,20	<L.D.	6,13	167,60	0,24	5,60	0,29	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,12	282,00	0,02
11 h	31,40	5,43	328,40	<L.D.	5,43	203,70	<L.D.	6,07	161,50	2,35	5,50	0,30	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,28	274,70	0,02
12 h	48,90	5,24	313,70	<L.D.	5,95	207,50	<L.D.	5,85	155,30	8,50	5,50	0,29	0,20	<L.D.	<L.D.	0,02	6,20	279,70	0,22
14 h	70,70	5,19	306,70	<L.D.	5,76	206,20	<L.D.	5,46	141,40	23,10	5,40	0,28	5,38	0,53	<L.D.	4,58	6,18	273,30	10,49
16 h	79,10	5,22	309,70	<L.D.	5,82	206,80	<L.D.	5,30	142,60	35,00	5,30	0,28	11,50	2,87	<L.D.	10,90	5,78	270,30	25,27
18 h	83,70	5,25	305,30	<L.D.	5,51	209,60	<L.D.	5,35	142,80	47,40	5,00	0,28	15,10	6,12	<L.D.	15,10	5,40	274,90	36,32
20 h	86,00	5,30	306,60	0,17	5,58	215,50	<L.D.	5,33	141,40	64,90	5,00	0,28	17,80	9,23	<L.D.	18,10	5,33	275,90	45,13
22 h	86,90	5,04	315,10	3,06	5,73	213,10	<L.D.	5,38	140,50	79,30	4,80	0,28	19,90	11,70	<L.D.	20,40	5,31	275,50	52
24 h	86,70	5,04	323,00	12,10	5,49	214,00	<L.D.	5,32	141,90	84,60	4,80	0,29	21,30	14,20	<L.D.	22,50	5,25	270,60	58
26 h	87,00	5,08	324,90	25,70	5,23	212,90	<L.D.	5,30	148,60	87,20	4,80	0,30	22,30	16,10	<L.D.	23,50	5,08	275,50	61,9
28 h	87,20	5,02	320,10	45,10	4,96	215,00	<L.D.	5,32	144,00	88,50	5,00	0,29	23,20	17,70	<L.D.	24,60	5,05	275,00	65,5
30 h	87,50	5,01	309,60	63,30	5,04	216,60	<L.D.	5,28	146,70	89,20	5,00	0,29	25,20	19,50	<L.D.	26,30	4,96	275,10	71
32 h	87,70	5,11	315,30	77,40	5,04	216,30	1,12	5,27	144,00	89,60	4,70	0,29	27,70	21,10	<L.D.	28,70	4,87	278,00	77,5
34 h	87,50	5,07	311,50	85,10	5,05	211,30	7,69	4,82	152,00	90,20	4,70	0,29	29,00	23,00	<L.D.	30,70	4,84	273,30	82,7
36 h	87,60	5,09	316,30	89,70	4,85	211,60	20,20	4,51	156,80	90,40	4,80	0,29	29,40	24,80	<L.D.	31,60	4,79	267,80	85,8
38 h	87,90	5,10	318,40	93,20	4,83	213,30	31,00	4,30	163,00	90,10	4,80	0,29	29,70	26,80	<L.D.	32,00	4,76	271,80	88,5
40 h	87,90	4,99	323,20	92,70	4,82	210,60	39,70	4,29	167,60	90,70	4,90	0,30	30,20	28,70	<L.D.	32,40	4,61	273,40	91,3
42 h	87,91	5,01	328,50	93,00	4,88	210,20	47,20	4,18	170,40	90,50	4,80	0,31	30,30	30,10	<L.D.	32,40	4,62	270,50	92,8
44 h	87,90	5,03	321,60	92,80	4,86	188,40	53,80	4,09	173,70	90,70	4,80	0,30	30,50	31,10	<L.D.	32,40	4,62	274,20	94
46 h	-	-	-	92,30	4,91	186,00	59,70	4,05	173,00	90,70	4,80	0,30	30,40	31,70	<L.D.	32,30	4,75	270,40	94,4
48 h	-	-	-	92,30	4,87	189,60	65,10	4,03	174,90	90,70	4,70	0,30	30,50	32,60	<L.D.	32,40	4,67	265,30	95,5
50 h	-	-	-	92,30	4,86	187,20	71,60	4,04	173,70	-	-	-	30,30	32,70	<L.D.	32,20	4,57	266,90	95,2
52 h	-	-	-	-	-	-	71,80	4,01	174,90	-	-	-	29,70	31,70	<L.D.	30,30	4,64	265,90	91,7
54 h	-	-	-	-	-	-	79,40	4,02	182,70	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-
56 h	-	-	-	-	-	-	87,30	4,01	191,40	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-
58 h	-	-	-	-	-	-	97,80	3,98	193,20	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-
60 h	-	-	-	-	-	-	105,00	3,88	195,10	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-
62 h	-	-	-	-	-	-	108,00	3,98	194,80	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-
64 h	-	-	-	-	-	-	109,00	3,95	195,30	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-
66 h	-	-	-	-	-	-	109,00	3,98	193,70	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-
68 h	-	-	-	-	-	-	110,00	3,92	194,80	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-
70 h	-	-	-	-	-	-	110,00	3,87	195,40	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-
72 h	-	-	-	-	-	-	110,00	3,96	195,80	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-

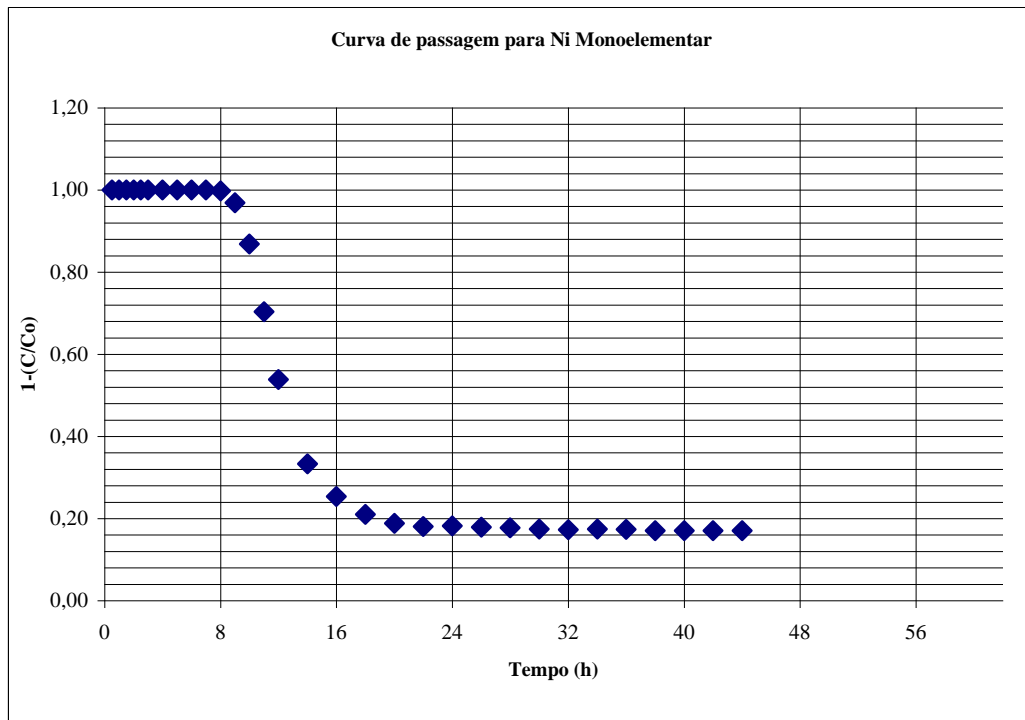


Figura 28. Curva de passagem resultante da percolação de Ni monoelementar na coluna composta de biomassa de macrófila seca.

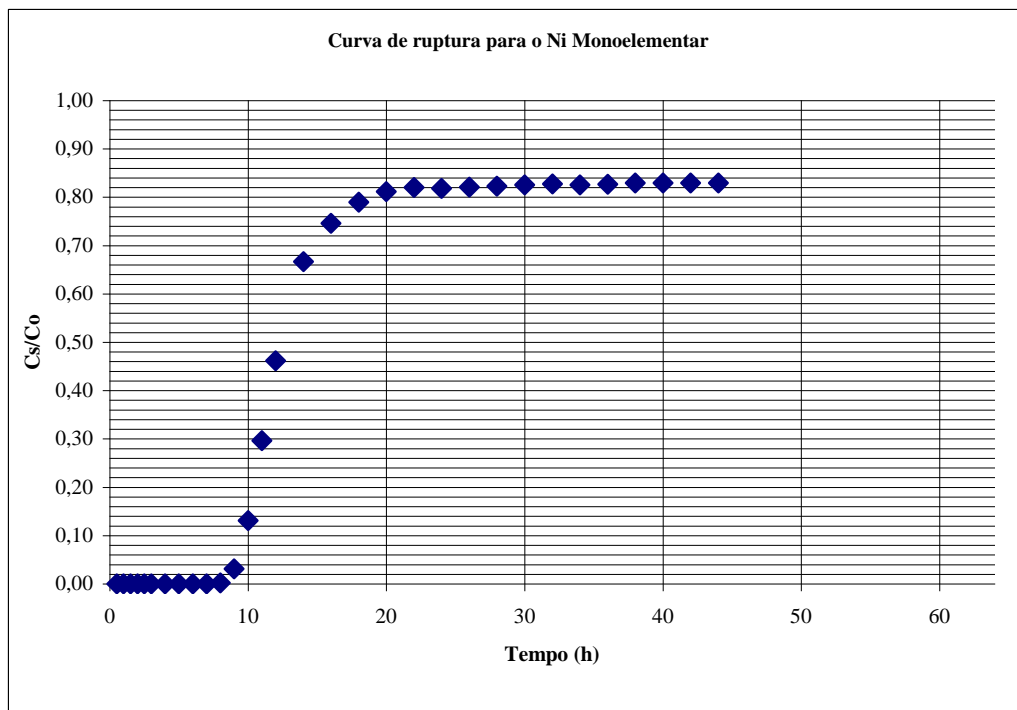


Figura 29. Curva de ruptura para o Ni monoelementar na coluna composta de biomassa de macrófila seca.

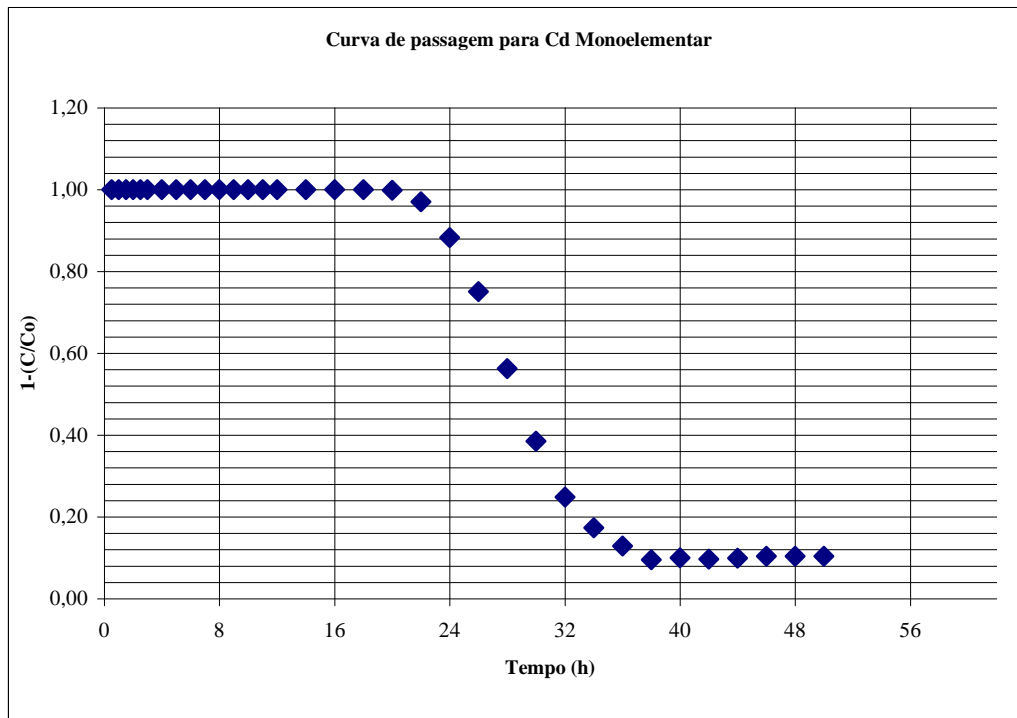


Figura 30. Curva de passagem resultante da percolação de Cd monoelementar na coluna composta de biomassa de macrófila seca.

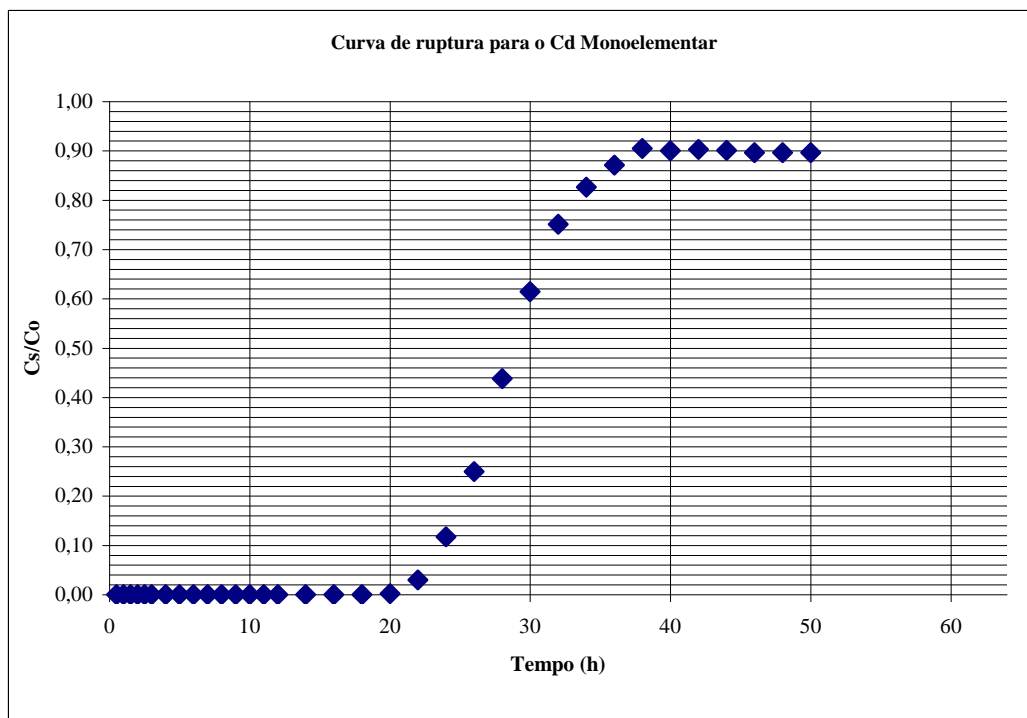


Figura 31. Curva de ruptura para o Ni monoelementar na coluna composta de biomassa de macrófila seca.

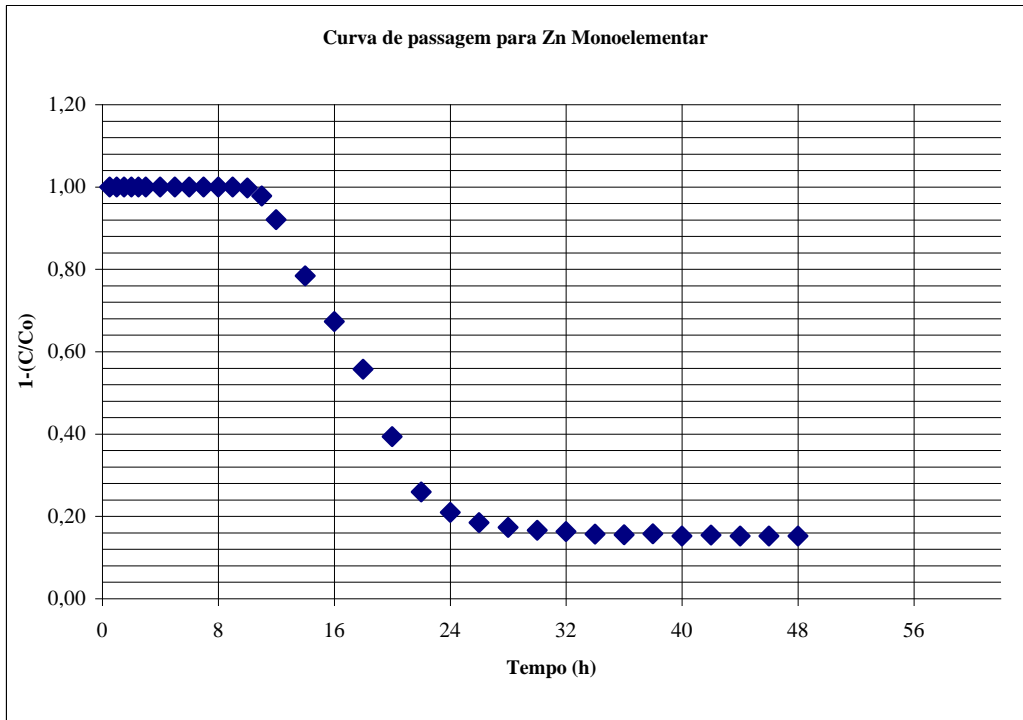


Figura 32. Curva de passagem resultante da percolação de Zn monoelementar na coluna composta de biomassa de macrófila seca.

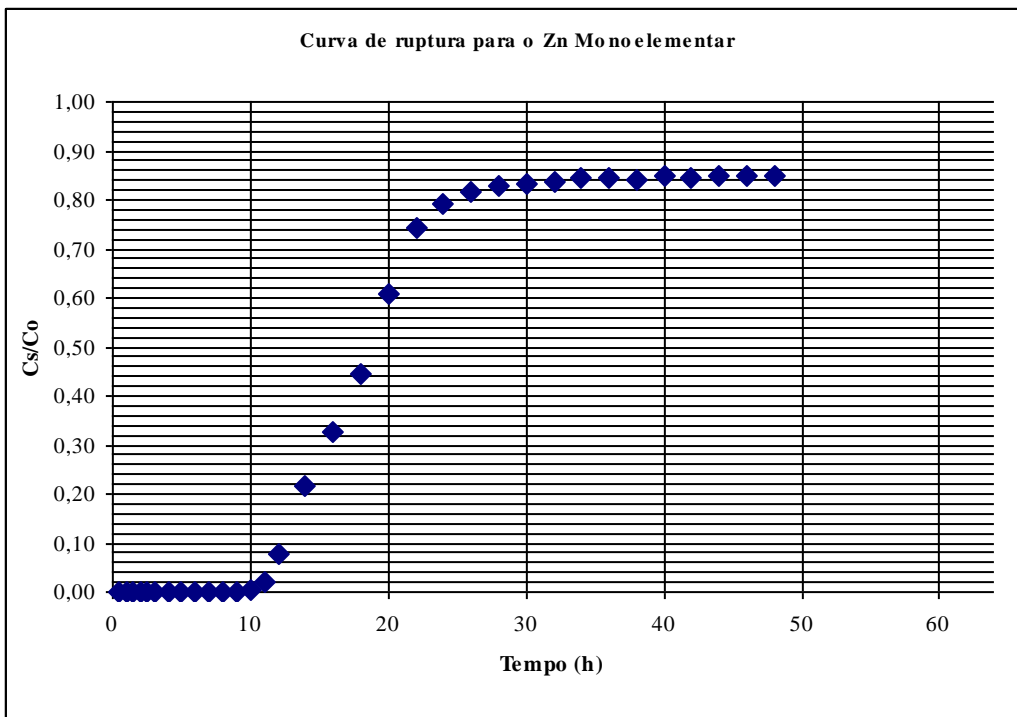


Figura 33. Curva de ruptura para o Zn monoelementar na coluna composta de biomassa de macrófila seca.

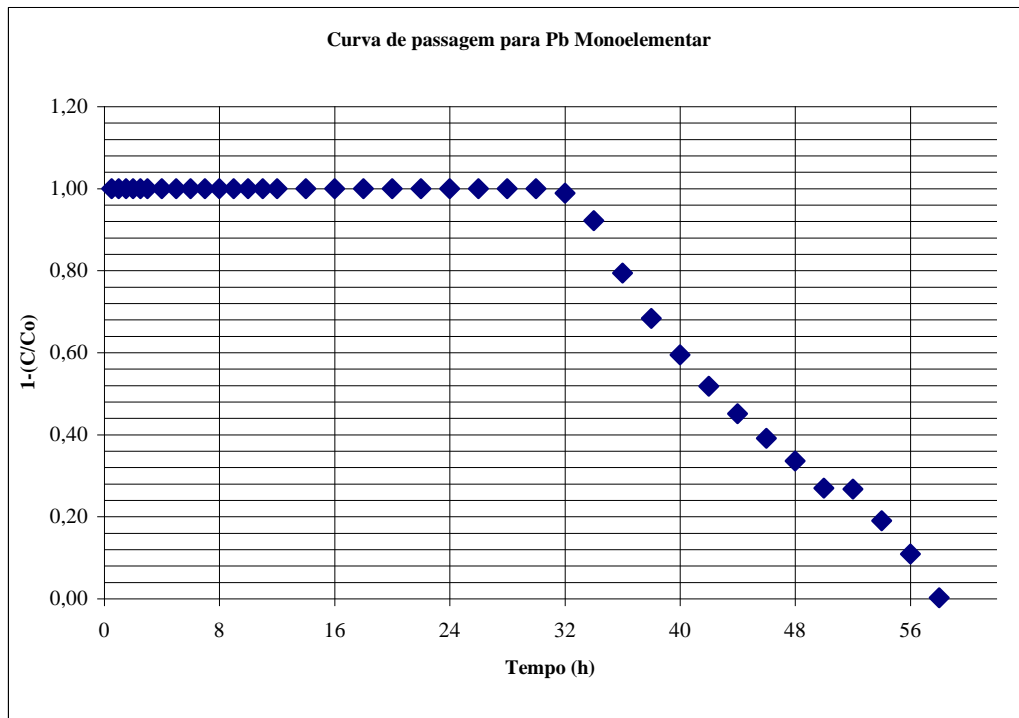


Figura 34. Curva de passagem resultante da percolação de Pb monoelementar na coluna composta de biomassa de macrófila seca.

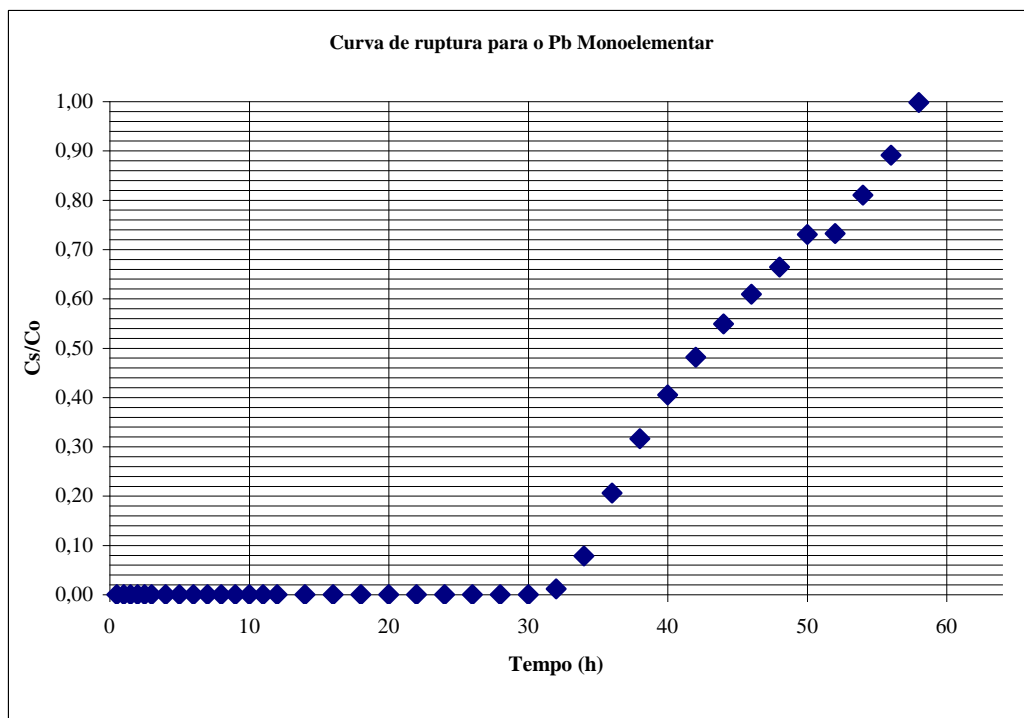


Figura 35. Curva de ruptura para o Pb monoelementar na coluna composta de biomassa de macrófila seca.

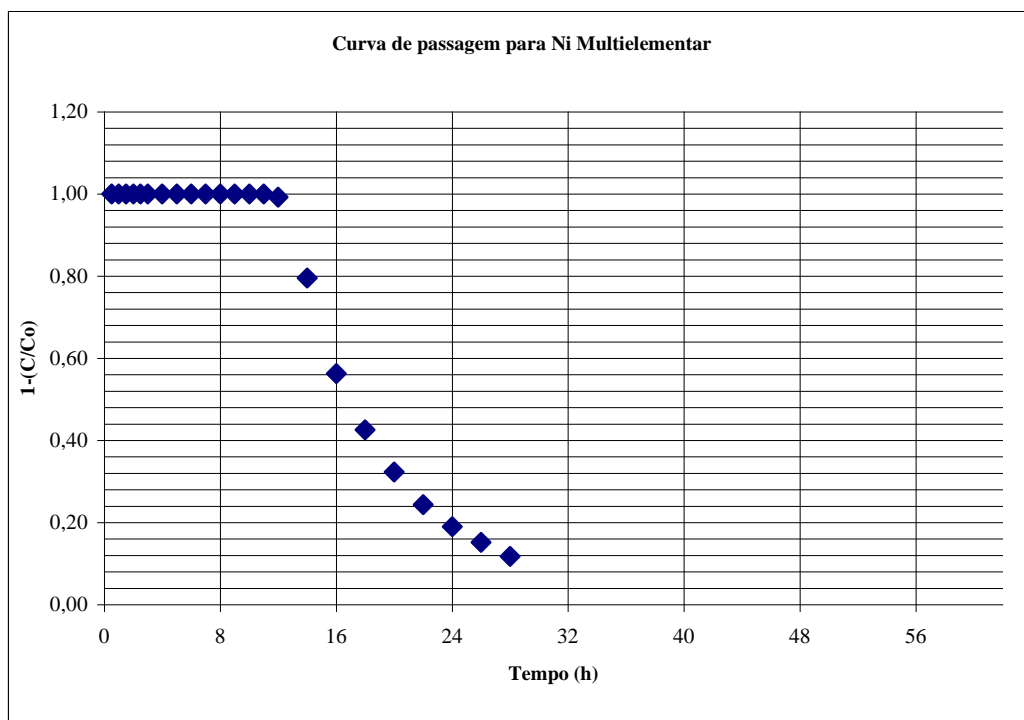
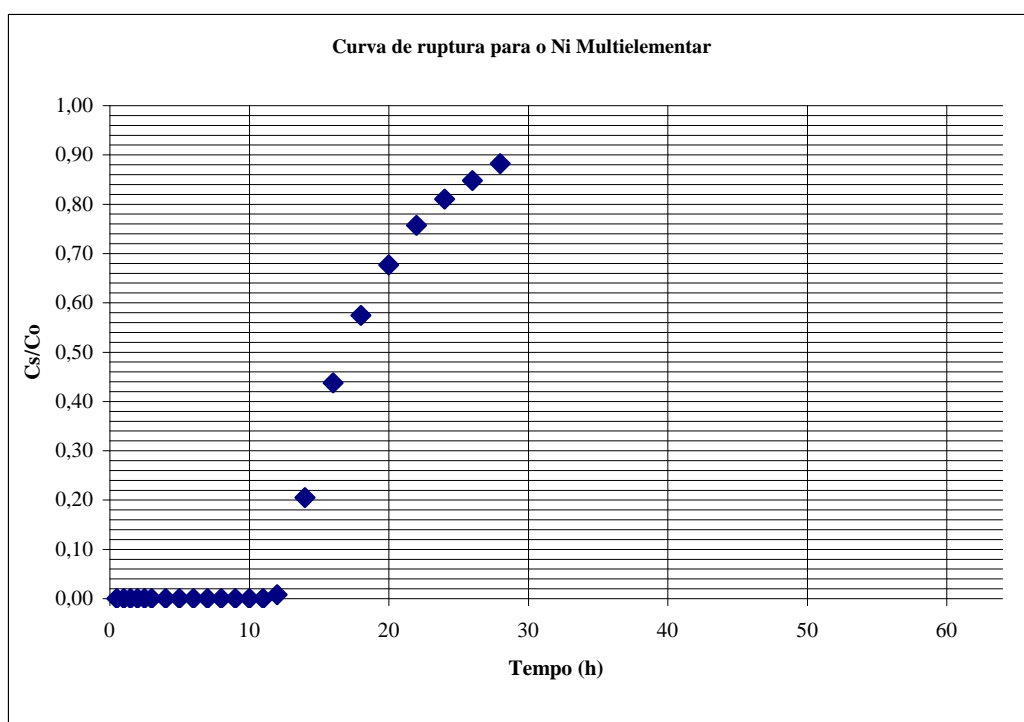


Figura 36. Curva de passagem resultante da percolação de Ni multielementar na coluna composta de biomassa de macrófila seca.



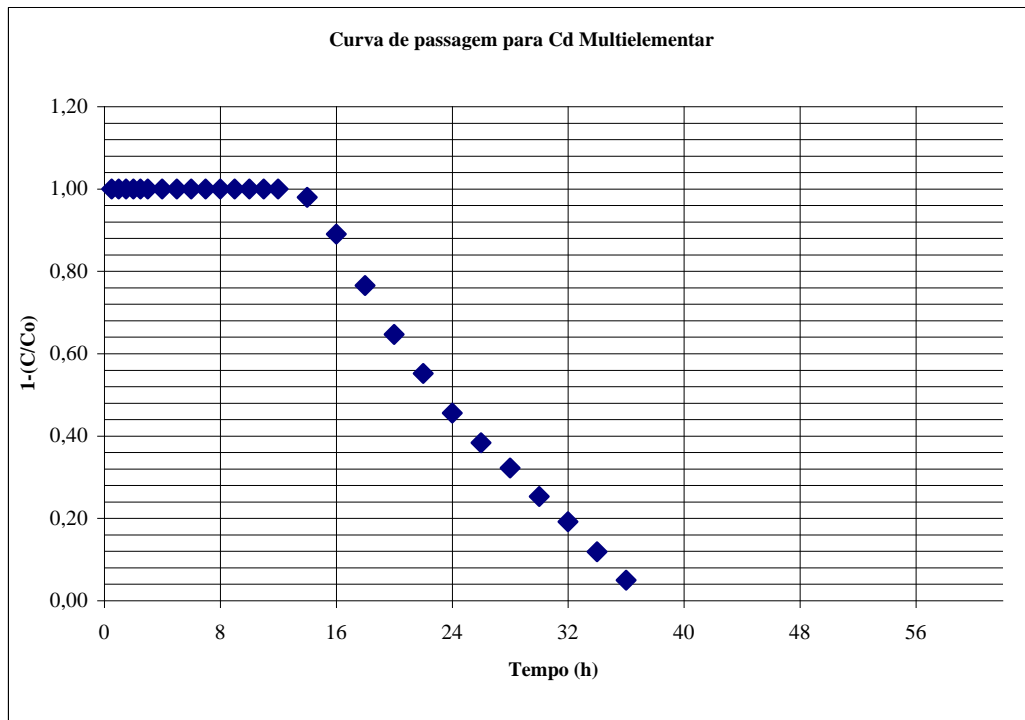


Figura 38. Curva de passagem resultante da percolação de Cd multielementar na coluna composta de biomassa de macrófila seca.

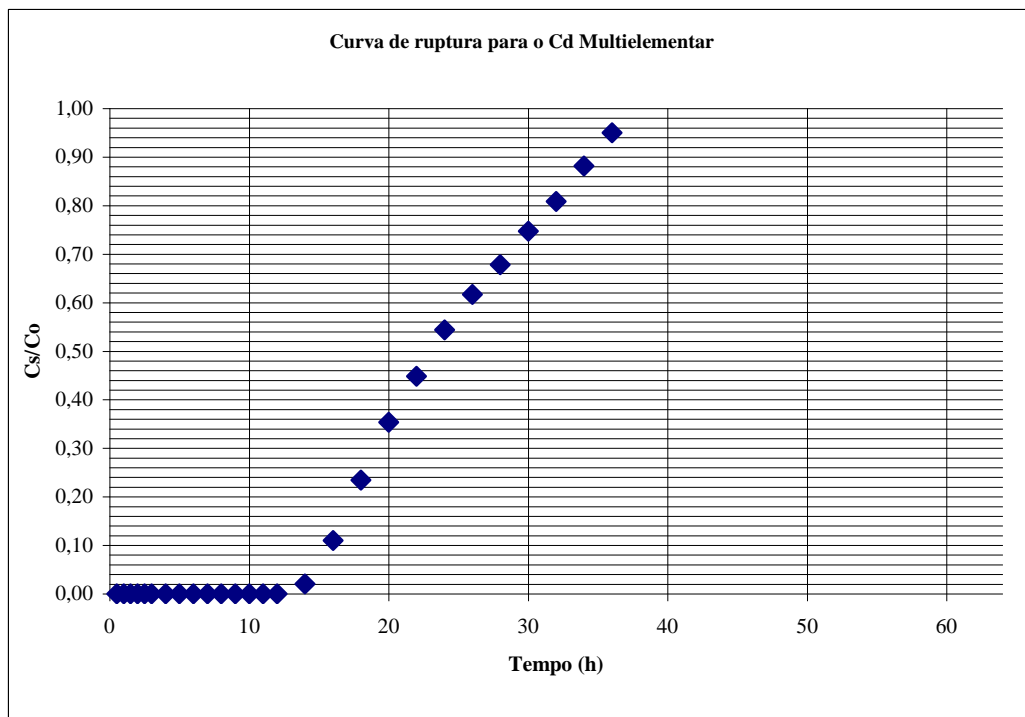


Figura 39. Curva de ruptura para o Cd multielementar na coluna composta de biomassa de macrófila seca.

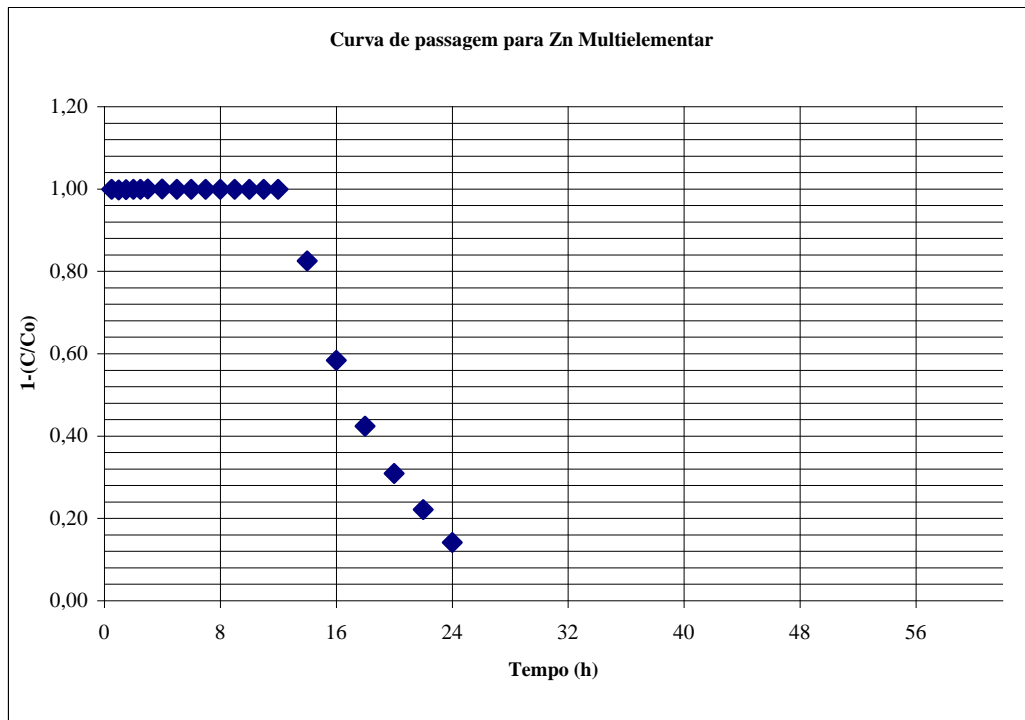
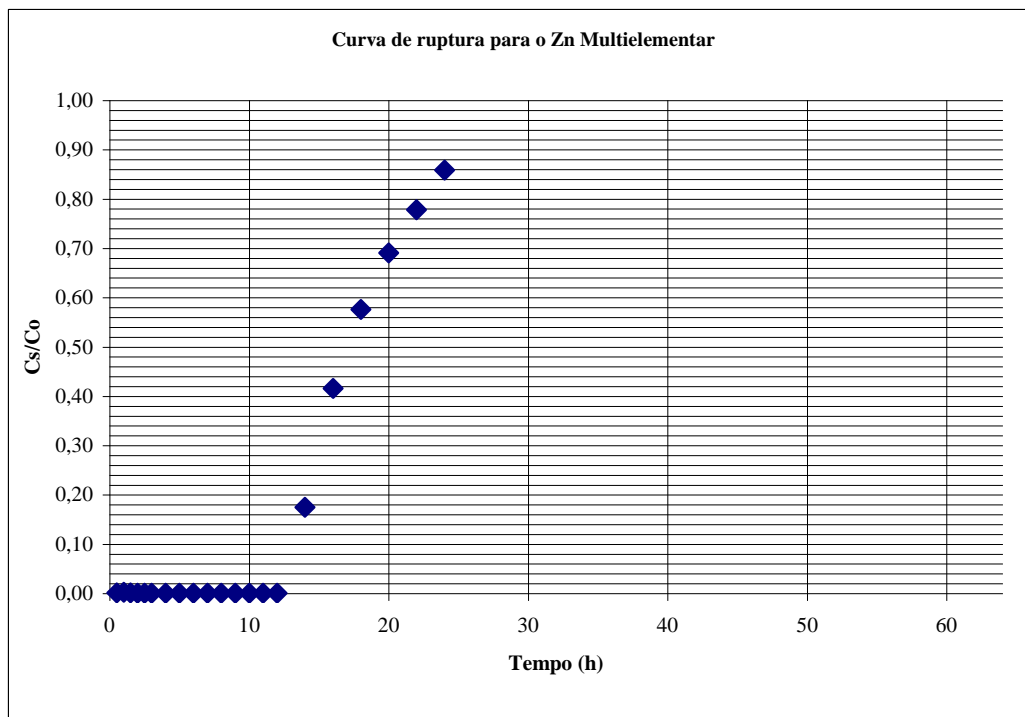


Figura 40. Curva de passagem resultante da percolação de Zn multielementar na coluna composta de biomassa de macrófila seca.



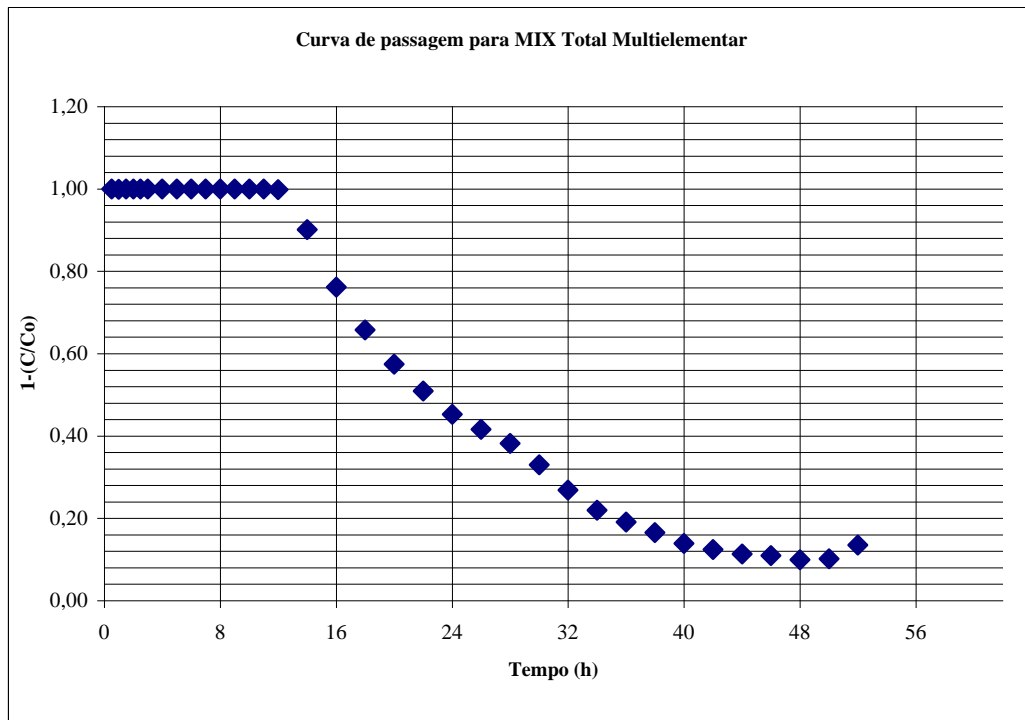


Figura 42. Curva de passagem resultante da percolação de Ni, Cd, Pb e Zn (em conjunto) multielementar na coluna composta de biomassa de macrófila seca.

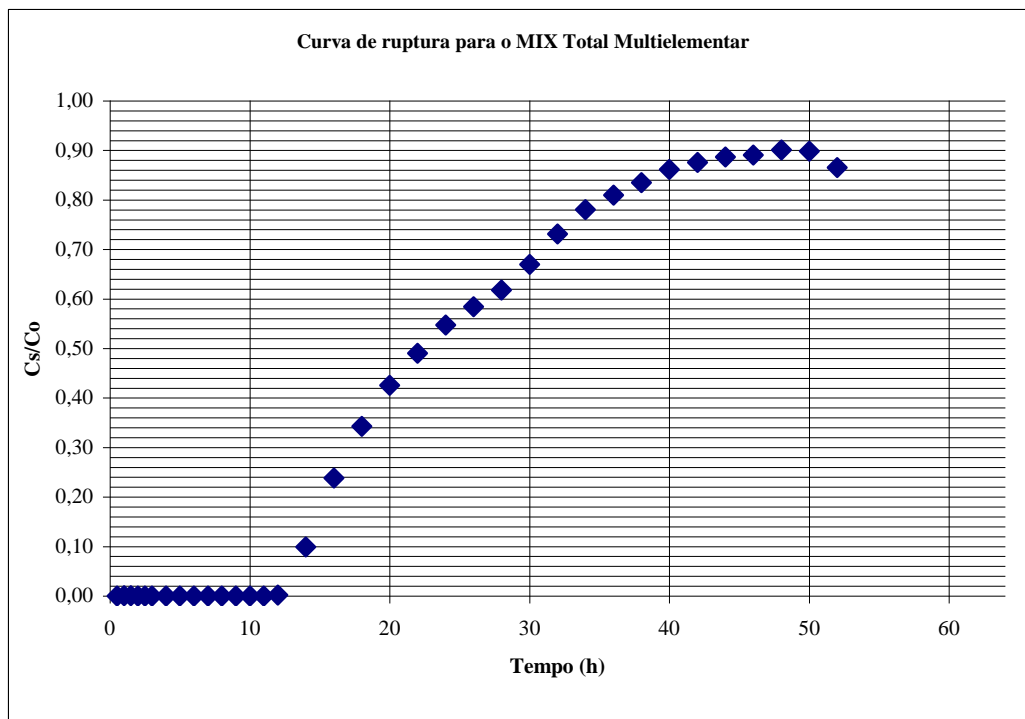


Figura 43. Curva de ruptura para o Ni, Cd, Pb e Zn (em conjunto) multielementar na coluna composta de biomassa de macrófila seca.

**Tabela 16.** Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: Soluções monoelementares e multielementares de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em concentrações médias de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  e pH inicial médio de 6,5, altura do leito de 27 cm e temperatura ambiente de  $25^\circ (\pm 2^\circ\text{C})$ :

	Íon metálico	Co ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Cb ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Cx ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Vb (L)	Vx (L)	Vx - Vb (L)	Fm ( $\text{mL.min}^{-1}$ )
Monoelementar	$\text{Ni}^{2+}$	106,00	5,30	87,90	6,61	27,36	20,75	12,00
	$\text{Cd}^{2+}$	103,00	5,15	92,30	16,01	33,12	17,11	12,00
	$\text{Pb}^{2+}$	98,00	4,90	110,00	23,87	48,96	25,09	12,00
	$\text{Zn}^{2+}$	107,00	5,35	90,70	8,27	31,68	23,41	12,00
Multielementar	MIX	106,00	5,30	95,20	9,35	36,00	26,65	12,00
	$\text{Ni}^{2+}$	26,30	1,32	31,10	8,95	37,44	28,49	12,00
	$\text{Cd}^{2+}$	26,10	1,31	31,7	10,56	37,44	26,89	12,00
	$\text{Pb}^{2+}$	27,40	1,37	< L. D.	< L. D.	< L. D.	< L. D.	12,00
	$\text{Zn}^{2+}$	26,20	1,31	32,40	9,05	37,44	28,39	12,00

**Tabela 17.** Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: Soluções monoelementares e multielementares de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em concentrações médias de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  e pH inicial médio de 6,5, altura do leito de 27 cm e temperatura ambiente de  $25^\circ (\pm 2^\circ\text{C})$ :

	Íon metálico	$t_x$ (hs)	$t_\delta$ (hs)	$t_f$ (hs)	f	$\delta$ (cm)	% Saturação	Q ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
Monoelementar	$\text{Ni}^{2+}$	38,00	28,82	13,28	0,539	31,48	57,40	36,48
	$\text{Cd}^{2+}$	46,00	23,76	10,41	0,562	18,03	74,10	38,64
	$\text{Pb}^{2+}$	68,00	34,85	16,80	0,518	18,38	82,10	44,88
	$\text{Zn}^{2+}$	44,00	32,51	14,40	0,557	29,66	117,80	36,96
Multielementar	MIX	50,00	37,01	18,17	0,509	31,40	136,80	36,00
	$\text{Ni}^{2+}$	52,00	39,57	17,33	0,562	30,82	120,80	9,36
	$\text{Cd}^{2+}$	52,00	37,35	16,77	0,551	28,62	115,40	6,24
	$\text{Pb}^{2+}$	-	-	-	-	-	-	-
	$\text{Zn}^{2+}$	52,00	39,43	16,44	0,583	29,94	112,30	9,36

Os resultados da capacidade de adsorção obtidos com a biomassa de macrófilas mortas na adsorção dos metais pesados de interesse ambiental desta pesquisa (com fins para utilização nas células dos sistemas de barreiras reativas para tratamento de água subterrânea contaminadas), tanto para os sistemas de leito fixo monoelementar como multielementar, foram comparados com diferentes biomassas utilizadas para tratamento de soluções aquosas contendo metais pesados (Tabela 19). De acordo com essa tabela, verifica-se que a biomassa de macrófilas mortas e secas de *Salvinia herzogii* apresenta uma capacidade muito maior de adsorção para os íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  (tanto em soluções monoelementares como em soluções multielementares) de que todos os biosorventes apresentados na referida tabela e uma capacidade bem próxima dos maiores valores encontrados para biosorção mostrados na mesma tabela para os íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  (principalmente nos sistemas monoelementares).

Logicamente, é importante ressaltar que uma comparação direta entre os adsorventes é difícil, devido às diferentes condições experimentais utilizadas.

Desta forma, verificou-se a viabilidade e o potencial de uso da biomassa de macrófitas mortas e secas (cujo desenvolvimento dos processos de produção já estão estabelecidos e comprovados no Brasil), como um material de fonte renovável e de baixo custo para uso, tanto em sistemas de barreiras reativas para tratamento de águas contaminados com metais pesados de sites a serem remediados, como em sistemas de colunas para o tratamento de efluentes industriais.

**Tabela 18.** Comparação entre as capacidades de adsorção dos sistemas monoelementares e multielementares nos ensaios de batelada e coluna de leito fixo.

Íon metálico	Q (mg.g <sup>-1</sup> )	
	Batelada	Coluna
	Monoelementar	
Ni <sup>2+</sup>	23,00	36,48
Cd <sup>2+</sup>	47,86	38,64
Pb <sup>2+</sup>	-	44,88
Zn <sup>2+</sup>	26,78	36,96
	Multielementar	
Mix	33,99	36,00
Ni <sup>2+</sup>	-	9,36
Cd <sup>2+</sup>	-	6,24
Pb <sup>2+</sup>	-	-
Zn <sup>2+</sup>	-	9,36

**Tabela 19.** Comparação da capacidade de adsorção dos íons Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> com alguns resíduos agrícolas, carvão ativado e biomassa de macrófitas secas em sistema de Coluna de Leito Fixo.

Adsorvente	Q <sub>max</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )					pH	Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )	H leito (cm) (g.L <sup>-1</sup> )	Referência
	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>				
Bagaço do pendúculo de caju (monoelementar)	49,71	25,83	16,86	28,58	19,43	5,0	3	12	Moreira (2008)
Bagaço do pendúculo de caju (multielementar)	29,83	10,63	4,74	3,59	4,10	5,0	3	12	Moreira (2008)
Casca de coco verde tratada (monoelementar)	54,62	41,36	16,34	37,78	17,08	5,0	2	10	Sousa (2007)
Casca de coco verde tratada (multielementar)	17,90	20,26	3,12	11,96	7,32	6,0	2	10	Sousa (2007)
Resíduo de chá	65,00	48,00	-	-	-	5,0-6,0	20	10	Amarasinghe e Willians (2007)
<i>Sargassum muticum</i>	-	-	-	88,00	-	3,5-4,5	5	13	Lodeiro et al. (2006)
Carvão ativo de resíduo de fertilizante	1110,6	-	-	-	-	4,0	-	7	Gupta et al. (1997)
Biomassa de fungo	10,05	2,89	1,08	3,60	-	5,0-7,0	3	24,5	Viraraghavan (1998)
Biomassa de macrófita ( <i>Potamogeton lucens</i> )	-	40	-	-	-	5,5	-	-	Schneider (1995)
Biomassa de macrófita ( <i>Salvinia herzogii</i> )	-	23	-	-	-	5,5	-	-	Schneider (1995)
Biomassa de macrófita ( <i>Eichhornia crassipes</i> )	-	17	-	-	-	5,5	-	-	Schneider (1995)

Biomassa de macrófita ( <i>Salvinia herzogii</i> ) (monoelementar)	44,88	-	36,48	36,64	36,96	6,5	12	27	presente trabalho
Biomassa de macrófita ( <i>Salvinia herzogii</i> ) (multielementar)	-	-	9,36	6,24	9,36	6,5	12	27	presente trabalho
Biomassa de macrófita ( <i>Salvinia herzogii</i> ) (multielementar total)	36,00					6,5	12	27	presente trabalho

Fonte: Moreira (2008), Sousa (2007) e Schneider (1995).

## Conclusões

A biomassa composta de macrófitas mortas se mostraram altamente promissoras (biorreatoras) para sua utilização nos sistemas de barreiras reativas, pela excelente performance demonstrada tanto nos ensaios de batelada como nos ensaios de coluna de leito fixo. Para todos os metais analisados e, principalmente, para o Pb, a biomassa teve um desempenho acima do reportado na literatura para este tipo de célula reativa orgânica.

### Sugestão de pesquisas futuras:

- Estudar as melhores tecnologias para recuperação dos íons metálicos das biomassas de macrófitas utilizadas nos sistemas de barreira reativa.
- Estudar a performance e os índices técnicos e de projeto das células com as biomassas propostas neste trabalho.

## Referências

ALAMINO, R. C. J. **A influência do acréscimo de bentonita nos mecanismos de sorção de zinco, cádmio e níquel em solos residuais**. 2004. 146 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. 2006. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo, SP: Editora Moderna; Editora da Universidade de São Paulo, 1981. 737 p.

CRESCÊNCIO JÚNIOR, F. **Potencialidade do Uso de Turfa em Barreiras Reativas Permeáveis na remediação de aquíferos contaminados por cobre, cádmio e BTEX – Um estudo em laboratório**. 2008. 321 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. **Advances in colloid and interface science**. v. 93, 2001. p. 135-224.

GABAI, B. **Remoção de Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) por adsorção**. 2000. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE.

GADD, G. M. Biosorption. **Chemistry and Industry**. n. 13, p. 421-426, 1990.

GASPAR, A. T. F. S. **Biosorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. 2003. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, SP.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal Colloid Interface Science**, v. 47, p. 755-765, 1974.

GOMES, L. M. B. **Remoção do cádmio de soluções aquosas utilizando fibra de coco-da-bahia visando o tratamento de efluentes**. 2000. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S. K.; MOHAN, D.; SHARMA, S. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. **Waste Management**, v. 17, n. 8. p. 517-522, 1997.

GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S. K.; RENU TYAGI. Design parameters for treatment of phenolic waste by carbon columns (obtained from fertilizer waste material). **Water Research Journal**, v. 34, n. 5, p.1543-1550, 2000.

KLEINÜBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo, e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. 2006. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Analysis and modeling of fixed bed column operations on As (V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 290, p. 52-60, 2005.

LAVERDIÈRE, M. R.; KARAM, A. Sorption of phosphorus by some surface soils from Quebec in relation to their properties. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, v.15, p. 1215-1230, 1984.

LEITE, A. L. **Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular**. 2001. 254 f. Tese (Doutorado em Geotecnia) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

MILHOME, M. A. L. **Emprego de quitina e quitosana para a adsorção de fenol de efluente de refinaria de petróleo**. 2006. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pendúculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE.

NGAH, W. S.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of copper (II) ions from solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive and Functional Polymers**. v. 50, p. 81 – 190, 2002.

ROY, W. R. **Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals**. Washington, 1991. 110 p.

SCHNEIDER, I. A. H. **Biossorção de metais pesados com a biomassa de macrófitos aquáticos**. 1995. 141 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C.; MOUTA, E. R. Effects of soil solution parameters on cadmium adsorption by Brazilian variable charge soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 32, 2009.

SOUSA, F. W. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó de casca de coco verde tratado**. 2007. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 132 p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford, 1989. 277 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Bath-Type Procedures for Estimating soil adsorption of chemicals – Method 530 – SW – 87 006F. 1992. Disponível em: <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: 2 ago. 2016.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Microwave Assisted Acid digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils – Method 3051 – SW – 846, 1994. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3051.pdf>>. Acesso em: 2 ago. 2016.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Microwave Assisted Acid digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils – Method 3050 – SW – 846, 1994a. 1995. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3050a.pdf>>. Acesso em: 2 ago. 2016.

VÁSQUEZ, T. G. P. **Avaliação da remoção de Cd e Zn de solução aquosa por biosorção e bioflotação com *Rhodococcus opacus***. 2005. 109 f. Dissertação (Mestrado Ciência dos Materiais e Metalurgia) - Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, RJ.

### Literatura recomendada

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S., Análises químicas de solo para metais pesados. In: ALVAREZ, V. H.; SCHAEFER, C.F.G.R; BASTOS, N.F.; MELLO, J. W. V.; COSTA, L. M. (Ed). **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 2, 2002. p. 645-692.

GABOS, M. B. **Lixiviação e absorção de chumbo pelo feijão-de-porco assistido pela aplicação de EDTA no solo**. 2008. 52 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, SP.

GEEBELEN, W.; VANGRONVELD, J.; ADRIANO, D. C.; POUCKE, L. C. V.; CLIJSTERS, H. Effects of Pb-EDTA and EDTA on oxidative stress reactions and mineral uptake in *Phaseolus vulgaris*. **Physiologia Plantarum**, v. 115, p. 377-384, 2002.

GONÇALVES, F. A. **Fertilidade e fitodisponibilidade de metais pesados em solo com resíduo de sucata automobilística**. 89 p. 2008. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, SP.

KABATA –PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3rd ed. Boca Raton, Flórida: CRC Press, 2001. 331 p.

LAVORENTI, A. **Equilíbrio dos complexos e quelatos**. 2002. Publicação Destinada ao Ensino de Ciências – Química. Disponível em: <<http://www.lce.esalq.usp.br/lavorenti.html>>. Acesso em: 20 abr. 2008.

MOREIRA, S. A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G.; NASCIMENTO, R. F.; BRITO, E. S. Estudo da remoção de metais pesados por bagaço de caju. **Química Nova**, 2008.

ROSS, S. M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: ROSS, S. M. (Ed.). **Toxic Metals in Soil-Plant Systems**, New York: Wiley, 1994. p. 63-152.

ROSSI, S. C. **Fisiologia de leguminosa com potencial fitoextrator para o metal pesado cádmio**. 2007. 60 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, SP.

SANDERS, J. R.; ADAMS, T. M.; CHRISTENSEN, B. T. Extractability and bioavailability of zinc, nickel, cadmium and copper in three Danish Soils sampled 5 years after application of sewage sludge. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 37, p.1155-1164, 1986.

SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos de São Paulo**. 2004. 214 p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, São Paulo.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego, Academic Press, p. 23-51, 1995.

SUFFET, I. H.; MCGUIRE, M. J. Activated carbon absorption of organics from aqueous phase. Michigan: Ann Arbor Science, v. 1. 1980.

TANDY, S.; BOSSART, K.; MUELLER, R.; RITSCHER, J.; HAUSER, L.; SCHULIN, R.; NOWACK, B. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. **Environmental Science and Technology**, v. 38, p. 937-944, 2004.

URE, A. M. Methods of analysis for heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B. J. ed. **Heavy metals in soil**. 2nd ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, p. 58-102, 1995.

WEBER, W. J. **Physiochemical processes for water quality control**. New York: Wiley, 1972. 640 p.

YU, T. R., 1997, **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 1997. 505 p.

ZEITOUNI, C. F. **Eficiência de espécies vegetais como bioextratoras de cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco de um Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico**. 2003. 91 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, SP.

ZHANG, X. P.; DENG, W.; YANG, X. M. The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationships to parent materials and vegetation. In: Xizang (Tibet), China. **Journal of Asian Sciences**. v. 21, p. 167-174, 2002.