



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DA TABOÁ (*Typha domingensis*) COMO
BIOSSORVENTE DE ÍONS METÁLICOS
CHUMBO (Pb^{2+}) E NÍQUEL (Ni^{2+})**



**Centro de
Ciências Exatas**

Tese apresentada por **Márcio Carvalho dos Santos** ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências

MARINGÁ, 2015

MARCIO CARVALHO DOS SANTOS

**ESTUDO DA TABOA (*Typha domingensis*) COMO
BIOSSORVENTE DE ÍONS METÁLICOS
CHUMBO (Pb²⁺) E NÍQUEL (Ni²⁺)**

Tese apresentada por *Márcio Carvalho dos Santos* ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica Ambiental e Análise de Traços.

Orientador: Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida.

**MARINGÁ – PR
2015**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S237e Santos, Marcio Carvalho dos
Estudo da taboa (*Typha domingensis*) como
biossorvente de ions metálicos Chumbo (Pb²⁺) e
níquel (Ni²⁺) / Márcio Carvalho dos Santos --
Maringá, 2015.
121 f. : il., color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá,
Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química,
Programa de Pós-Graduação em Química - Área de
Concentração: Química Analítica Ambiental e Análise
de Traços, 2015.

1. Taboa 2. Biossorvente. 3. Adsorção. 4. Metais
pesados. I. Almeida, Vitor de Cinque, orient. II.
Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências
Exatas. Departamento de Química. Programa de Pós-
Graduação em Química. III. Título.

CDD 21.ed. 660.284248

AMS-002832



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Tese apresentada por **Marcio Carvalho dos Santos**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 31 de julho de 2015.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida
PRESIDENTE - UEM

Prof. Dr. Jesus Vergílio Visentainer
MEMBRO - UEM

Prof. Dr. Willian Ferreira da Costa
MEMBRO - UEM

Prof. Dr. Gilberto Abate
MEMBRO - UFPR

Prof. Dr. Oscar de Oliveira Santos Junior
MEMBRO - IFPR

*Dedico este trabalho à minha mãe, Maria Nocy dos Santos
ao meu pai Osvaldo Carvalho dos Santos (in memoriam),
e aos meus filhos Gabriel, Nathália e Anna Julia.*

AGRADECIMENTOS

À DEUS primeiramente, pela vida, e por tudo que me concedeu.

À todos os meus familiares pelo carinho e incentivo durante a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Vitor de Cinque Almeida pela orientação, amizade e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas de laboratório pela amizade, incentivo, companheirismo e ajuda.

Aos técnicos administrativos da secretaria de pós-graduação em química, pela competência e prontidão com que sempre atenderam.

Aos técnicos dos laboratórios pela ajuda e auxílio nas análises realizadas.

À Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Química e ao Programa de pós-graduação em Química, por ter disponibilizado as condições para a realização deste trabalho.

À Universidade Estadual do Paraná - Campus de Campo Mourão, Departamento de Engenharia de Produção por terem oportunizado esta qualificação.

À Fundação Araucária pela concessão do auxílio financeiro.

À todos muito Obrigado!

RESUMO

A utilização de plantas aquáticas no tratamento de efluentes industriais contendo íons metálicos representa uma tecnologia de baixo custo como alternativa aos sistemas de tratamento convencionais. Neste trabalho foi proposto a utilização da massa seca da folha, do caule e da raiz da macrófita aquática *Typha domingensis* (Taboa) como bioissorventes de íons metálicos chumbo (Pb^{2+}) e níquel (Ni^{2+}) e a aplicação do bioissorvente em efluente de indústria de galvanoplastia. Os bioissorventes foram caracterizados através das técnicas de FTIR, MEV, RMN¹³C, pH_{pcz}. Parâmetros como pH, dosagem do bioissorvente, concentração inicial dos íons metálicos foram avaliados em sistema em batelada de modo a encontrar as melhores condições para a adsorção do íon metálico Pb^{2+} e Ni^{2+} . Os resultados obtidos mostraram que as maiores eficiências de adsorção foram alcançadas no pH 5,5, na dosagem entre 5,0 a 20,0 g L⁻¹ de bioissorvente. Foram realizados estudos de adsorção onde o modelo cinético de pseudo segunda ordem e o modelo de isoterma de Langmuir foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais. A massa seca da folha apresentou a capacidade máxima de adsorção de 56,22 mg g⁻¹ para o íon metálico Pb^{2+} e 40,54 mg g⁻¹ para o Ni^{2+} . A aplicação do bioissorvente foi testada na remoção do íon níquel do efluente de uma indústria de galvanoplastia com utilização da massa seca da folha, caule e raiz nas dosagens na faixa de 5,0 a 20,0 g L⁻¹. Os resultados obtidos mostraram que as maiores eficiências de adsorção do íon níquel foram alcançadas no pH 5,5 e nas dosagens na faixa de 10,0 a 20,0 g L⁻¹. A porcentagem de remoção do íon níquel do efluente industrial foi de 93,0 %.

Palavras chaves: taboa, bioissorvente, adsorção, metais pesados

ABSTRACT

The use of aquatic plants for treating industrial wastewater containing metal ions is a low-cost technology as an alternative to conventional treatment systems. In this work was proposed the use of the dry mass of leaves, stems and roots of the aquatic macrophyte *Typha domingensis* (Cattail) as biosorbents lead metal ions (Pb^{2+}) and nickel (Ni^{2+}). The biosorbents were characterized by the techniques of FT-IR, SEM, ^{13}C NMR, pH_{pcz} . Parameters such as pH, biosorbent dosage, initial concentration of metal ions were evaluated in batch system in order to find the best conditions for adsorption of metallic lead ion (Pb^{2+}) and nickel (Ni^{2+}). The results showed that the higher adsorption efficiencies were achieved at pH 5.5 at a dosage of 5.0 to 20.0 g L⁻¹ biosorbent. Adsorption studies were conducted where the kinetic model of pseudo second order model and the Langmuir isotherm were the best fit to the experimental data. The dry weight of leaves showed the maximum adsorption capacity of 56.22 mg g⁻¹ for the metal ion lead (Pb^{2+}) and 40.54 mg g⁻¹ for nickel (Ni^{2+}). The application of the biosorbent was effective in removing the nickel ions from the effluent of an electroplating industry with the use of the dry mass of the leaf, at a dosage of 10.0 g L⁻¹.

Key words: cattail, biosorbent, adsorption, heavy metals

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Diagrama dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção.....	23
Figura 2.	Classificação das isotermas de adsorção.....	26
Figura 3.	Classificação das principais macrófitas aquáticas.....	30
Figura 4.	<i>Typha domingensis</i> (Taboa).....	31
Figura 5.	Partes da planta (flor, folha, caule e raiz) da <i>Typha domingensis</i>	32
Figura 6.	Efluentes gerados no processo de galvanoplastia.....	35
Figura 7.	Local da coleta das plantas da macrófitas aquática <i>Typha domingensis</i>	37
Figura 8.	Amostras seccionadas da (a) folha, (b) do caule e (c) da raiz da macrófitas aquática <i>Typha domingensis</i>	38
Figura 9.	Amostras moídas das folhas, do caule e da raiz da macrófitas aquática <i>Typha domingensis</i>	38
Figura 10.	Vista parcial da peneira e aberturas utilizadas para granulometria (folha, caule e raiz) da macrófitas aquática <i>Typha domingensis</i>	39
Figura 11.	Fluxograma dos estudos de adsorção da massa seca da folha, do caule e da raiz da macrófitas aquática <i>Typha domingensis</i>	44
Figura 12.	Diagrama do estudo da influência da dosagem de biosorvente na capacidade de adsorção da massa seca da folha, do caule e da raiz da macrófitas aquática <i>Typha domingensis</i>	46
Figura 13.	Diagrama do estudo da cinética de adsorção da massa seca da folha, do caule e da raiz da macrófitas aquática <i>Typha domingensis</i>	47
Figura 14.	Diagrama do estudo de isoterma de adsorção da massa seca da folha, do caule e da raiz da macrófitas aquática <i>Typha domingensis</i>	48
Figura 15.	Vista parcial de alguns produtos fabricados pela empresa	49
Figura 16.	Fluxograma do sistema de tratamento dos efluentes do setor de galvanoplastia da empresa	50
Figura 17.	Fluxograma do sistema de pré-tratamento dos efluente bruto.....	51
Figura 18.	Diagrama do estudo de adsorção do efluente industrial após pré-tratamento pela massa seca da folha, do caule e da raiz da macrófitas aquática <i>Typha domingensis</i>	52
Figura 19.	Curvas de TG massa seca da folha (a), do caule (b) e da raiz (c) da macrófitas aquática <i>Typha domingensis</i>	55
Figura 20.	Espectros FTIR da massa seca da folha (a), do caule (b) e da raiz (c) da macrófitas aquática <i>Typha domingensis</i>	56

Figura 21.	Estrutura básica da rede de fibras de lignina, celulose e hemicelulose.....	57
Figura 22.	Espectro RMN de ^{13}C da massa seca da folha (a), do caule (b) e da raiz (c) da macrófita aquática <i>Typha domingensis</i> . Os picos referem-se aos carbonos presentes nas estruturas típicas da celulose, lignina e hemicelulose.....	58
Figura 23.	Curvas de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ e pH_{final} (■) e $\text{pH}_{\text{inicial}}$ e ΔpH (●) para determinação do pH_{pcz} da massa seca da folha (a), do caule (b) e da raiz (c) da macrófita aquática <i>Typha domingensis</i>	60
Figura 24.	Microscopia de varredura de elétrons da folha (ampliação de X100, X400 e X1000).....	61
Figura 25.	Microscopia de varredura de elétrons do caule (ampliação de X500, X1000 e X2400).....	62
Figura 26.	Microscopia de varredura de elétrons do caule (ampliação de X500, X1000 e X2400).....	63
Figura 27.	Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção do íon chumbo (Pb^{2+}) para a massa seca da folha (a) do caule (b) e da raiz (c) da macrófita aquática <i>Typha domingensis</i> (dosagem biossorvente $10,0 \text{ g L}^{-1}$; concentração da solução $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Pb^{2+}).....	64
Figura 28.	Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção do íon níquel (Ni^{2+}) para a massa seca da folha (a) do caule (b) e da raiz (c) da macrófita aquática <i>Typha domingensis</i> (dosagem biossorvente $10,0 \text{ g L}^{-1}$; concentração da solução $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Ni^{2+}).....	65
Figura 29	Efeito da dosagem do biossorvente na capacidade de adsorção (■) e na porcentagem de remoção (▲) para a massa seca da folha da macrófita aquática <i>Typha domingensis</i> em solução de $20,00 \text{ mg L}^{-1}$ (a); $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ (b); $100,00 \text{ mg L}^{-1}$ (c) do íon metálico Pb^{2+}	67
Figura 30.	Efeito da dosagem do biossorvente na porcentagem de remoção (■) e na capacidade de adsorção (▲) para a massa seca do caule da macrófita aquática <i>Typha domingensis</i> em solução de $20,00 \text{ mg L}^{-1}$ (a); $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ (b); $100,00 \text{ mg L}^{-1}$ (c) do íon metálico Pb^{2+}	68
Figura 31.	Efeito da dosagem do biossorvente na porcentagem de remoção (■) e na capacidade de adsorção (▲) para a massa seca da raiz da macrófita aquática <i>Typha domingensis</i> em solução de $20,00 \text{ mg L}^{-1}$ (a); $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ (b); $100,00 \text{ mg L}^{-1}$ (c) do íon metálico Pb^{2+}	69
Figura 32.	Efeito da dosagem do biossorvente na capacidade de adsorção (■) e na porcentagem de remoção (▲) para a massa seca da folha da macrófita aquática <i>Typha domingensis</i> em solução de $20,00 \text{ mg L}^{-1}$ (a); $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ (b); $100,00 \text{ mg L}^{-1}$ (c) do íon metálico Ni^{2+}	70
Figura 33.	Efeito da dosagem do biossorvente na capacidade de adsorção (■) e na porcentagem de remoção (▲) para a massa seca do caule da macrófita aquática <i>Typha domingensis</i> em solução de $20,00 \text{ mg L}^{-1}$ (a); $50,00 \text{ mg L}^{-1}$ (b); $100,00 \text{ mg L}^{-1}$ (c) do íon metálico Ni^{2+}	71

Figura 34.	Efeito da dosagem do biossorvente na capacidade de adsorção (■) e na porcentagem de remoção (▲) para a massa seca da folha da macrófita aquática <i>Typha domingensis</i> em solução de 20,00 mg L ⁻¹ (a); 50,00 mg L ⁻¹ (b); 100,00 mg L ⁻¹ (c) do íon metálico Ni ²⁺	72
Figura 35	Faixa de dosagem ótima para aplicação em estudos de adsorção.....	74
Figura 36.	Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (-), pseudo segunda ordem (-) da folha em solução de (a) 20,0 mg L ⁻¹ ; (b) 50,0 mg L ⁻¹ ; (c) 100,0 mg L ⁻¹ de Pb ²⁺ com dosagem de 5,0 g L ⁻¹ (■); 10,0 g L ⁻¹ (●) e 20,0 g L ⁻¹ (▲) da <i>Typha domingensis</i>	76
Figura 37.	Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (-), pseudo segunda ordem (-) do caule em solução de (a) 20,0 mg L ⁻¹ ; (b) 50,0 mg L ⁻¹ ; (c) 100,0 mg L ⁻¹ de Pb ²⁺ com dosagem de 5,0 g L ⁻¹ (■); 10,0 g L ⁻¹ (●) e 20,0 g L ⁻¹ (▲) da <i>Typha domingensis</i>	77
Figura 38.	Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (-), pseudo segunda ordem (-) da raiz em solução de (a) 20,0 mg L ⁻¹ ; (b) 50,0 mg L ⁻¹ ; (c) 100,0 mg L ⁻¹ de Pb ²⁺ com dosagem de 5,0 g L ⁻¹ (■); 10,0 g L ⁻¹ (●) e 20,0 g L ⁻¹ (▲) da <i>Typha domingensis</i>	78
Figura 39.	Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (-), pseudo segunda ordem (-) da folha em solução de (a) 20,0 mg L ⁻¹ ; (b) 50,0 mg L ⁻¹ ; (c) 100,0 mg L ⁻¹ de Ni ²⁺ com dosagem de 5,0 g L ⁻¹ (■); 10,0 g L ⁻¹ (●) e 20,0 g L ⁻¹ (▲) da <i>Typha domingensis</i>	81
Figura 40.	Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (-), pseudo segunda ordem (-) do caule em solução de (a) 20,0 mg L ⁻¹ ; (b) 50,0 mg L ⁻¹ ; (c) 100,0 mg L ⁻¹ de Ni ²⁺ com dosagem de 5,0 g L ⁻¹ (■); 10,0 g L ⁻¹ (●) e 20,0 g L ⁻¹ (▲) da <i>Typha domingensis</i>	82
Figura 41	Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (-), pseudo segunda ordem (-) da raiz em solução de (a) 20,0 mg L ⁻¹ ; (b) 50,0 mg L ⁻¹ ; (c) 100,0 mg L ⁻¹ de Ni ²⁺ com dosagem de 5,0 g L ⁻¹ (■); 10,0 g L ⁻¹ (●) e 20,0 g L ⁻¹ (▲) da <i>Typha domingensis</i>	83
Figura 42.	Dados experimentais e ajustes não lineares das isotermas de Freundlich (-), e Langmuir (-) da adsorção da folha em solução de Pb ²⁺ com dosagem 5,0 g L ⁻¹ (■); 10,0 g L ⁻¹ (●) e 20,0 g L ⁻¹ (▲) da <i>Typha domingensis</i>	86
Figura 43.	Dados experimentais e ajustes não lineares das isotermas de Freundlich (-), e Langmuir (-) da adsorção do caule em solução de Pb ²⁺ com dosagem 5,0 g L ⁻¹ (■); 10,0 g L ⁻¹ (●) e 20,0 g L ⁻¹ (▲) da <i>Typha domingensis</i>	86
Figura 44.	Dados experimentais e ajustes não lineares das isotermas de Freundlich (-), e Langmuir (-) da adsorção da raiz em solução de Pb ²⁺ com dosagem 5,0 g L ⁻¹ (■); 10,0 g L ⁻¹ (●) e 20,0 g L ⁻¹ (▲) da <i>Typha domingensis</i>	86
Figura 45.	Dados experimentais e ajustes não lineares das isotermas de Freundlich (-), e Langmuir (-) da adsorção da folha em solução de Ni ²⁺ com dosagem 5,0 g L ⁻¹ (■); 10,0 g L ⁻¹ (●) e 20,0 g L ⁻¹ (▲) da <i>Typha domingensis</i>	87

Figura 46.	Dados experimentais e ajustes não lineares das isotermas de Freundlich (-), e Langmuir (-) da adsorção do caule em solução de Pb^{2+} com dosagem $5,0\text{ g L}^{-1}$ (■); $10,0\text{ g L}^{-1}$ (●) e $20,0\text{ g L}^{-1}$ (▲) da <i>Typha domingensis</i>	87
Figura 47	Dados experimentais e ajustes não lineares das isotermas de Freundlich (-), e Langmuir (-) da adsorção da raiz em solução de Pb^{2+} com dosagem $5,0\text{ g L}^{-1}$ (■); $10,0\text{ g L}^{-1}$ (●) e $20,0\text{ g L}^{-1}$ (▲) da <i>Typha domingensis</i>	87
Figura 48.	Fator de separação de Langmuir (R_L) para a folha em solução do íon metálico chumbo (Pb^{2+}) com dosagem de (a) $5,0\text{ g L}^{-1}$; (b) $10,0\text{ g L}^{-1}$ e (c) $20,0\text{ g L}^{-1}$	91
Figura 49.	Fator de separação de Langmuir (R_L) para o caule em solução do íon metálico chumbo (Pb^{2+}) com dosagem de (a) $5,0\text{ g L}^{-1}$; (b) $10,0\text{ g L}^{-1}$ e (c) $20,0\text{ g L}^{-1}$	92
Figura 50.	Fator de separação de Langmuir (R_L) para a raiz em solução do íon metálico chumbo (Pb^{2+}) com dosagem de (a) $5,0\text{ g L}^{-1}$; (b) $10,0\text{ g L}^{-1}$ e (c) $20,0\text{ g L}^{-1}$	93
Figura 51.	Fator de separação de Langmuir (R_L) para a folha em solução do íon metálico chumbo (Ni^{2+}) com dosagem de (a) $5,0\text{ g L}^{-1}$; (b) $10,0\text{ g L}^{-1}$ e (c) $20,0\text{ g L}^{-1}$	94
Figura 52.	Fator de separação de Langmuir (R_L) para o caule em solução do íon metálico chumbo (Ni^{2+}) com dosagem de (a) $5,0\text{ g L}^{-1}$; (b) $10,0\text{ g L}^{-1}$ e (c) $20,0\text{ g L}^{-1}$	95
Figura 53	Fator de separação de Langmuir (R_L) para a raiz em solução do íon metálico chumbo (Ni^{2+}) com dosagem de (a) $5,0\text{ g L}^{-1}$; (b) $10,0\text{ g L}^{-1}$ e (c) $20,0\text{ g L}^{-1}$	96
Figura 54.	Sistema de tratamento de efluentes e pontos de coleta do efluentes industrial.....	98
Figura 55.	Sistema de tratamento de efluentes e pontos de coleta do efluentes industrial, amostra 1 e amostra 2.....	99
Figura 56.	Fluxograma do sistema de tratamento de efluentes proposto para a empresa.....	103
Figura 57.	Modelo de filtro utilizado pela empresa.....	104
Figura 58.	Funcionamento do filtro de bolsa.....	105
Figura 59.	Diagrama do processo de tratamento de efluentes proposto para a empresa.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Principais contaminantes presentes em efluentes industriais.....	17
Tabela 2.	Limites máximos para lançamento de íons metálicos em corpos hídricos.....	17
Tabela 3.	Efeitos da intoxicação por metais pesados.....	18
Tabela 4.	Vantagens e desvantagens dos sistemas de tratamento de efluentes.....	20
Tabela 5.	Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.....	22
Tabela 6.	Granulometria das folhas, caule e raiz da <i>Typha domingensis</i>	53
Tabela 7.	Teor de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo.....	54
Tabela 8.	Parâmetros de cinética de adsorção de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para o íon metálico Pb^{2+} com dosagem de 5,0, 10,0 e 20,0 g L ⁻¹	79
Tabela 9.	Parâmetros de cinética de adsorção de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para o íon metálico Ni^{2+} com dosagem de 5,0; 10,0 e 20,0 g L ⁻¹	84
Tabela 10.	Parâmetros e coeficientes de correlação dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para íon Pb^{2+} com dosagem de 5,0; 10,0 e 20,0 g L ⁻¹	88
Tabela 11.	Parâmetros e coeficientes de correlação dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para íon Ni^{2+} com dosagem de 5,0; 10,0 e 20,0 g L ⁻¹	89
Tabela 12.	Comparação da capacidade de adsorção (q_m) do íon metálico chumbo (Pb^{2+}) e níquel (Ni^{2+}) com diferentes biossorventes.....	97
Tabela 13.	Concentração do íon metálico níquel (Ni^{2+}) no efluente industrial (ponto 1).....	99
Tabela 14.	Adsorção do íon metálico níquel (Ni^{2+}) no efluente industrial pelos biossorventes.....	100
Tabela 15.	Concentração de íons metálicos (Ni^{2+} ; Pb^{2+} ; Cu^{2+} ; Cd^{2+} e Zn^{2+}) no efluente industrial (ponto 2).....	101
Tabela 16.	Adsorção dos íons metálicos (Ni^{2+} ; Pb^{2+} ; Cu^{2+} ; Cd^{2+} e Zn^{2+}) no efluente industrial pelos biossorventes (ponto 2).....	101
Tabela 17.	Porcentagem de remoção dos íons metálicos no efluente industrial pela massa seca da folha na dosagem de 20,0 g L ⁻¹ (ponto 2).....	102

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing Materials
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
C_i	concentração inicial do soluto (mg L^{-1})
C_t	concentração do soluto no tempo t (mg L^{-1})
C_e	concentração de equilíbrio do soluto residual na fase fluida (mg L^{-1})
D_i	coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
k_1	constante de velocidade de sorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
k_2	constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
k_F	constante de Freundlich relacionada à capacidade da adsorção
ρ	densidade
q	quantidade de adsorvato retido no sólido, no equilíbrio (mg g^{-1})
q_m	parâmetro de Langmuir, relativo à capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})
q_e	quantidade do soluto retida no equilíbrio (mg g^{-1})
q_t	quantidade do soluto retida no tempo t , (mg g^{-1})
t	tempo de adsorção (min)
R_L	fator de separação de Langmuir
n	constante de Freundlich relacionada à intensidade da adsorção
TGA	análise termogravimétrica
MEV	microscopia eletrônica de varredura
FAAS	<i>flame atomic absorption spectrometry</i> (espectrometria de absorção atômica com atomização por chama)
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
RMN^{13}C	Ressonância magnética nuclear do carbono 13

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVO GERAL	15
2.1 Objetivos Específicos	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1 Metais Pesados	16
3.2 Toxicidade dos metais pesados	18
3.3 Processos convencionais de tratamento de efluentes contendo íons metálicos.....	19
3.4 Adsorção.....	21
3.4.1 Mecanismos de Adsorção	21
3.4.2 Cinética de adsorção.....	24
3.4.2.1 Cinética de pseudo primeira ordem	24
3.4.2.2 Cinética de pseudo segunda ordem	25
3.4.3 Isotermas de adsorção.....	25
3.4.3.1 Isoterma de Langmuir.....	26
3.4.3.2 Isoterma de Freundlich	27
3.5 Biossorção	28
3.5.1 Biossorventes.....	28
3.6 Macrófitas aquáticas.....	30
3.6.1 <i>Typha domingensis</i> (Taboa).....	31
3.6.2 Tratamento de efluentes através de macrófitas aquáticas.....	33
3.7 Processo de galvanoplastia	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 Reagentes, soluções e equipamentos	37
4.2 Coleta da macrófita aquática <i>Typha domingensis</i>	37
4.3 Preparo dos biossorventes	38
4.4 Caracterização do biossorvente	39
4.4.1 Determinação da densidade aparente	39
4.4.2 Determinação da composição centesimal.....	40
4.4.2.1 Determinação do teor de umidade	40
4.4.2.2 Determinação do teor de cinzas.....	40
4.4.2.3 Determinação do teor de materiais voláteis.....	41
4.4.2.4 Determinação do teor de carbono Fixo.....	41
4.4.3 Análise termogravimétrica - TGA.....	41
4.4.4 Caracterização química e morfológica	41
4.4.4.1 Espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier - FTIR	41
4.4.4.2 Espectros de ressonância magnética nuclear – RMN ¹³ C.....	42
4.4.4.3 pH _{pcz} – Ponto zero de carga.....	42
4.4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	42

4.5 Estudos de adsorção	42
4.5.1 Influência do pH na adsorção	44
4.5.2 Influência da dosagem do biossorvente.....	44
4.5.3 Cinética de adsorção.....	45
4.5.4 Isotermas de adsorção.....	47
4.6 Estudos de adsorção de níquel do efluente da indústria de galvanoplastia	48
4.6.1 Coleta e análise do efluente industrial.....	48
4.6.2 Pré-tratamento do efluente industrial contendo o íon metálico níquel.....	49
4.6.3 Experimento de adsorção do efluente contendo o íon metálico níquel	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 Distribuição granulométrica	52
5.2 Densidade aparente.....	53
5.3 Análise da composição centesimal	53
5.4 TGA – Análise termogravimétrica	54
5.5 Espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier - FTIR	55
5.6 Espectros de ressonância magnética nuclear – RMN ¹³ C.....	56
5.7 pH _{pcz} – Ponto zero de carga	58
5.8 Análise de microscopia eletrônica (MEV)	60
5.9 Estudos de biossorção.....	63
5.9.1 Influência do pH no processo de biossorção	63
5.9.2 Influência da dosagem no processo de biossorção	65
5.9.3 Cinéticas de adsorção	74
5.9.4 Isotermas de adsorção.....	84
5.10 Aplicação da massa seca da <i>Typha domingensis</i> na adsorção do íon metálico níquel do efluente industrial	97
5.10.1 Experimento de adsorção: ponto 1	98
5.10.2 Experimento de adsorção: ponto 2	100
5.10.3 Proposta de tratamento de efluentes	102
5.11 Considerações finais	105
6 CONCLUSÕES.....	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

1 INTRODUÇÃO

O elevado consumo de produtos e o acelerado desenvolvimento industrial vêm provocando o aumento da poluição ambiental (PIETROBELLI, 2007). A poluição hídrica, provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, interferindo na sua qualidade e impossibilitando o seu uso para o consumo humano, agrícola e industrial (LI *et al.* 2013).

Frequentemente íons metálicos tóxicos são lançados nos ambientes aquáticos a partir de várias fontes, como as indústrias de fundição, têxteis, curtumes, microeletrônica, fertilizantes, pesticidas, mineração e indústrias de galvanoplastia (AKUNWA *et al.*, 2014).

Alguns íons metálicos são necessários à vida em determinadas quantidades, no entanto, acima de certas concentrações tornam-se tóxicos ao ser humano (KAMARI *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2011). Além disso, os íons metálicos, por não serem biodegradáveis, podem acumular-se ao longo da cadeia alimentar através do processo de bioacumulação e atingir o homem em concentrações suficientes para causar danos à saúde (GAUTAM *et al.*, 2014; SIMATE e NDLOVU, 2014; ALI *et al.*, 2013; MONTANHER, 2009).

Os efeitos tóxicos dos íons metálicos nos seres humanos dependem da forma química do elemento, ou seja, sua especiação, sendo as mais devastadoras aquelas que causam anomalias imediatas na forma de lesões irreversíveis ou letais em função da solubilidade nos tecidos vivos (POZEBON *et al.*, 1999). Metais tóxicos podem resultar danos no sistema nervoso central, danos ao sistema reprodutivo, redução de raciocínio, problemas respiratórios, hemorragias, fraqueza muscular e danos ao sistema renal e hepático (GAUTAM *et al.*, 2014; TABARAKI *et al.*, 2014; AMARASINGHE e WILLIAMS, 2007).

Vários métodos são desenvolvidos para a remoção e/ou recuperação de íons metálicos presentes em efluentes industriais (SIMATE e NDLOVU, 2014; BLÁZQUEZ *et al.*, 2010). Esses efluentes podem ser tratados através de precipitação química, filtração, recuperação eletrolítica, troca iônica e osmose reversa (AL-SHANNAG *et al.*, 2015; GAUTAM *et al.*, 2014). De maneira geral esses métodos permitem a descontaminação de efluentes contendo íons metálicos com bons resultados, mas possuem a desvantagem de ter um alto custo de implantação e operação (MISHRA *et al.*, 2014; ALOMÁ *et al.*, 2012; KHATTAR, 2009).

A busca de alternativas para o tratamento de efluentes industriais contendo íons metálicos vem se destacando, e dentro deste contexto, enfatiza-se a pesquisa de métodos envolvendo processos de bioissorção (KIM *et al.*, 2015). A bioissorção é um processo no qual se utilizam sólidos de origem vegetal ou microrganismos na retenção, remoção ou recuperação de íons metálicos em solução aquosa (KULKARNI *et al.*, 2014). Entre os bioissorventes, destacam-se, devido a sua alta capacidade de acumular íons metálicos, a biomassa de resíduos agroindustriais, fungos, algas e plantas aquáticas (GAUTAM *et al.*, 2014; MOREIRA, 2010).

A remoção de íons metálicos e outros poluentes com emprego de plantas aquáticas é reportada como um método eficiente e de baixo custo (KUMARI e TRIPATHI, 2015). A macrófita aquática *Typha domingensis* comumente chamada de Taboa é utilizada em sistemas de tratamento de esgotos domésticos e efluentes industriais. A maioria dos trabalhos realizados com macrófitas aquáticas envolvem a aplicação da planta viva em leito de macrófitas atuando como filtro biológico (GOMES *et al.* 2014; ALI *et al.* 2013; VYMAZAL, 2013; KLINK *et al.* 2013). Outra aplicação é a utilização da massa seca da taboa no tratamento de efluentes industriais contendo íons metálicos.

A aplicação de bioissorventes para remoção de íons metálicos em soluções aquosas fazem parte das novas tecnologias para o tratamento de efluentes industriais. Neste sentido foram realizados estudos com a planta Taboa (*Typha domingensis*) como bioissorvente de íons metálicos chumbo e níquel.

2 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial de utilização da macrófita aquática *Typha domingensis* (Taboa) como bioissorvente para remoção de íons metálicos chumbo (Pb^{2+}) e níquel (Ni^{2+}) em solução aquosa.

2.1 Objetivos Específicos

- a) Preparar o bioissorvente a partir da massa seca da folha, caule e raiz da macrófita aquática *Typha domingensis* (Taboa);
- b) Caracterizar a massa seca da folha, do caule e da raiz da macrófita aquática *Typha domingensis* (Taboa), visando a sua utilização como bioissorvente;
- c) Avaliar o efeito do pH na capacidade de adsorção de íons metálicos chumbo (Pb^{2+}) e níquel (Ni^{2+}) sobre os bioissorventes;
- d) Avaliar o efeito da dosagem de bioissorvente na capacidade de adsorção de íons metálicos chumbo e níquel;
- e) Avaliar através de modelos cinéticos e de equilíbrio, o mecanismo e a capacidade de adsorção de íons chumbo e níquel sobre os bioissorventes;
- f) Avaliar a capacidade de remoção do íon metálico níquel de águas residuais de uma indústria de galvanoplastia.
- g) Propor um sistema alternativo de tratamento de efluentes industriais do processo de galvanoplastia.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Metais Pesados

Segundo Pino (2005), os metais pesados constituem um grupo de aproximadamente 40 elementos. Um metal é considerado pesado quando, em sua forma elementar, apresentar uma densidade igual ou superior a $5,0 \text{ g cm}^{-3}$ (BILAL *et al.*, 2013).

De acordo com Volesky (2001), os metais pesados podem ser encontrados em seu estado elementar, o que indica que não sofreram modificações, ou em forma de íons e complexos. Na forma de complexos podem distribuir-se no ar, água, ou solo, às vezes mudando seu estado de oxidação, ou incorporando-se aos seres vivos. Os metais pesados podem ser classificados em dois grupos (PINO, 2005):

- a) *Oligoelementos ou micronutrientes*: São requeridos em quantidades pequenas por plantas e animais, sendo necessários para que os organismos completem o ciclo vital. Neste grupo se encontram os principais elementos: arsênio (As), boro (B), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), molibdênio (Mo), manganês (Mn), níquel (Ni), selênio (Se) e zinco (Zn).
- b) *Metais pesados sem uma determinada função biológica*: que em quantidades elevadas no organismo produzem doenças; são tóxicos e apresentam a propriedade de serem acumulados em organismos vivos. Neste grupo se encontram os elementos: cádmio (Cd), mercúrio (Hg), chumbo (Pb), antimônio (Sb) e bismuto (Bi).

A poluição ambiental por íons metálicos tornou-se um grande problema para a sociedade com o aumento da industrialização (ALI *et al.*, 2013). Resíduos sólidos e efluentes industriais contendo íons metálicos sem tratamento adequado provocam graves problemas ambientais (FU e WANG, 2011; ALPATOVA *et al.* 2004).

Ghasemi *et al.* (2014), Bilal *et al.* (2013) e Sud *et al.* (2008) destacam os principais íons metálicos perigosos presentes em efluentes industriais: chumbo (Pb), cromo (Cr), cobre (Cu), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), zinco (Zn) e níquel (Ni). A Tabela 1 apresenta alguns contaminantes contendo metais pesados presentes em efluentes industriais (GAUTAM *et al.*, 2014; JESUS, 2010).

Tabela 1. Principais contaminantes presentes em efluentes industriais.

Contaminantes	Aplicação industrial
<i>Cloreto de mercúrio</i>	Fabricação de monômeros
<i>Cromo hexavalente</i>	Galvanoplastia, curtumes, tintas, explosivos
<i>Cloreto de cobre</i>	Galvanoplastia
<i>Nitrato de cobre</i>	Tinturas têxteis, inseticidas
<i>Sulfato de cobre</i>	Curtimento, galvanoplastia, tintura
<i>Acetato de chumbo</i>	Impressoras, tinturarias, fabricação de outros sais de chumbo
<i>Cloreto de chumbo</i>	Fósforos, explosivos
<i>Sulfato de chumbo</i>	Pigmentos, baterias, litografia
<i>Nitrato de mercúrio</i>	Explosivos
<i>Cloreto de níquel</i>	Galvanoplastia
<i>Nitrato de níquel</i>	Galvanoplastia
<i>Zinco</i>	Galvanoplastia
<i>Cloreto de níquel</i>	Fabricação de papel, tintas

Adaptado de Gautam *et al.*, 2014.

Os resíduos industriais contendo metais pesados, são classificados, segundo a norma brasileira ABNT NBR 10004:2004, como perigosos (ABNT, 2004). Esses resíduos ou efluentes contaminados devem ser segregados e encaminhados para aterros industriais.

No Brasil, os parâmetros físico-químicos e microbiológicos para despejo de efluentes industriais em corpos hídricos devem obedecer aos limites estabelecidos pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) através da Resolução CONAMA N°. 357/05 e complementada pela Resolução CONAMA N°. 430/11.

Na Tabela 2, são apresentados os limites máximos aceitáveis para lançamento de efluentes em corpos hídricos, segundo o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente).

Tabela 2. Limites máximos para lançamento de íons metálicos em corpos hídricos.

íon metálico	CONAMA
	(Conselho Nacional do Meio Ambiente) (<i>mg L⁻¹</i>)
<i>Cádmio</i>	0,2
<i>Chumbo</i>	0,5
<i>Cobre dissolvido</i>	1,0
<i>Cromo (III)</i>	1,0
<i>Cromo (VI)</i>	0,1
<i>Níquel total</i>	2,0
<i>Zinco total</i>	5,0

Adaptado de CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, Resolução n° 430/11.

3.2 Toxicidade dos metais pesados

Kamari *et al.* (2014), citam os efeitos danosos dos metais pesados em organismos vivos, principalmente o desenvolvimento de tumores cancerígenos. Esses efeitos no organismo humano são apresentados na Tabela 3 (NGUYEN *et al.*, 2013; POZEBON *et al.*, 1999)

Tabela 3. Efeitos da intoxicação por metais pesados.

Elemento	Efeitos no organismo humano
Cádmio (Cd)	Ocasional perda de peso, hemorragia, rinofaringite, fibrose dos brônquios, efizema pulmonar e danos ao fígado e rins. Câncer de pulmões e próstata;
Chumbo (Pb)	Saturnismo (cólicas abdominais, tremores, fraqueza muscular, lesão renal e cerebral). Causa danos ao sistema nervoso central, cérebro e sistema reprodutor;
Cromo (Cr)	Asma (bronquite) e câncer;
Cobre (Cu)	Intoxicação e lesões hepáticas;
Mercúrio (Hg)	Intoxicação do sistema nervoso central, fígado, rins;
Níquel (Ni)	Câncer de pulmão e seios paranasais, irritação gástrica;
Zinco (Zn)	Bioacumulativo.

Adaptado de Nguyen *et al.* (2013).

O chumbo (Pb) é um metal cinza-azulado (massa atômica 207,19; ponto de fusão 327,5 °C e ponto de ebulição 1740,0 °C). O sulfeto de chumbo (galena) é a mais importante fonte primária de chumbo e a principal fonte comercial (MAHAN e MYERS, 1987). O metal chumbo devido ao seu baixo ponto de fusão, possui a facilidade em formar ligas metálicas é utilizado na fabricação de armas, adornos e utensílios (PAULING, 1966). O chumbo pode ser utilizado na forma de metal, puro ou ligado a outros metais, ou como compostos químicos, principalmente na forma de óxidos. O chumbo metálico é empregado em indústrias químicas e de construção, como ingrediente em soldas, lâminas de proteção contra radiações ionizantes (proteção radiológica), material de revestimento na indústria automotiva. Os óxidos de chumbo são usados em placas de baterias elétricas e acumuladores, esmaltes, vidros e componentes para borracha (RUSSELL, 1994).

Segundo Moreira e Moreira (2004), a toxicidade do chumbo gera desde efeitos claros, ou clínicos, até efeitos sutis, ou bioquímicos. Cao *et al.* (2015) e Ghasemi *et al.* (2014), citam que o chumbo é altamente tóxico mesmo em baixas concentrações. Os efeitos toxicológicos do chumbo incluem a anemia, esterilidade, hipertensão, retardamento mental e dificuldade de aprendizagem (TABARAKI *et al.*, 2014). Anastopoulos *et al.* (2013), descrevem que o envenenamento por chumbo causa severos danos aos seres humanos, particularmente para os

rins, fígado e sistema nervoso central. Sardella *et al.* (2015), relatam a acumulação de chumbo em ossos, prejudicando o crescimento infantil.

O níquel (Ni) é um metal branco ligeiramente amarelado (massa atômica 58,69; ponto de fusão 1455,0 °C e ponto de ebulição 2913,0 °C), cuja concentração na superfície terrestre é da ordem de 0,008%. Tem como principais características a ductibilidade e maleabilidade (COMAN *et al.* 2013; PAULING, 1966). O níquel é encontrado com frequência na natureza sob a forma de sulfeto, NiS (MAHAN e MYERS, 1987). O íon níquel II, ou íon níqueloso, Ni²⁺, quando adicionado a uma de base forte, precipita o hidróxido níqueloso Ni(OH)₂ de coloração verde (RUSSELL, 1994).

O níquel é utilizado em diversas ligas, como o aço inoxidável, em galvanização, fundições, catalisadores, baterias, eletrodos e moedas (RUSSELL, 1994). Asberry *et al.* (2014) relatam casos de câncer de nariz, garganta e pulmão devido a exposição ao níquel. A ingestão de água contaminada com o níquel pode causar danos ao sistema respiratório, distúrbios gastrointestinais, problemas renais, dermatites, fibrose pulmonar e problemas gastrointestinais (KULKARNI *et al.* 2014; MISHRA *et al.* 2014). De acordo com Salem e Awwad (2014), o aumento da incidência de casos de câncer são os principais problemas de saúde relatados devido a exposição ao níquel.

Devido a toxicidade dos íons metálicos são necessários sistemas de tratamento de efluentes industriais para minimizar os problemas ambientais e atender a legislação vigente.

3.3 Processos convencionais de tratamento de efluentes contendo íons metálicos

Os íons metálicos lançados em corpos hídricos, sem tratamento adequado, causam vários problemas ambientais, portanto esses efluentes devem ser tratados (TANG *et al.*, 2013). Os efluentes industriais podem ser tratados através de precipitação química, recuperação eletrolítica, troca iônica, adsorção e processos de separação por membranas (CALERO *et al.* 2013; BLÁZQUEZ *et al.*, 2010). De maneira geral esses métodos permitem a descontaminação de efluentes contendo íons metálicos com bons resultados (KUMARI e TRIPATHI, 2015).

As vantagens e desvantagens dos métodos convencionais de tratamento de efluentes

contendo íons metálicos estão representados na Tabela 4 (GAUTAM *et al.* 2014; NGUYEN *et al.* 2013):

Tabela 4. Vantagens e desvantagens dos sistemas de tratamento de efluentes.

Método	Vantagem	Desvantagem
<i>Precipitação química e filtração</i>	Simples; Baixo custo;	Para altas concentrações tem custo elevado; Produz lodos;
<i>Coagulação e floculação</i>	Melhor sedimentação do lodo e menor tempo de remoção dos sólidos suspensos;	Maior produção de lodo e custos com reagentes químicos;
<i>Eletrodialise</i>	Possibilita a recuperação dos metais;	Para altas concentrações tem um custo elevado;
<i>Troca iônica</i>	Efetivo; Possível recuperação do metal;	Sensível à presença de partículas; Resinas de custo elevado;
<i>Osmose reversa</i>	Efluente puro (para reciclagem);	Altas pressões; Custo elevado;
<i>Adsorção</i>	Adsorventes convencionais (carvão ativado).	Não efetivo para alguns metais; Custo elevado (carbonização/ativação).

Adaptado de Gautam *et al.*, (2014).

A precipitação química é uma técnica amplamente utilizada no tratamento de efluentes contendo íons metálicos (AL-SHANNAG *et al.* 2015; FU e WANG, 2011). É um método simples e de fácil operação. Os íons metálicos são precipitados principalmente na forma de hidróxidos e carbonatos. Os agentes precipitantes utilizados são o hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e carbonato de sódio. A Equação 1 apresenta o mecanismo de remoção do íon metálico por precipitação (BARAKAT, 2011):



Em que:

M^{2+} : íon metálico dissolvido;

OH^- : agente precipitante;

$M(OH)_2$: hidróxido do metal precipitado.

A precipitação química é indicada para uma ampla faixa de concentrações de íons metálicos (BARAKAT, 2011). Segundo Coman *et al.* (2013), o ajuste do pH na faixa de 9,0 a 10,0 promove uma taxa de precipitação mais efetiva. O precipitado formado pode ser separado da solução por sedimentação ou filtração (BILAL *et al.*, 2013).

O processo de coagulação seguida da floculação é um sistema muito utilizado para tratamento de efluentes contendo íons metálicos. Tem como ação principal a desestabilização das partículas coloidais pela adição de um coagulante (sais de alumínio ou ferro) fazendo com

que estes superem as forças de repulsão das partículas formando um floco. O pH ideal para o processo de coagulação é 9,0 a 11,0. O precipitado formado após a floculação pode ser separado da solução por sedimentação ou decantação (BILAL *et al.* 2013).

A troca iônica é um dos métodos mais aplicados para remoção de íons metálicos em efluentes industriais (COMAN *et al.*, 2013). No processo de troca iônica são empregadas resinas trocadoras de íons que sequestram os íons presentes em solução por meio de uma reação química e os acumulam. Por esse motivo as resinas necessitam ser frequentemente regeneradas com ácidos ou bases, para serem usadas novamente (BARAKAT, 2011).

A osmose reversa é um processo no qual uma solução contaminada com íons metálicos passa, a altas pressões, por uma membrana semipermeável na qual retém os íons metálicos e permite a passagem da solução (FU e WANG, 2011). É uma técnica capaz de remover uma ampla faixa de espécies dissolvidas em um efluente industrial (COMAN *et al.*, 2013).

A eletrodialise é uma técnica de separação eletroquímica na qual, membranas semipermeáveis e uma diferença de potencial são usadas para separar espécies iônicas de uma solução aquosa (COMAN *et al.*, 2013). A aplicação de um potencial elétrico entre dois eletrodos gera uma corrente elétrica que passa através da solução, causando a migração dos cátions em direção ao eletrodo negativo e dos ânions para o eletrodo positivo (BARAKAT, 2011).

3.4 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico no qual componentes de fase fluida são transferidos para a superfície da fase sólida (BARAKAT, 2011). O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado no tratamento de efluentes contendo íons metálicos (GORGIEVSKI *et al.* 2013). Segundo Podstawczyk *et al.* (2014) o carvão ativado tem como desvantagem o elevado custo.

3.4.1 Mecanismos de Adsorção

A adsorção é uma operação a partir da qual fica evidenciada a capacidade de certos sólidos em acumular na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas (CHOJNACKA, 2010; JESUS, 2010; BRASIL *et al.*, 2007). No estudo de adsorção

denomina-se adsorvato a espécie que se adsorve à superfície sólida e o sólido com essa propriedade é chamado adsorvente (COMAN *et al.*, 2013; JESUS, 2010).

A remoção de íons metálicos é estabelecida por processos físicos e químicos ocorridos entre adsorvente e adsorvato (LIU e LI, 2014; KURNIAWAN, 2006). Os processos de adsorção classificam-se em adsorção física e adsorção química (CARDOSO, 2012; OLIVEIRA, 2011):

- a) Adsorção Física: esse processo também é denominado de adsorção de *Van der Waals* ou Fisissorção, e é causada por forças de interação entre as moléculas. Neste tipo de adsorção a ligação é fraca, ao nível de forças de *Van der Waals*, atração como a de moléculas no estado líquido. Podem formar-se camadas moleculares sobrepostas.
- b) Adsorção Química: também conhecido por quimissorção, envolve interações específicas entre o adsorvente e o adsorvato com energia quase tão alta quanto a de formação de ligações químicas. Neste tipo de adsorção se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada).

Na Tabela 5, são apresentadas as principais diferenças entre as adsorção física e adsorção química (CARDOSO, 2012):

Tabela 5. Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de Van der Waals	Ligações químicas
Espécie adsorvida conserva sua natureza	A espécie adsorvida sofre uma transformação dando origem a uma espécie diferente
A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato quanto do adsorvente
Especificidade baixa	Especificidade alta
Adsorção possível em multicamadas	Adsorção no máximo em monocamadas
Fácil dessorção	A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas

Adaptado de Cardoso, (2012).

O processo de adsorção de íons metálicos é influenciado por vários fatores: natureza do adsorvente, adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície do material. Do mesmo modo, a natureza do adsorvato, depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem: temperatura, pH, natureza do solvente e dosagem do biossorvente utilizada. Outro fator

importante é a presença de espécies diferentes do adsorvato, que podem provocar competição por sítios de adsorção (NGUYEN *et al.* 2013).

O processo de adsorção, representado na Figura 1, pode ser explicado por uma sequência de passos envolvendo mecanismos de transferência de massa e difusão (MONTANHER, 2009):

- (a) Transporte do adsorvato da fase aquosa para o filme que envolve a partícula do adsorvente;
- (b) Transporte do adsorvato através do filme até a superfície das partículas do adsorvente (difusão externa);
- (c) Transferência do adsorvato da superfície para o interior das partículas do adsorvente, por difusão através dos poros (difusão intrapartícula);
- (d) Retenção dos íons nos sítios ativos do material adsorvente, através dos processos de sorção (adsorção e absorção).

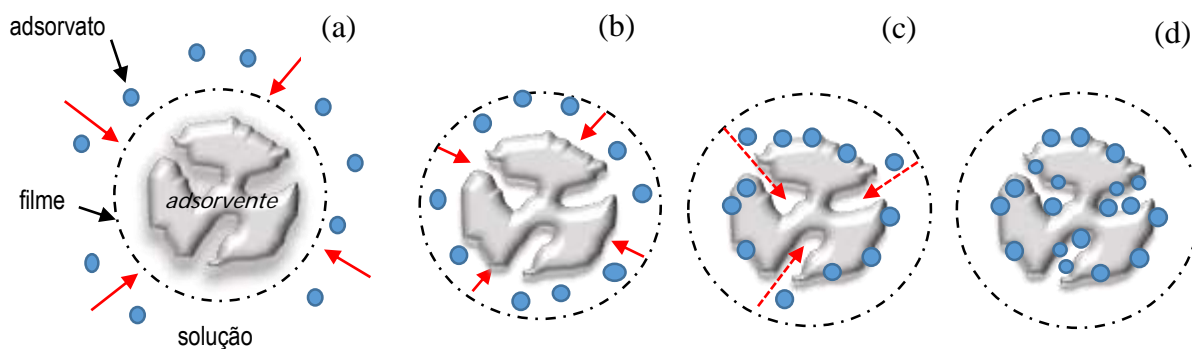


Figura 1. Diagrama dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção.

A adsorção tem início com a difusão das moléculas do adsorvato no filme da solução próximo as partículas do adsorvente (*difusão externa*). Uma vez na superfície do adsorvente, o adsorvato irá ligar-se aos sítios ativos na superfície externa do adsorvente pelos quais apresenta afinidade. A adsorção é, frequentemente, acompanhada pelo deslocamento das moléculas do adsorvato nos poros do adsorvente, ocorrendo a difusão do adsorvato nos poros do adsorvente (*difusão intrapartícula*) ocorrendo a interação com os sítios ativos disponíveis na superfície interna do adsorvente. Os mecanismos envolvidos nos processos de adsorção implicam no estudo cinético e na descrição do estado de equilíbrio (MONTANHER, 2009; OLIVEIRA, 2007).

3.4.2 Cinética de adsorção

Os estudos cinéticos de adsorção, são importantes para compreensão da interação adsorvente e o íon metálico, através da determinação de parâmetros como ordem de reação, constante de velocidade, taxa de adsorção inicial. A cinética de adsorção também estabelece os tempos necessários para se alcançar o equilíbrio para determinadas condições experimentais (KIM *et al.* 2015; SOUSA NETO, 2012).

Na maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato, as cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de cinética de pseudo primeira ordem e cinética de pseudo segunda ordem (OLIVEIRA, 2011).

Neste trabalho foram utilizadas as equações não-lineares para os modelos de cinética de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. Sousa Neto (2012), destaca que os modelos não lineares têm as seguintes vantagens:

- a) Os modelos não lineares têm uma base teórica e os parâmetros dos modelos fornecem um maior conhecimento sobre o fenômeno em estudo do que os modelos lineares;
- b) Os modelos não lineares, geralmente fornecem um bom ajuste, com menos parâmetros do que os modelos lineares;
- c) A transformação de um modelo não linear em um modelo linear implica em fazer suposições não realísticas sobre os erros (distribuição normal com variância constante);
- d) Há modelos que são intrinsecamente não lineares, isto é, não podem ser linearizados por transformação.

3.4.2.1 Cinética de pseudo primeira ordem

O modelo de cinética de pseudo primeira ordem é o mais utilizado para determinar a taxa de adsorção de um soluto em uma solução aquosa (SOUSA, 2007). Este modelo pode ser representado pela Equação 2:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q - q_t) \quad (2)$$

Em que:

q é a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t é a quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg g^{-1});

k_1 é a constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

A integração da Equação 2 nas condições de contorno $q_t=0$ em $t=0$ e $q_t=q_t$ em $t=t$ origina a Equação 3 na forma linear.

$$\ln(q_t - q_e) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3)$$

Após rearranjar a Equação 3 obtém-se a Equação 4 na forma não linear:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

3.4.2.2 Cinética de pseudo segunda ordem

No modelo de cinética pseudo segunda ordem a taxa de adsorção do processo pode ser representada pela Equação 5 (ROYER, 2008):

$$\frac{dq_t}{q_t} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

A integração da Equação 5 nas condições de contorno $q_t=0$ em $t=0$ e $q_t=q_t$ em $t=t$ origina a Equação 6 na forma linear.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

Após rearranjar a Equação 6 obtém-se a Equação 7 na forma não linear:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e^2 t} \quad (7)$$

Em que:

q_e é a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t é a quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg g^{-1});

t é o tempo (min);

k_2 é a constante de velocidade da reação de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

3.4.3 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção representa o equilíbrio sólido-líquido de um soluto (íon metálico) adsorvido em uma determinada massa de fase estacionária (sólido) e o remanescente na fase líquida. Deste modo a adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção (PEREIRA, 2012).

Segundo Volesky (2001), para se obter uma isoterma, coloca-se em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações iniciais e temperatura constante até atingir o equilíbrio, determinando-se, assim, a quantidade de material adsorvido. Na adsorção, o pH, a temperatura e, principalmente, o tipo de adsorvente são parâmetros que influenciam a forma da isoterma.

As isotermas de adsorção podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Na Figura 2 estão representadas as formas mais comuns de isotermas (McCABE, 2001).

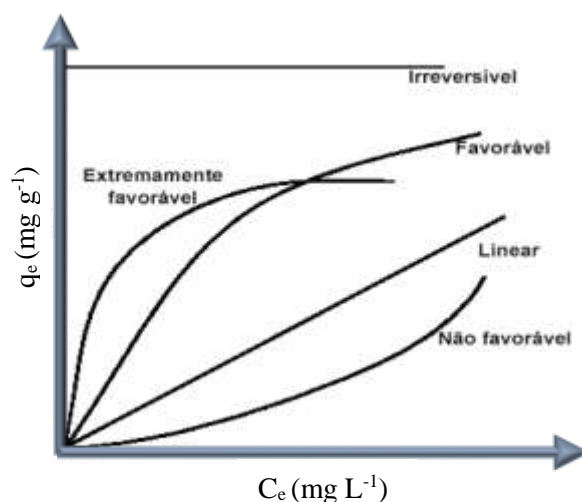


Figura 2. Classificação das isotermas de adsorção (McCabe, 2001).

A isoterma do tipo linear representa uma proporcionalidade direta da massa do adsorvato retido no adsorvente (q_e) e a concentração do adsorvato na solução (C_e). Desta maneira, quanto maior for a concentração do adsorvente, maior será a adsorção. As isotermas convexas são favoráveis e idealmente desejadas, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de adsorvente. As isotermas côncavas não são favoráveis, pois indicam que mesmo em grandes concentrações de adsorvente ocorre uma baixa adsorção (STACHIW, 2008).

Embora sejam conhecidos diferentes modelos de isotermas para o ajuste dos dados da adsorção de espécies em solução, os modelos de Langmuir e de Freundlich são os mais utilizados para descrever a adsorção de espécies inorgânicas ou orgânicas, presentes em solução de monocomponentes, em diferentes materiais (WANG e CHEN, 2009; VIJAYARAGHAVAN *et al.* 2006).

3.4.3.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada num número finito de sítios ativos distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente. Cada sítio ativo é ocupado somente por uma molécula ou íon do adsorvato, não existindo interações entre elas (VOLESKY, 1995).

O modelo de Langmuir permite determinar a máxima remoção do metal (q), possuindo dois parâmetros ajustáveis (q_m) que representa o número de sítios ativos disponíveis por grama de adsorvente e k_L que representa a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato. A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 8 (VAGHETTI, 2009):

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (8)$$

Em que:

q_e é a quantidade de adsorbato retido no sólido no equilíbrio (mg g^{-1});

q_m é a capacidade máxima do metal adsorvido (mg g^{-1});

k_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1});

C_e é a concentração do adsorbato em solução no equilíbrio (mg L^{-1}).

O fator de separação R_L , é um parâmetro adimensional de Langmuir, permite avaliar a forma da isoterma e prever a viabilidade de um processo em particular. O fator de separação R_L é definido pela Equação 9 (MONTANHER, 2009).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_i} \quad (9)$$

Em que:

R_L é o fator de separação de Langmuir (L mg^{-1});

C_i é a concentração inicial do metal na solução (mg L^{-1});

k_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}).

Processos favoráveis apresentam fatores de separação inferiores à unidade ($0 < R_L < 1$). Valores de $R_L = 1$ indicam isotermas lineares; $R_L > 1$ indicam isotermas desfavoráveis (PEZOTI JUNIOR *et al.*, 2014).

3.4.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich estabelece uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução, é aplicada em casos não ideais, pois considera superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas, sugerindo que os sítios ligantes não são iguais quanto à capacidade de adsorção (VOLESKY, 1995). A isoterma de Freundlich é representada pela Equação 10.

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (10)$$

Em que:

q_e é a quantidade de adsorbato retido no sólido no equilíbrio (mg g^{-1});

k_f é a constante de Freundlich (L g^{-1});

C_e é a concentração do adsorbato em solução no equilíbrio (mg L^{-1});

n é a constante relacionada à capacidade de adsorção do adsorvente.

3.5 Bioissorção

A bioissorção é um processo no qual se utilizam sólidos de origem biológica (biomassa) na adsorção de íons metálicos ou outros componentes de uma solução aquosa (CHAO *et al.* 2014; WANG e CHEN, 2009; VOLESKY, 2001; COSSICH, 2000).

A biomassa com a capacidade de adsorver íons metálicos ou outros contaminantes, é denominada de bioissorvente. Os bioissorventes são oriundos de alguma forma biológica. A biomassa pode ser ativa (*com atividade metabólica*: fungos, bactérias, leveduras e plantas aquáticas) ou inativa (*sem atividade metabólica*: resíduos agroindustriais, resíduos industriais e resíduos florestais) (VOLESKY, 1995).

Nguyen *et al.* (2013), relatam que no processo de bioissorção, a captura dos íons metálicos pela biomassa ativa (microrganismos ou plantas aquáticas) é um processo complexo envolvendo rotas metabólicas. Já o processo de remoção de íons metálicos pela biomassa inativa, é um processo estabelecido por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície do bioissorvente (VOLESKY, 2001).

Segundo Wang e Chen (2009), a biomassa é constituída por macromoléculas que apresentam grupos funcionais tais como: hidroxil (-OH), carboxil (-COOH), amina (-NH₂), amida (-CONH₂), carbonila (-C=O), tiol (-SH), sulfato (-OSO₃H), fosfato (-OPO₃H₂). Nguyen *et al.* (2013), citam esses grupos funcionais como os principais sítios ativos para adsorção de íons metálicos, sendo os átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre os ligantes devido à capacidade de doação de um par de elétrons.

3.5.1 Bioissorventes

A busca de alternativas aos métodos convencionais impulsionou a pesquisa sobre utilização de diferentes bioissorventes na adsorção de íons metálicos (KIM *et al.*, 2015; AHMADI *et al.*, 2014; ESPOSITO *et al.*, 2001; DEMIRBAS, 2008). De acordo com Demirbas (2008), as principais vantagens apresentadas na utilização de bioissorventes são:

- a) Possuem inexpressivo valor comercial decorrente do fato de serem sobras de processos produtivos ou por estarem disponíveis na natureza em quantidades apreciáveis;
- b) Normalmente o bioissorvente tem origem regionalizada, podendo ser utilizado por indústrias situadas na mesma região, resultando na minimização dos custos com transporte;

-
- c) São de beneficiamento simples e robusto, sem que ocorra necessidade de emprego de insumos ou reagentes químicos;
 - d) São oriundos de fontes renováveis, o que garante a sustentabilidade do processo;
 - e) O emprego de biossorventes apresenta alta eficiência no tratamento de efluentes contendo baixas concentrações de íons metálicos;
 - f) O impacto ambiental e os custos de implementação são inferiores àqueles dos métodos físicos e químicos (BLÁSQUEZ *et al.*, 2010).

A biomassa inativa destaca-se entre os biossorventes, devido à alta capacidade de acumular íons metálicos (GAUTAM *et al.*, 2014; MOREIRA, 2010). Pietrobelli (2007), descreve as vantagens da utilização da biomassa inativa, em relação à biomassa ativa:

- a) Não há necessidade do controle de toxicidade;
- b) Não há necessidade de adição de nutrientes, aclimatização para sobrevivência da biomassa;
- c) O processo de biossorção é rápido variando de alguns minutos a poucas horas;
- d) O metal pode ser recuperado através de processos de dessorção;
- e) A preparação do biossorvente envolve tratamentos físicos de baixo custo como: lavagem, secagem, trituração (moagem) e peneiração (VAGHETTI, 2009);
- f) A utilização de biomassa inativa reduz os custos de implantação, pois o sistema de tratamento de efluentes é mais compacto;
- g) O potencial para melhorias de processos biológicos é limitado, qualquer alteração pode inativar o processo de biossorção.

Vários estudos foram realizados para adsorção de íons metálicos a partir de biomassas inativas (ou mortas), tais como: caroço de azeitona (MARTÍN-LARA *et al.*, 2014); caroço de ameixa (SALEM e AWWAD, 2014), casca de maracujá (CHAO *et al.*, 2014; GEROLA *et al.*, 2013), casca de mandioca (SIMATE e NDLOVU, 2014), palha de cevada (ARSHADI *et al.*, 2014), palha de arroz (DING *et al.*, 2012), bagaço de cana-de-açúcar (ALOMÁ *et al.*, 2012), sementes de melão (AKAR *et al.*, 2012), casca de amendoim (WITEK-KROWIAK *et al.*, 2011), farelo de trigo (GORGIEVSKI *et al.*, 2013; FAROOQ *et al.*, 2010), casca de côco (SOUSA NETO, 2012; MOREIRA, 2010; VARGAS *et al.*, 2010; SOUSA, 2007; PINO, 2005), bagaço da laranja (MONTANHER, 2009), cascas de nozes (VAGHETTI, 2009), entre outros.

Além dos estudos utilizando a biomassa de resíduos agroindustriais, há pesquisas envolvendo o uso de plantas aquáticas (macrófitas) como o aguapé, alface d'água no tratamento de efluentes contendo íons metálicos (FOSSO-KANKEU e MULABA-BAFUBIANDI, 2014; MUFARREGE *et al.*, 2014; VYMAZAL, 2013; SILVA *et al.*, 2006).

3.6 Macrófitas aquáticas0

As macrófitas aquáticas são formas macroscópicas de vegetação aquática, cujas partes estão, permanentemente ou por alguns meses do ano, submersas em água ou flutuantes em sua superfície. As macrófitas são classificadas da seguinte maneira (OLIVEIRA, 2010; TRINDADE *et al.*, 2010):

- a) *Macrófitas aquáticas submersas enraizadas ou fixas*: são enraizadas e crescem totalmente submersas na água, normalmente emitem as estruturas reprodutivas acima do nível de água.
- b) *Macrófitas aquáticas submersas livres*: permanecem flutuando submersas na água. Geralmente prendem-se a pecíolos e caules de outras macrófitas;
- c) *Macrófitas aquáticas com folhas flutuantes ou flutuantes fixas*: são enraizadas e com folhas flutuando na superfície da água;
- d) *Macrófitas aquáticas flutuantes livres*: permanecem flutuando com as raízes abaixo do nível da superfície da água;
- e) *Macrófitas aquáticas emergentes ou emersas*: enraizadas, porém com folhas podendo alcançar grande altura acima do nível d'água;
- f) *Anfíbias*: encontradas na interface água-terra, tolerantes à seca;
- g) *Epífitas*: espécies se estabelecem e se desenvolvem sobre indivíduos de espécies flutuantes livres ou fixas.

A Figura 3 detalha essa classificação, refletindo o grau de adaptação destas plantas ao meio aquático.

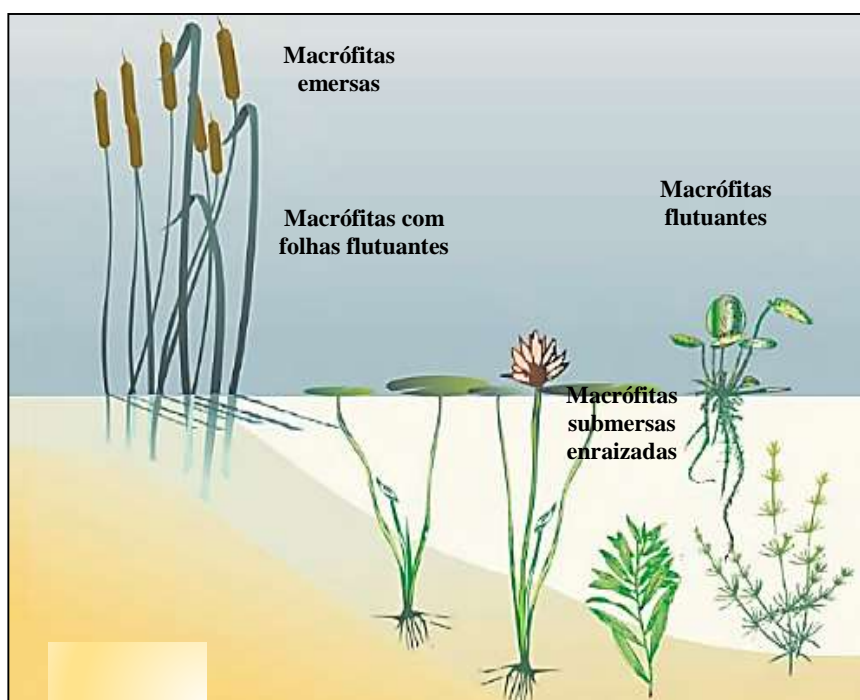


Figura 3. Classificação das principais macrófitas aquáticas (Thomaz e Bini, 2003).

3.6.1 *Typha domingensis* (Taboa)

A macrófita aquática *Typha* pertence à família *Typhaceae*, são plantas herbáceas perenes que crescem em brejos e alagadiços, com altura variando de 2 a 4 metros. Esta família é monotípica, contendo o único gênero *Typha* que é de distribuição cosmopolita, sendo encontrado em ambos os hemisférios nas regiões temperadas, subtropicais e tropicais (GALLARDO-WILLIAMS *et al.* 2014; GOMES *et al.* 2014; VYMAZAL, 2013).

As espécies mais conhecidas são a *Typha domingensis*, *Typha latifolia* e *Typha angustifolia* (ZHANG *et al.*, 2008). A Figura 4 mostra uma vista parcial da macrófita aquática *Typha* (WUZELLA *et al.*, 2011).



Figura 4. Macrófita aquática *Typha* (Wuzella *et al.*, 2011).

Propaga-se por sementes e vegetativamente formando densos agrupamentos. Seus rizomas são comestíveis, possuindo importante valor proteico para dietas alimentares (BIANCO *et al.*, 2003). Sua inflorescência ocorre, mais ou menos, na altura das folhas, com longo pedúnculo provido de folhas caulinas e longa espiga terminal. As flores são masculinas no ápice e femininas na base. É muito frequente em margens de lagos, reservatórios, canais de drenagem e várzeas (SILVA, 2009; KINUPP, 2007).

A macrófita *Typha domingensis* é conhecida nos estados brasileiros pelos seguintes nomes: taboa, tabua, partasana, paineira-de-flecha, paineira-do-brejo, espadana, landim, capim-de-esteira, pau-de-lagoa, erva-de-esteira e paina-de-flecha (VALENTIM, 1999).

A Figura 5 apresenta as partes da planta (flor, folhas, caule e raiz) (WUZELLA *et al.*, 2011; ALMEIDA *et al.*, 2007). Neste trabalho foi utilizado o nome usual de “Taboa” para referir-se a macrófita aquática *Typha domingensis*.

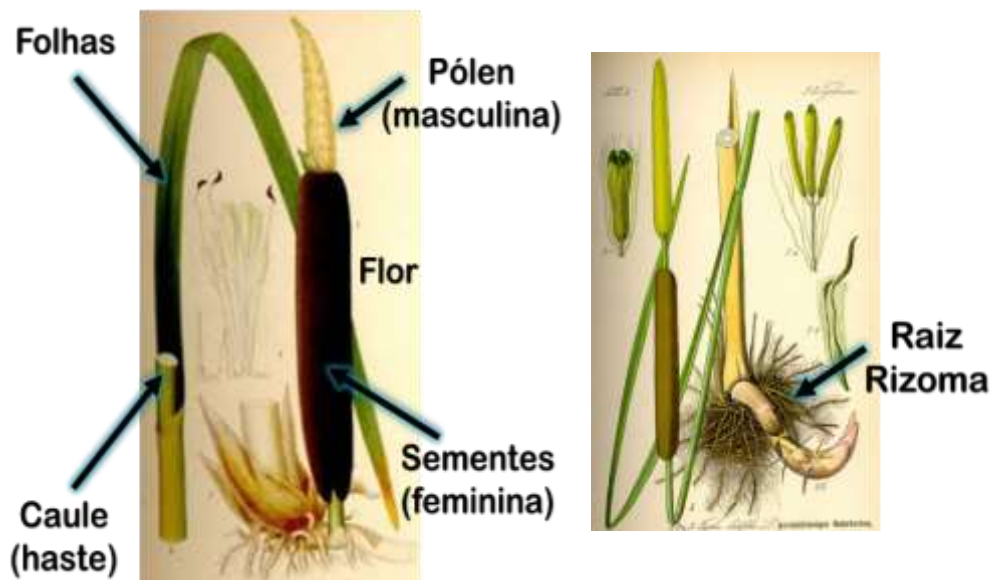


Figura 5. Partes da planta (flor, folha, caule e raiz) da *Typha domingensis* (Almeida *et al.*, 2007).

A macrófita aquática *Typha domingensis* possui importância comercial, pois serve de matéria prima para confecção de móveis e extração de celulose. Pott e Pott (2000), destacam ainda as seguintes utilizações:

- a) Forrageira eventual após queimadas;
- b) Planta inteira comestível. O pólen serve para doces, caule para saladas e refogados;
- c) Produz excelente fibra têxtil; serve na confecção de estofados, vedação contra água, isolante térmico;
- d) Confecção de artesanatos, capacho, cestos, chapéus, cintos e compensados;
- e) Serve como biofertilizante e biogás;
- f) Utilizada como filtro biológico para tratamento de esgotos domésticos, efluentes industriais e remoção de metais pesados.

Sob o ponto de vista negativo, essas plantas provocam desequilíbrio, tornando-se infestantes em açudes e várzeas úmidas (SILVA *et al.*, 2012). Silveira (2007), relata que essas macrófitas podem ser prejudiciais quando formam grandes populações, sendo consideradas como plantas invasoras. Outro fator negativo é que nos povoamentos de taboas existem excelentes condições para a reprodução de mosquitos (BIANCO *et al.*, 2003).

3.6.2 Tratamento de efluentes através de macrófitas aquáticas

A utilização de macrófitas aquáticas no tratamento de resíduos líquidos é um método simples e econômico, principalmente no tratamento final (polimento) de soluções, que contêm baixas concentrações de íons metálicos (MUFARREGE *et al.*, 2013; ALI *et al.*, 2013).

As macrófitas assimilam poluentes diretamente nos seus tecidos e também atuam como filtro biológico na purificação da água (KUMARI e TRIPHATHI *et al.*, 2015). Entretanto, o grande problema deste sistema refere-se à dificuldade de remoção e destino final destas plantas, devido à elevada quantidade de biomassa gerada pela alta produtividade vegetal em ambiente com alta concentração de nutrientes e matéria orgânica (REZIC, 2013).

A utilização de macrófitas aquáticas secas apresentam uma série de vantagens: a quantidade de biomassa final diminui consideravelmente podendo ser envasado, armazenado, transportado e usado a granel ou em filtros no tratamento de efluentes líquidos contendo íons metálicos (ALI *et al.*, 2013; COSTA *et al.*, 2004).

Alguns trabalhos são relatados utilizando a massa seca de macrófitas aquáticas na remoção de íons metálicos em soluções aquosas. Li *et al.* (2013) estudaram a utilização da massa seca das raízes da macrófita *Eichhornia crassipes* na remoção de íons cobre e cromo em soluções. A massa seca da macrófita *Lemma perpusilla Torr* foi utilizada na remoção de íons chumbo de soluções aquosas (TANG *et al.*, 2013). Miretzky *et al.* (2006) utilizaram a massa seca de macrófitas (*Spirodela intermedia*, *Lemma minor* e *Pistia stratiotes*) para remoção de íons metálicos (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+}) em soluções aquosas.

Os estudos envolvendo a adsorção de íons metálicos utilizando a massa seca da macrófita aquática *Typha domingensis* são relativamente poucos. Abdel-Ghani *et al.* (2009) utilizaram a massa seca das folhas da *Typha domingensis* na remoção de íons ferro e zinco em soluções aquosas. Liu *et al.* (2011) e Sharain-Liew *et al.* (2011) estudaram adsorção do íon chumbo pela massa seca da macrófita aquática *Typha angustifolia*. Uma das aplicações mais recentes da utilização da massa seca da *Typha domingensis*, envolvem o estudo para a remoção de íons metálicos de efluentes líquidos industriais do processo de galvanoplastia.

3.7 Processo de galvanoplastia

A galvanoplastia é um tratamento de superfície que consiste em depositar um metal sobre um substrato, metálico ou não, através da redução química ou eletrolítica, e tem como objetivo proporcionar às peças maior proteção, melhoria na condutividade, auxílio na soldagem, melhor estética, aumento da dureza superficial e maior resistência à temperatura (FRANCO, 2011).

As peças são submetidas a banhos químicos ou eletrolíticos, seguidos de lavagens com água para enxágue das peças. Para cada tipo de acabamento existe uma sequência de tratamento, que necessita de águas de lavagem, produzindo efluentes líquidos com características diversas (BRESAOLA e CARRARA, 2000). O processo de galvanoplastia pode ser descrito pelas seguintes etapas (TOIGO *et al.*, 2009):

- a) *Etapa 1 - Desengraxe Químico*: São misturas de materiais inorgânicos com tensoativos para diminuição da tensão superficial. Tem a finalidade de remover sujidades da superfície das peças. Em seguida, é efetuada a lavagem e as águas residuais transferidas ao tanque de acúmulo específico.
- b) *Etapa 2 - Desengraxe Eletrolítico*: Destina-se à remoção de resíduos finos que persistiram na superfície das peças após o processo anterior. Na sequência faz-se a lavagem das peças e as águas residuais são transferidas ao tanque de acúmulo específico.
- c) *Etapa 3 - Ativação Ácida*: Tem a finalidade de neutralizar os eventuais traços de solução alcalina provenientes do banho anterior e ativar a superfície da peça para receber a próxima camada de metal eletrodepositado. A solução é composta de ácido sulfúrico a 10,0 %. A solução de ativação após exaurida, é transferida para o tanque de acúmulo de efluentes crômicos.
- d) *Etapa 4 - Cobreação Alcalina*: Tem por objetivo revestir eletroliticamente a superfície da peça com uma camada fina de cobre. Esta camada serve de base para a eletrodeposição de cobre. A solução do banho é composta por cianetos de sódio e cobre e hidróxido de sódio e opera a temperatura ambiente. A lavagem é efetuada em operação posterior e as águas são transferidas ao tanque de acúmulo de efluentes cianídricos.
- e) *Etapa 5 - Ativação Ácida*: Tem a finalidade de neutralizar os eventuais traços de solução alcalina provenientes do banho anterior e ativar a superfície da peça para receber a próxima camada de metal eletrodepositado. A solução é composta de ácido sulfúrico a 10,0%. Em seguida as peças são lavadas e as águas resultantes são enviadas ao tanque de efluentes ácidos. A solução de ativação após exaurida, é transferida para o tanque de acúmulo de efluentes crômicos.
- f) *Etapa 6 - Cobreação Ácida*: Tem por objetivo revestir eletroliticamente a superfície da peça com uma camada de cobre. Esta operação é composta por sulfato de cobre e ácido sulfúrico, realizada a temperatura ambiente. Em seguida as peças são lavadas e as águas resultantes são enviadas ao tanque de efluentes ácidos. A solução de ativação após exaurida, é transferida para o tanque de acúmulo de efluentes crômicos.
- g) *Etapa 7 - Niquelação Eletrolítica*: Sua finalidade é proteger a superfície da peça contra corrosões futuras e dar estética à peça para que após a cromagem, a mesma fique com ótima

aparência. A solução do banho é composta por sulfato e cloreto de níquel, ácido bórico e abrillantadores orgânicos que servem para realçar o brilho das peças. Opera em temperaturas entre 45,0°C e 55,0°C, com agitação e filtração contínua. Em seguida as peças devem ser lavadas e as águas resultantes são transferidas para o tanque de acúmulo de efluentes de níquel.

- h) *Etapa 8 - Cromo Decorativo*: Tem a finalidade de proteger a camada de níquel e efetivar o efeito decorativo azul brilhante característico de uma superfície cromada. O banho é composto basicamente por ácido crômico e opera em temperaturas entre 42,0 °C e 46,0 °C. A lavagem é feita para a remoção completa de resíduos de solução crômica. Estas águas são transferidas para o tanque de acúmulo de efluentes crômicos.

O processo de galvanoplastia é caracterizado pelo excessivo consumo de água, energia e pela geração de efluentes líquidos contendo íons metálicos. A elevada carga tóxica dos efluentes líquidos gerados no processo é composta, principalmente, por sais de cianeto e metais pesados como cobre, níquel e cromo, zinco entre outros (VAZ, 2009). Esses efluentes necessitam passar por um sistema de tratamento antes do lançamento no corpo receptor (PROENÇA, 2009). A Figura 6 mostra o fluxograma dos efluentes gerados no processo de galvanoplastia.

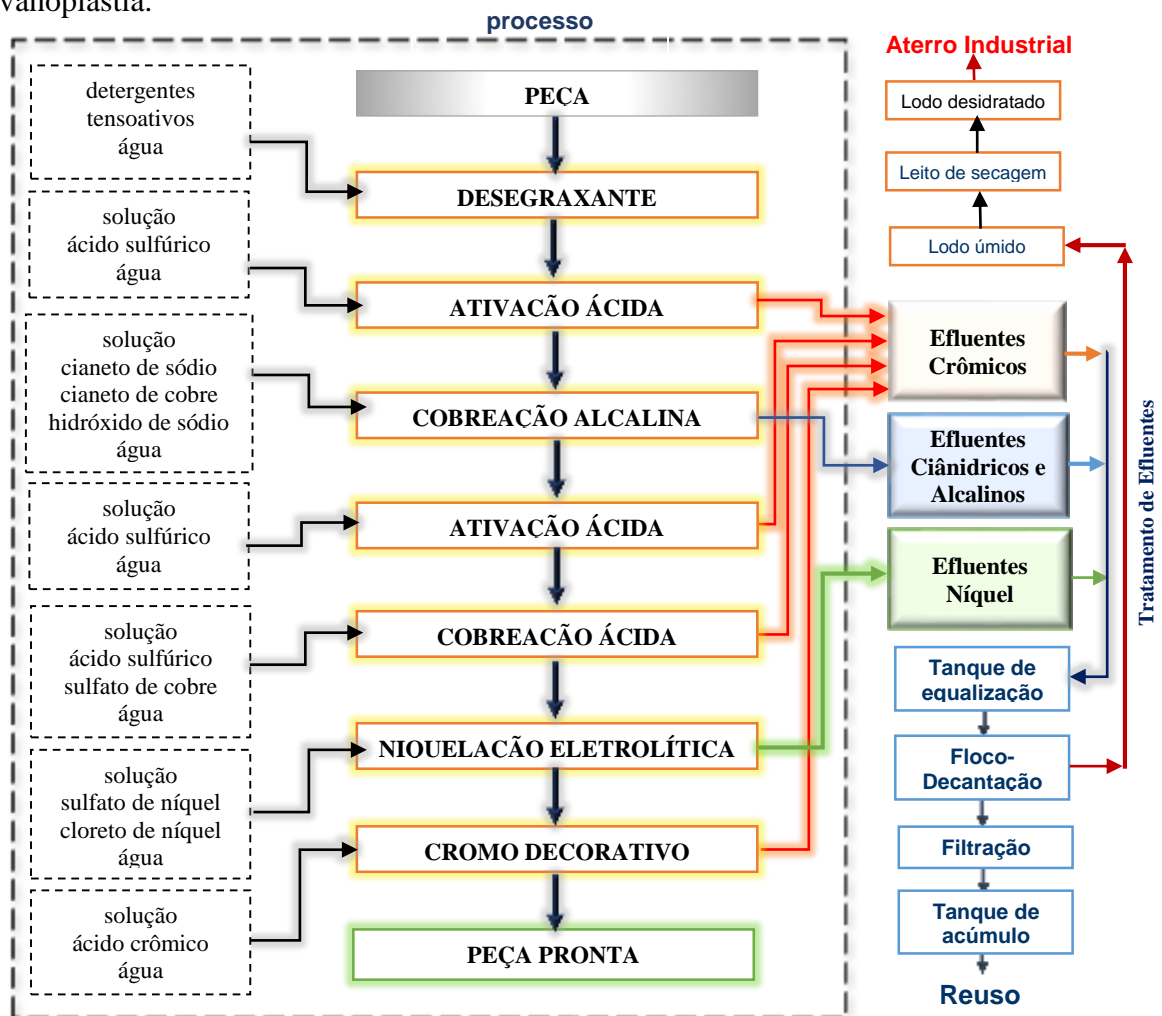


Figura 6. Fluxograma do processo de galvanoplastia e sistema de tratamento de efluentes.

A maioria das empresas utilizam o processo de precipitação e coagulação, conforme mostra a Figura 6. Os efluentes gerados nas diversas etapas do processo de galvanoplastia são escoados e estabilizados nos tanques de efluentes crômicos, cianídricos/alcalinos e níquel, respectivamente. Os efluentes estabilizados são conduzidos para o tanque de decantação. Com auxílio de agentes coagulantes ocorre a floculação e precipitação dos íons metálicos. A solução clarificada é filtrada e o efluente tratado é enviado para o tanque de acúmulo e reuso. O lodo gerado no processo de decantação é enviado para leitos de secagem e o lodo desidratado é encaminhado para disposição final em aterro industrial (TOIGO *et al.* 2009).

O tratamento de efluentes do processo de galvanoplastia é complexo e novos métodos para tratamento são necessários, destacando-se a utilização de biossorventes.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes, soluções e equipamentos

As soluções padrões contendo os íons metálicos chumbo (Pb^{2+}) e níquel (Ni^{2+}) foram preparadas na concentração de $1000,0 \text{ mg L}^{-1}$ cada uma. As soluções foram preparadas a partir dos sais de cada metal: nitrato de chumbo $Pb(NO_3)_2$ (marca Vetec; padrão P.A; pureza 99,0%) e nitrato de níquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (marca Vetec; padrão P.A; pureza 97,0%) diluído em água destilada. A solução utilizada para coagulação/decantação do efluente industrial foi realizada dissolvendo, sulfato de alumínio $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ (marca Vetec, padrão P.A, 95,0%), em água destilada.

Para o controle do pH das soluções foram preparadas soluções de HCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ (marca Anidrol; padrão P.A; dosagem 36,5%) e NaOH $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ (marca Synth; padrão P.A; pureza 98,0%).

Para a pesagem dos reagentes foi utilizada a balança analítica (marca Marte, modelo AY220, precisão $\pm 0,0001 \text{ g}$). Para a determinação do pH foi utilizado um pHmetro (marca Hanna Instruments, modelo HI 221).

4.2 Coleta da macrófita aquática *Typha domingensis*

A macrófita aquática (*Typha domingensis*), foi coletada na zona rural do município de Iretama-PR (Coordenadas Geográficas UTM 22J 0389824 E 7302927 S, h=569 m). A Figura 7 indica o local da coleta das plantas.



Figura 7. Local da coleta das plantas da macrófita aquática *Typha domingensis*.

4.3 Preparo dos biossorventes

As amostras (50,0 unidades) foram selecionadas com preferência para as plantas com os mesmos aspectos de tamanho, espessura do caule, número de folhas e volume das raízes. As plantas foram lavadas com água corrente e secas ao sol por um período de 48 h. Em seguida foram seccionadas separando as folhas, da parte do caule e raízes conforme mostra a Figura 8.



Figura 8. Amostras da (a) folha, do (b) caule e da (c) raiz da macrófita aquática *Typha domingensis*.

Posteriormente as partes das plantas (folha, caule e raiz) foram levadas para secagem em estufa com circulação de ar (marca Pardal, modelo PE-60) a 60 °C por um período de 24 h (PEZZOTI JUNIOR *et al.* 2014). Após a secagem as massas secas da folha, do caule e da raiz, foram submetidas à moagem em moinho de facas (marca Marconi, modelo MA-680). O material moído foi acondicionado em sacos de polietileno, em local seco e arejado, conforme mostra a Figura 9.



Figura 9. Amostras moídas das folhas, do caule e da raiz da macrófita aquática *Typha domingensis*.

Após as etapas de preparo as amostras foram submetidas ao processo de separação granulométrica para a obtenção da fração utilizada em todos os experimentos.

As amostras foram classificadas por granulometria usando agitador de peneiras da marca BERTEL, e um conjunto de peneiras com as respectivas aberturas: 0,590 mm (30 Mesh), 0,425 mm (35 Mesh), 0,250 mm (60 Mesh), 0,180 mm (80 Mesh), 0,125 mm (115 Mesh) e

0,075 mm (200 Mesh). O agitador foi ajustado para 70 vibrações/segundo, durante 20 min. A Figura 10 mostra o conjunto de peneiras utilizadas na granulometria das amostras.

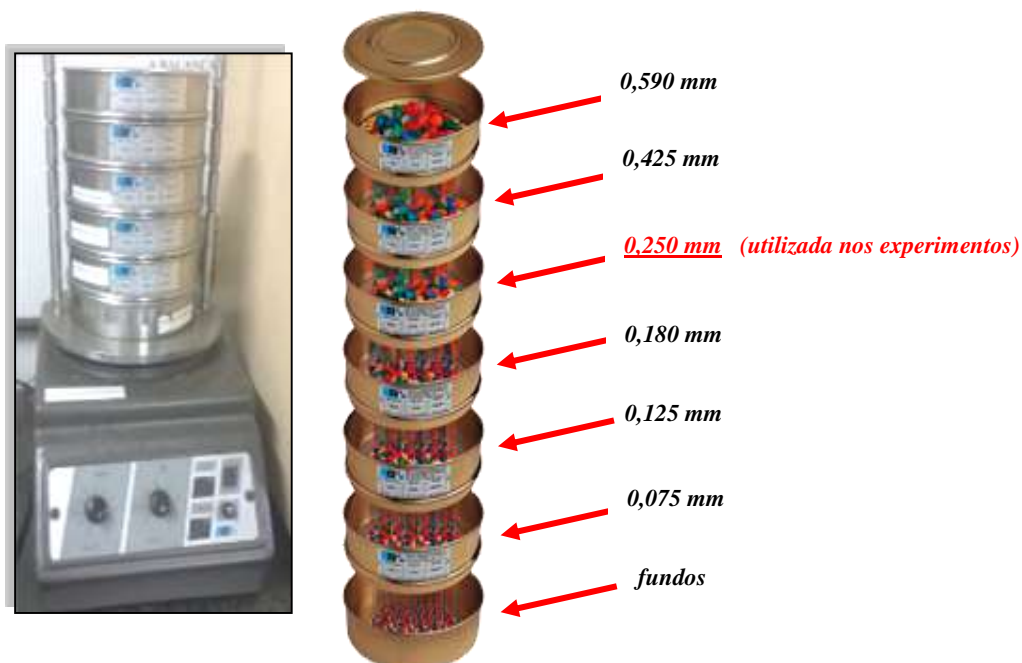


Figura 10. Vista parcial da peneira e aberturas utilizadas para granulometria (folha, caule e raiz) da macrófita aquática *Typha domingensis*.

Para todos os experimentos foram utilizadas a fração de faixa de granulometria de 0,250 mm (60 Mesh). A sequência de operações físicas realizadas na biomassa (lavagem, secagem, trituração e peneiração) produziu o material utilizado como bioissorvente, isto é, a massa seca da folha, do caule e da raiz.

4.4 Caracterização do bioissorvente

4.4.1 Determinação da densidade aparente

A densidade aparente da massa seca da folha, do caule e da raiz foi determinada utilizando uma proveta de 25,0 mL e a balança analítica com precisão de 0,0001 g previamente tarada. A massa de $2,0000 \pm 0,0001$ g de cada amostra e a densidade calculada pela Equação 11:

$$\text{densidade} = m v^{-1} \quad (11)$$

Em que:

m = massa (g);

v = volume (cm³).

4.4.2 Determinação da composição centesimal

As determinações de umidade, cinzas, material volátil e quantidade de carbono fixo foram determinadas nas amostras. As análises destas variáveis foram realizadas na granulometria de 0,250 mm. A rotina de análise seguiu o método padrão ASTM-D1762-84 (1984).

4.4.2.1 Determinação do teor de umidade

O teor de umidade das amostras foi determinado utilizando cadinhos de porcelana previamente calcinados. A massa de $3,0000 \pm 0,0001$ g de cada amostra foi adicionada (m_1) nos respectivos cadinhos. As amostras foram submetidas ao aquecimento em estufa a temperatura de $105,0 \pm 1$ °C, por 4 h. Após esse período os cadinhos com as amostras foram retirados da estufa e colocados no dessecador até atingir a temperatura ambiente.

A pesagem de cada amostra foi realizada novamente (m_2). Para o cálculo da umidade da folha, do caule e da raiz, foi utilizada a Equação 12.

$$umidade = [(m_1 - m_2) \cdot m_1^{-1}] \cdot 100 \quad (12)$$

Em que:

m_1 = massa inicial (g);

m_2 = massa final (g).

4.4.2.2 Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas das amostras foi determinado utilizando cadinhos de porcelana previamente calcinados. A massa de $3,0000 \pm 0,0001$ g de cada amostra foi adicionada (m_1) nos respectivos cadinhos. As amostras foram colocadas em uma mufla (EDG Equipamentos EDG3P-S 7000) e submetidas a um aquecimento de três etapas: 200 °C por 1 h, 400 °C por 1 h e 600 °C por 6 h. Os valores da massa antes (m_1) e após (m_2) o aquecimento foram usados para o cálculo do teor de cinzas da folha, do caule e da raiz, respectivamente. O cálculo do teor de cinzas foi realizado utilizando a Equação 13.

$$Cinzas (\%) = [(m_1 - m_2) \cdot m_1^{-1}] \cdot 100 \quad (13)$$

Em que:

m_1 = massa inicial (g);

m_2 = massa final (g).

4.4.2.3 Determinação do teor de materiais voláteis

O teor de materiais voláteis das amostras foi determinado utilizando cadinhos de porcelana previamente calcinados. A massa de $6,0000 \pm 0,0001$ g de cada amostra foi adicionada (m_1) nos respectivos cadinhos. Os cadinhos contendo as amostras foram colocados na mufla e submetidos a aquecimento na temperatura de $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. Os valores da massa antes e após o aquecimento foram usados para o cálculo do teor de materiais voláteis, conforme a Equação 14.

$$\text{Material volátil (\%)} = [(m_1 - m_2) \cdot m_1^{-1}] \cdot 100 \quad (14)$$

Em que:

m_1 = massa inicial (g);

m_2 = massa final (g).

4.4.2.4 Determinação do teor de carbono Fixo

De acordo com Barros *et. al.* (2009), conteúdo de carbono fixo é determinado por diferença do somatório da umidade, cinza e materiais voláteis, conforme a Equação 15.

$$\text{Carbono Fixo (\%)} = 100 - (CZ + MV) \quad (15)$$

Em que:

CF = teor de carbono fixo %;

CZ = teor de cinza, em %;

MV = teor de matérias voláteis, em %.

4.4.3 Análise termogravimétrica - TGA

A termogravimetria foi utilizada como método de determinação da estabilidade térmica das amostras. As curvas termogravimétricas foram obtidas empregando-se um analisador termogravimétrico modelo Netzsch® Germany STA 409 PG/2/G Luxx, sob fluxo de N_2 de 30 mL min^{-1} . O intervalo de temperatura explorado foi na faixa de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

4.4.4 Caracterização química e morfológica

4.4.4.1 Espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

Os grupos funcionais presentes na massa seca da folha, do caule e da raiz foram determinados, respectivamente, a partir de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com espectros registrados com resolução de $4,0\text{ cm}^{-1}$ e taxa de $20,0\text{ scans min}^{-1}$ entre números de onda de $4000,0$ e $400,0\text{ cm}^{-1}$, usando pastilhas de KBr e um espectrômetro BOMEN®, modelo MB-100C26.

4.4.4.2 Espectros de ressonância magnética nuclear – RMN ¹³C

Os espectros de ressonância magnética foram obtidos com espectrômetro Varian® Mercury Plus 300 operando a uma frequência de ressonância de carbono de 75,5 MHz e a 20°C.

4.4.4.3 pH_{pzc} – Ponto zero de carga

A determinação de pH_{pzc} foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Prahas *et al.* (2008). Em tubos Falcon de 50,0 mL foram transferidos 25,0 mL de solução aquosa de NaCl 0,01 mol L⁻¹ com o pH variando de 2,0 a 12,0. Os valores do pH de cada solução foram ajustados utilizando HCl 0,10 mol L⁻¹ e/ou NaOH 0,10 mol L⁻¹.

Em cada tubo foram adicionados 0,125 g da massa seca da folha, do caule e da raiz, respectivamente. As soluções foram submetidas a agitação constante por 24 h em um agitador de tubos Falcon (Incubadora *Shaker*, modelo NT712, marca Novatécnica). A solução foi separada por filtração em membrana de celulose (marca Millipore, 75 micra). A variação entre o pH inicial e o pH final foi calculada pela Equação 16.

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f \quad (16)$$

Em que:

ΔpH = variação do pH da solução;

pH_i = pH inicial da solução;

pH_f = pH final da solução.

O gráfico de ΔpH em função de pH_i indica o valor de $\Delta\text{pH}=0$. Este ponto corresponde ao ponto zero de carga, ou seja, pH_{pzc} do material.

4.4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As informações sobre a morfologia das amostras foram obtidas empregando microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio Shimadzu® modelo SS 550.

4.5 Estudos de adsorção

Os ensaios de adsorção dos íons chumbo e níquel, foram realizados em batelada para avaliação do comportamento da bioadsorção das amostras. Foram avaliados a influência do pH, da massa/dosagem de bioadsorvente, estudos de cinética e isothermas de adsorção. A Figura 11 mostra o diagrama dos experimentos realizados para o estudo de adsorção da massa seca da folha, do caule e da raiz, respectivamente.

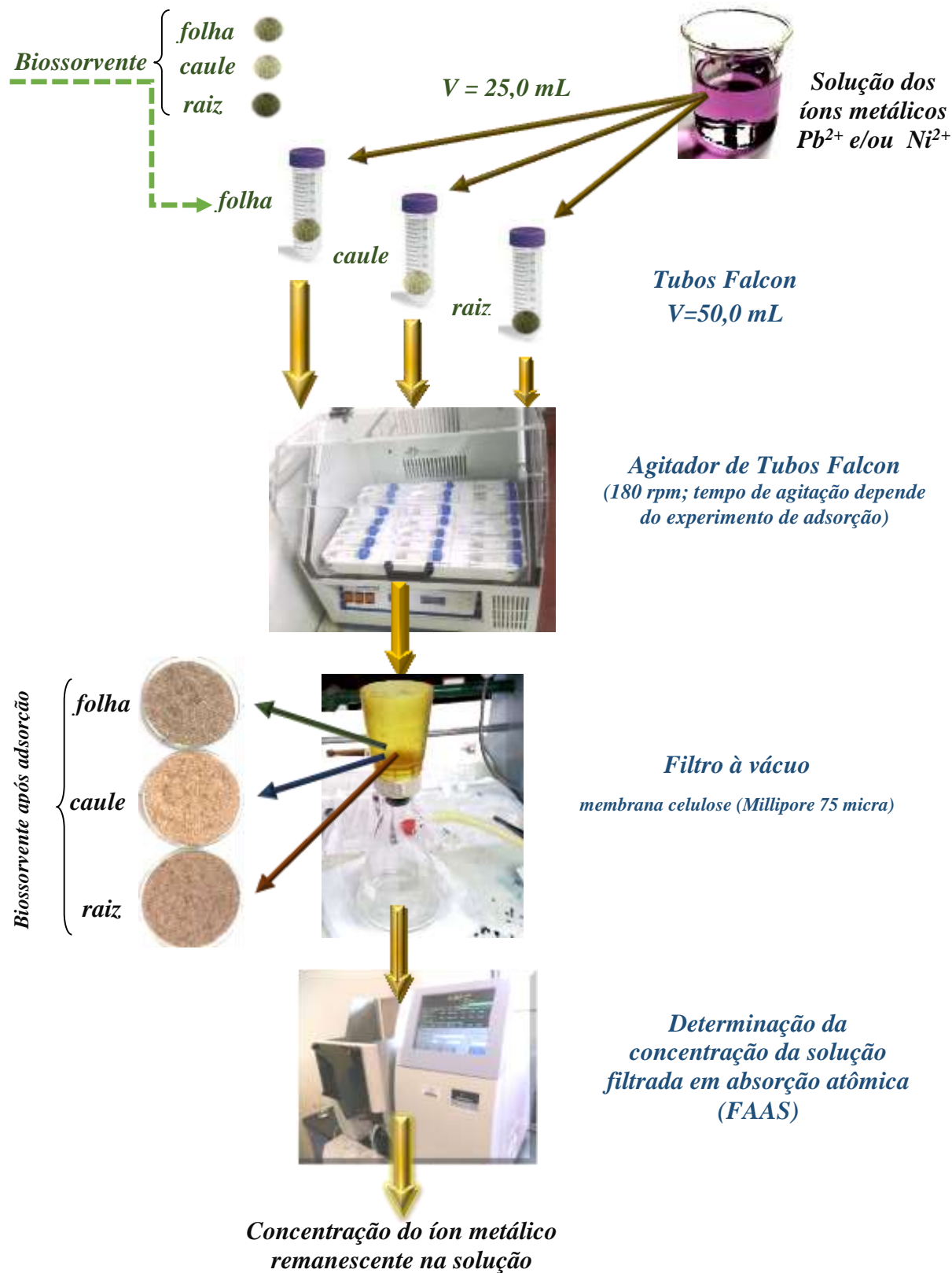


Figura 11. Fluxograma dos estudos de adsorção da massa seca da folha, do caule e da raiz da macrófita aquática *Typha domingensis*.

As soluções utilizadas nos experimentos foram preparadas a partir da diluição da solução padrão de 1000,0 mg L⁻¹ de Pb²⁺ e/ou Ni²⁺. O contato da solução com o biossorvente foi realizado em agitador para tubos Falcon (Incubadora *Shaker*, modelo NT712, marca Novatécnica). A velocidade de rotação foi 180 rpm e temperatura de 25 °C. Após o processo de adsorção a solução foi filtrada com membrana de celulose (marca Millipore, 75 micra) para a determinação da concentração do íon remanescente. As determinações foram efetuadas por espectrometria de absorção atômica modalidade chama (FAAS), (marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 200).

A capacidade de adsorção q_e (mg g⁻¹) e a porcentagem de remoção (% Rem), foram calculadas pelas Equações 17 e 18 respectivamente (YEN LING, 2011):

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (17)$$

$$\% \text{ Rem} = \frac{(C_i - C_f) \cdot 100}{C_i} \quad (18)$$

Em que:

q_e = quantidade adsorvida pela biomassa (mg g⁻¹);

C_i = concentração inicial do íon na solução (mg L⁻¹);

C_f = concentração final do íon na solução (mg L⁻¹);

V = volume de solução (L);

m = massa de biossorvente utilizada (g).

4.5.1 Influência do pH na adsorção

Os experimentos foram realizados em batelada para avaliar a capacidade de adsorção dos biossorventes em função da variação do pH da solução.

Os ensaios foram realizados em valores de pH na faixa de 2,0 a 6,0. Foram adicionados nos tubos Falcon 250,0 mg da massa seca da folha, e/ou do caule e/ou da raiz em 25,0 mL da solução contendo o íon metálico, isto é, uma dosagem de biossorvente de 10,0 g L⁻¹. A influência do pH foi avaliada para a solução contendo o íon metálico na concentração de 50,0 mg L⁻¹ de Pb²⁺ e/ou 50,0 mg L⁻¹ de Ni²⁺. A solução foi agitada por 24 h no agitador de tubos Falcon a temperatura ambiente de 25 °C e 180 rpm. A capacidade de adsorção dos biossorventes foi calculada pela Equação 17.

4.5.2 Influência da dosagem do biossorvente

Os experimentos foram realizados em batelada para avaliar a influência da dosagem

de bioissorvente na capacidade de adsorção dos íons metálicos chumbo e/ou níquel.

As dosagens dos bioissorventes foram avaliadas na faixa de 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 40,0 g L⁻¹, respectivamente. As concentrações dos íons metálicos chumbo e/ou níquel utilizadas foram 20,0; 50,0 e 100,0 mg L⁻¹, respectivamente. A solução foi agitada por 2 h no agitador de tubos Falcon. A velocidade de rotação foi de 180 rpm e temperatura de 25 °C. O pH da solução foi ajustado no ponto que apresentou o melhor resultado no experimento realizado conforme item 4.5.1.

Após o processo de adsorção a solução foi filtrada com membrana de celulose e realizada a determinação da concentração do íon remanescente. As leituras foram efetuadas por espectrometria de absorção atômica modalidade chama (FAAS). A capacidade de adsorção da massa seca da folha, do caule e da raiz foi calculada pela Equação 17. A Figura 12 mostra o diagrama do experimento para a avaliar a capacidade de adsorção da massa seca da folha, do caule e da raiz em função da dosagem do bioissorvente.

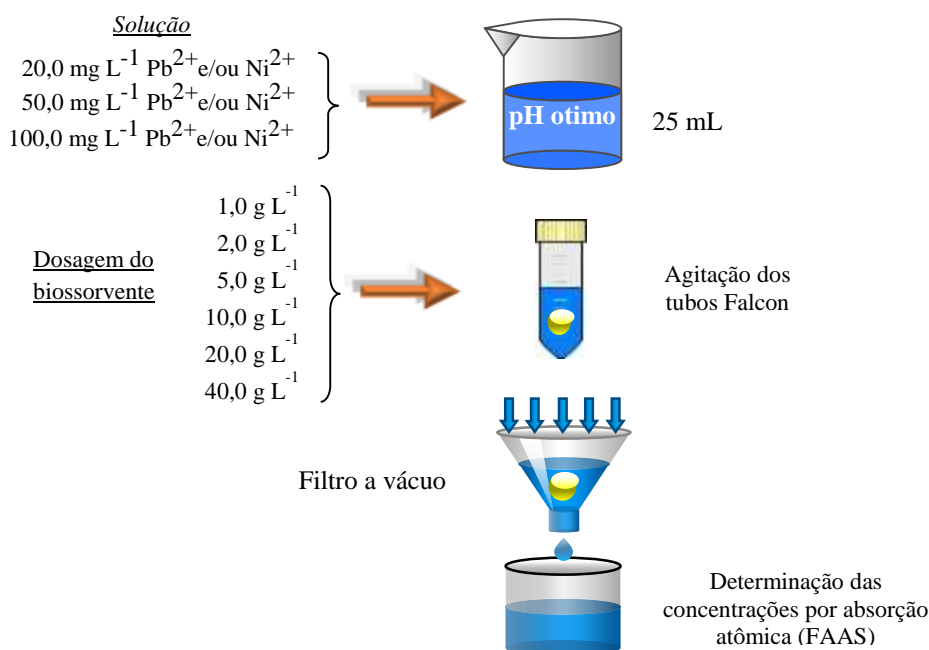


Figura 12. Diagrama do estudo da influência da dosagem de bioissorvente na capacidade de adsorção da massa seca da folha, do caule e da raiz da macrófita aquática *Typha domingensis*.

4.5.3 Cinética de adsorção

Os experimentos foram realizados em batelada para avaliar o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio. As concentrações dos íons metálicos chumbo (Pb²⁺) e/ou níquel (Ni²⁺) utilizadas foram 20,0; 50,0 e 100,0 mg L⁻¹. As dosagens de bioissorventes utilizadas foram as

que apresentaram os melhores resultados nos experimentos realizados de acordo com o item 4.5.2. O intervalo de tempo foi de 0 a 720 min (0; 5; 10; 30; 60; 120; 360 e 720 min). O contato da solução com o biossorvente foi realizado em agitador para tubos Falcon. A velocidade de rotação foi de 180 rpm e temperatura de 25 °C. O pH da solução foi ajustado no ponto que apresentou o melhor resultado no experimento realizado de acordo com o item 4.5.1. A capacidade de adsorção foi calculada pela Equação 19.

$$q_t = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (19)$$

Em que:

q_t = quantidade adsorvida pela biomassa no tempo t (mg g^{-1});

C_i = concentração inicial do íon na solução (mg L^{-1});

C_f = concentração final do íon na solução (mg L^{-1});

V = volume de solução (L);

m = massa de biossorvente utilizada (g).

A Figura 13 mostra o diagrama do experimento para a avaliar a cinética de adsorção.

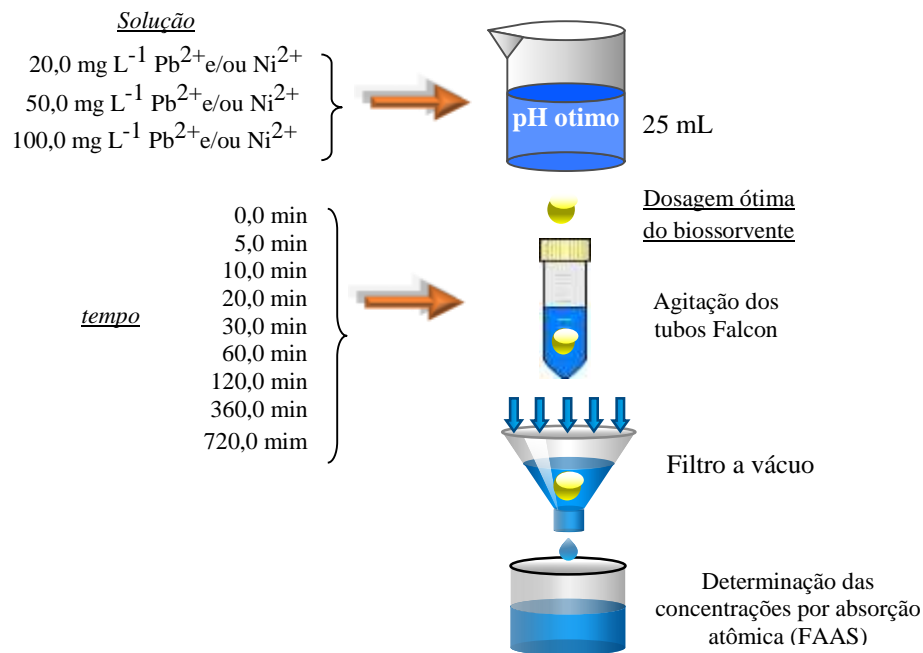


Figura 13. Diagrama do estudo da cinética de adsorção da massa seca da folha, do caule e da raiz da macrófita aquática *Typha domingensis*.

A determinação de parâmetros como ordem de reação e constante de velocidade foram ajustados pelos modelos não-lineares de cinética de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem utilizando o *software Origin*[®] 9.2 Professional. Os modelos teóricos que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram determinados em função do coeficiente de correlação (R^2) e o coeficiente de variação (Δq_e) de acordo com a equação 20 e 21 respectivamente (PEZOTI JUNIOR *et al.*, 2014).

$$R^2 = \frac{\sum (q_{exp} - \bar{q}_{exp})^2 - \sum (q_{exp} - q_{cal})^2}{\sum (q_{exp} - \bar{q}_{exp})^2} \quad (20)$$

$$\Delta q_e(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum [(q_{exp} - q_{cal}) / q_{exp}]^2}{N - 1}} \quad (21)$$

Em que:

q_{exp} = quantidade experimental adsorvida pela biomassa (mg g^{-1});

q_{cal} = quantidade adsorvida pela biomassa calculada pelo modelo (mg g^{-1});

\bar{q}_{exp} = é a média de todos os valores de q_{exp} (mg g^{-1});

N = número de pontos experimentais realizados.

4.5.4 Isotermas de adsorção

Os experimentos foram realizados em batelada para avaliar a capacidade máxima de adsorção dos bioissorventes. Os estudos foram avaliados na faixa de concentração de 10,0; 50,0; 100,0; 200,0; 300,0; 500,0; 800,0 e 1000,0 mg L^{-1} do íon metálico chumbo e/ou níquel, respectivamente.

Os experimentos de isotermas de adsorção foram realizados com as dosagens de bioissorvente que apresentaram melhores resultados nos experimentos realizados conforme o [item 4.5.2](#). O tempo de agitação foi estipulado a partir dos resultados obtidos nos experimentos da cinética de adsorção ([item 4.5.3](#)). O contato da solução com o bioissorvente foi realizado em agitador para tubos Falcon. A velocidade de rotação foi de 180 rpm e temperatura de 25 °C. O pH da solução foi ajustado no ponto que apresentou o melhor resultado no experimento realizado de acordo com [item 4.5.1](#).

A determinação da capacidade máxima de adsorção foi ajustada pelos modelos não-lineares de *Langmuir* e *Freundlich*, utilizando o *software Origin® 9.2 Professional*. Os modelos teóricos que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram determinados em função do coeficiente de correlação (R^2) e o coeficiente de variação (Δq_e) de acordo com a equação 20 e 21, respectivamente.

A Figura 14 mostra o diagrama do experimento para a avaliar a capacidade máxima de adsorção (q_m) dos bioissorventes.

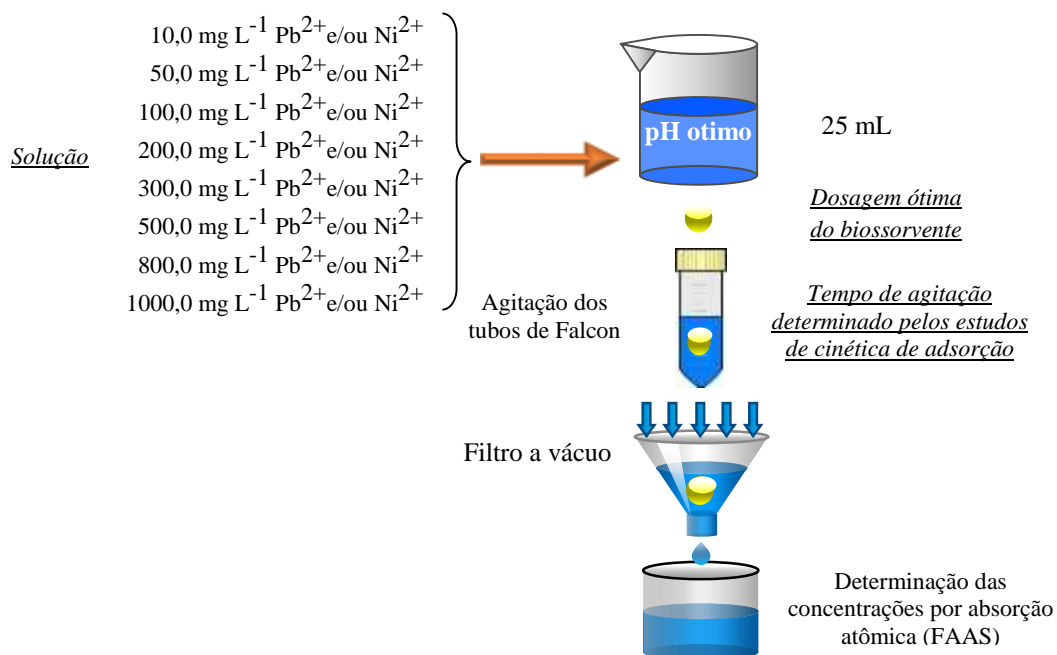


Figura 14. Diagrama do estudo de isoterma de adsorção da massa seca da folha, do caule e da raiz da macrófita aquática *Typha domingensis*.

4.6 Estudos de adsorção de níquel do efluente da indústria de galvanoplastia

4.6.1 Coleta e análise do efluente industrial

O efluente do processo de galvanoplastia foi coletado em uma indústria localizada na região do município de Campo Mourão - PR. A empresa possui linha de galvanoplastia para fabricação dos seus produtos. Para o tratamento dos efluentes industriais a empresa utiliza um sistema físico-químico.

O efluente industrial foi coletado em dois pontos (Figura 15). Ponto 1: tanque de acúmulo de níquel. Este tanque recebe somente os efluentes do processo de niquelação. Foram avaliados neste ponto (1) o pH e a concentração do íon metálico níquel. Ponto 2: o efluente antes da etapa de filtração. Foram analisados neste ponto (2) a concentração dos íons metálicos cádmio (Cd²⁺), chumbo (Pb²⁺) e níquel (Ni²⁺), cobre (Cu²⁺) e zinco (Zn²⁺).

A Figura 15 mostra o fluxograma do sistema de tratamento de efluentes líquidos da empresa.

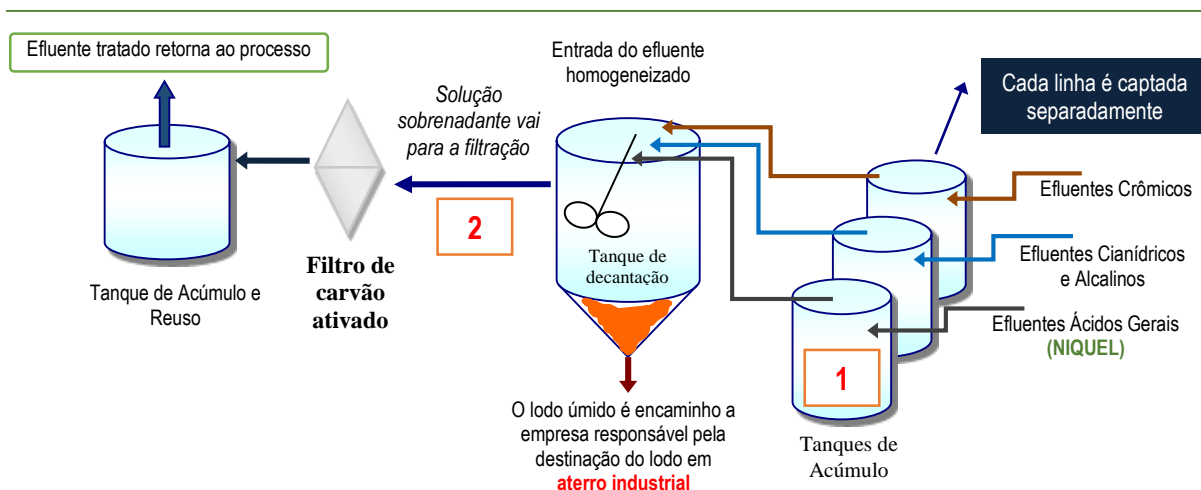


Figura 15. Fluxograma do sistema de tratamento dos efluentes do setor de galvanoplastia da empresa e indicação dos pontos de coleta de amostras (ponto 1) e (ponto 2).

4.6.2 Pré-tratamento do efluente industrial contendo o íon metálico níquel

O efluente, coletado no ponto 1, foi submetido em laboratório ao tratamento físico-químico idêntico ao realizado na empresa (precipitação e floco-decantação). Foi preparada uma solução de NaOH 1,00 mol L⁻¹ (marca Synth; padrão P.A; pureza 98,0%) para elevar o pH do efluente na faixa entre 9,0 a 10,0 (COMAN *et al.*, 2013). Nesta faixa de pH o íon níquel precipita na forma de Ni(OH)₂ (hidróxido de níquel). Para a pesagem dos reagentes foi utilizado a balança analítica (marca Marte, modelo AY220). Para a leitura do pH da solução foi utilizado um pHmetro (marca Hanna Instruments, modelo HI 221).

Em um béquer foi adicionado 500,00 mL do efluente contendo o íon metálico níquel. O processo foi realizado sob agitação (agitador magnético Lab1000, modelo LM). A solução de NaOH 1,00 mol L⁻¹ foi adicionada ao efluente ate a solução atingir o pH 10. Após a estabilização do efluente no pH 10, foi adicionado o agente coagulante (sulfato de alumínio) a 1,0 %, até a solução atingir pH 5,5.

Após o processo de floculação a solução foi filtrada com membrana de celulose (marca Millipore, 75 micra) e realizada a determinação da concentração do íon níquel remanescente na solução clarificada. As determinações foram efetuadas por espectrometria de absorção atômica modalidade chama (FAAS). Experimentos de adsorção foram realizados com a solução do efluente clarificado. As Figuras 16 e 17 mostram as etapas realizadas para o pré-tratamento do efluente industrial contendo o íon metálico níquel.

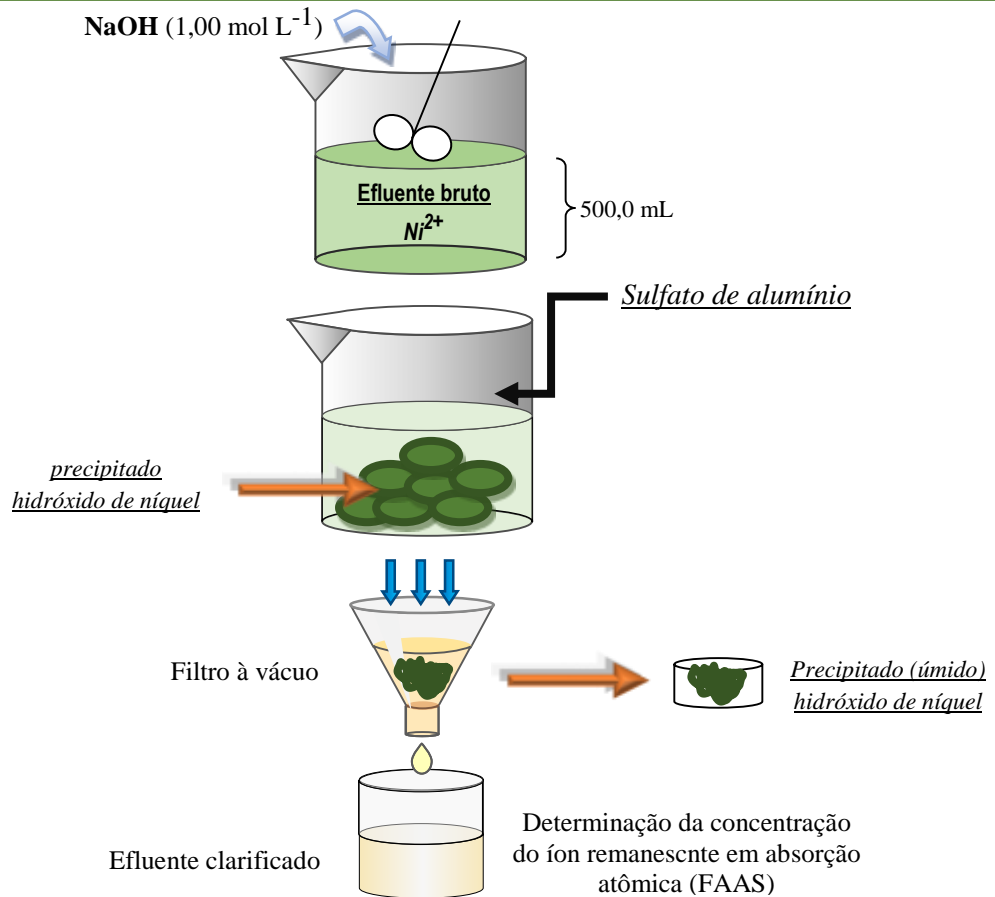


Figura 16. Fluxograma do sistema de pré-tratamento dos efluente bruto.

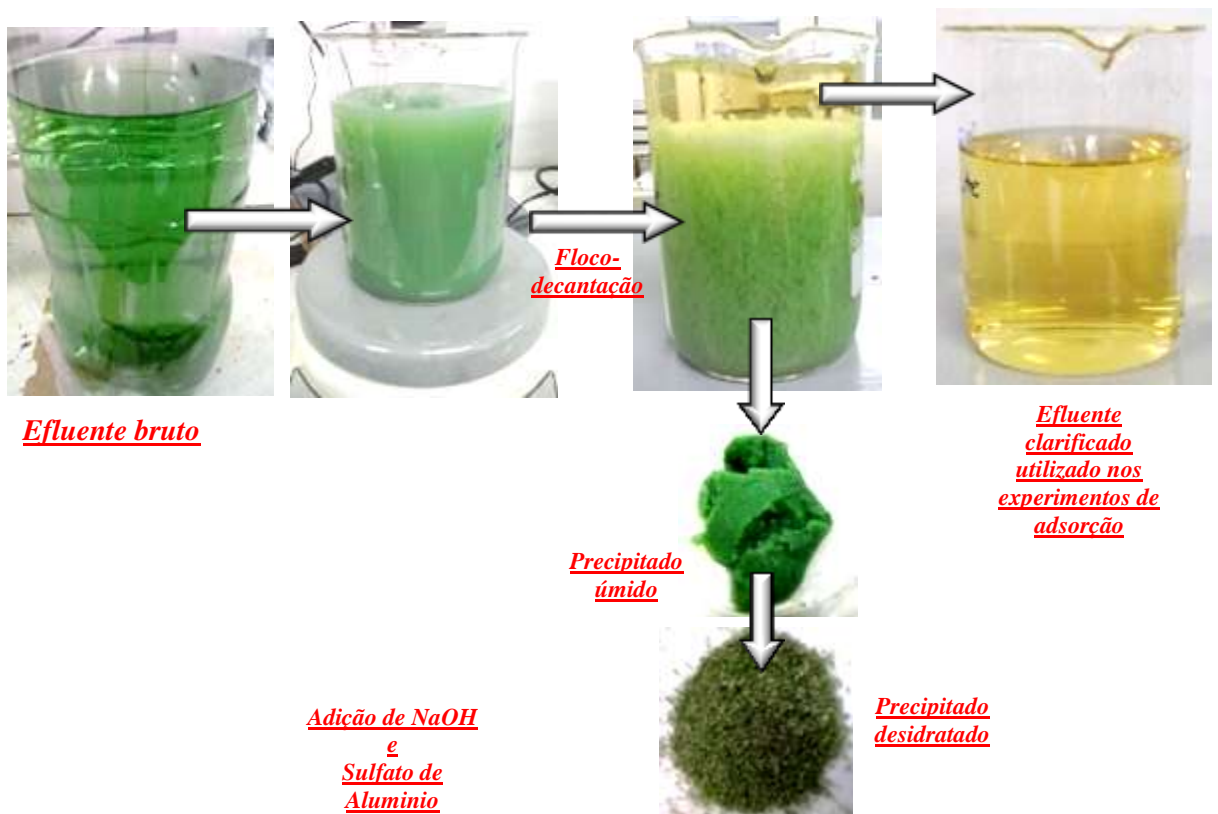


Figura 17. Diagrama do processo de pré-tratamento do efluente bruto.

4.6.3 Experimento de adsorção do efluente contendo o íon metálico níquel

Os experimentos com os bioissorventes foram realizados em batelada para avaliar a capacidade de adsorção do íon níquel do efluente industrial. O experimento de adsorção foi realizado com as dosagens de bioissorvente que apresentaram melhores resultados nos experimentos de adsorção, realizados conforme o [item 4.5.2](#). O tempo de agitação foi estipulado pelos resultados obtidos nos experimentos de cinética, realizados de acordo com o [item 4.5.3](#).

O contato da solução com o bioissorvente foi realizado em agitador para tubos Falcon. A velocidade de rotação foi de 180 rpm e temperatura de 25 °C. O pH da solução foi ajustado em 5,5. Após o processo de adsorção a solução foi filtrada com membrana de celulose (Millipore 75 micra) e realizada a determinação da concentração do íon remanescente. As determinações foram efetuadas por espectrometria de absorção atômica modalidade chama (FAAS).

A Figura 18 mostra o diagrama do experimento de adsorção para o efluente após pré-tratamento.

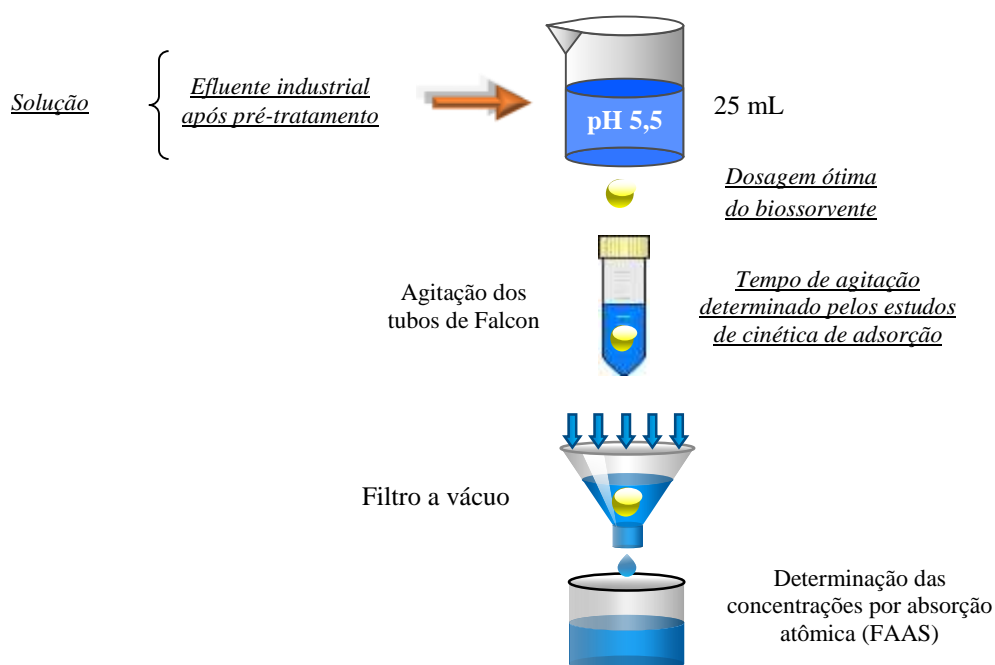


Figura 18. Diagrama do estudo de adsorção do efluente industrial após pré-tratamento pela massa seca da folha, do caule e da raiz da macrófita aquática *Typha domingensis*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Distribuição granulométrica

Aproximadamente 50,0 unidades das plantas da *Typha domingensis* foram coletadas e pesadas, fornecendo 17,0 kg de macrófitas em base úmida. Após a secagem das macrófitas renderam 6,50 kg em massa seca. As amostras das folhas, caules e raízes secos e moídos foram submetidos à passagem pelo conjunto de peneiras vibratórias. A Tabela 6 mostra os resultados da granulometria das amostras.

Tabela 6. Granulometria das folhas, caule e raiz da *Typha domingensis*.

Peneira		Folha (g)	(%)	Caule (g)	(%)	Raiz (g)	(%)
(mm)	Mesh						
0,590	30	256,95	10,66	117,59	5,98	225,53	12,06
0,425	35	901,95	37,41	570,24	28,98	322,87	17,26
0,250	60	591,98	24,55	542,05	27,55	352,49	18,85
0,180	80	252,57	10,48	286,04	14,54	226,02	12,08
0,125	115	159,97	6,63	187,98	9,55	178,60	9,55
0,075	200	143,97	5,97	187,27	9,52	215,43	11,52
fundos		103,67	4,30	76,50	3,89	349,36	18,68
Total (g)		2411,06	100 %	1967,67	100 %	1870,30	100 %
		(%)	38,58%		31,48%		29,93%

Pelos resultados da Tabela 6, nota-se que as folhas fornecem aproximadamente 40,0 % da massa em base seca em relação a massa da planta inteira. Enquanto o caule e a raiz fornecem em torno de 30,0 %. As granulometrias entre 0,425 à 0,250 mm apresentaram a maior porcentagem de massa retida. Nas raízes observa-se uma produção maior de partículas de menor granulometria (fundos) em relação as folhas e caules.

Neste trabalho foi utilizado a granulometria na faixa de 0,250 mm, pois em frações menores observou-se a formação de material na forma de pó, principalmente nas raízes. O tamanho da partícula é um importante parâmetro na avaliação da capacidade de adsorção dos biossorbentes. Partículas menores apresentam área superficial maior comparadas com a área superficial de partículas maiores (NGUYEN *et al.*, 2013). Porém partículas muito menores prejudicam a percolação da solução diminuindo a taxa de filtração (KELLY-VARGAS *et al.*, 2012). Segundo Golin (2007), a pulverização não aumenta a área superficial de modo significativo, pois a maior parte da área superficial é contabilizada pelas paredes dos poros do que pela superfície externa das partículas.

Nos trabalhos realizados com bioSORVENTES não há um padrão definido para a escolha da granulometria a ser utilizada nos experimentos de adsorção. Vários trabalhos utilizaram a granulometria com partículas na faixa de 0,5 a 1,0 mm (KIM *et al.*, 2015; AKUNWA *et al.*, 2014; BLÁQUEZ *et al.*, 2014; MARTÍN-LARA *et al.*, 2014; MISHRA *et al.*, 2014; BOZIC *et al.*, 2013; CALERO *et al.*, 2013). Outros autores utilizaram partículas na faixa de 2,0 mm (COBAS *et al.*, 2014; GHASEMI *et al.*, 2014; PODSTAWCZYK *et al.*, 2014).

5.2 Densidade aparente

A densidade aparente foi 0,1560 g cm⁻³, 0,1345 g cm⁻³ e 0,2432 g cm⁻³, para a massa da folha, do caule e da raiz respectivamente. Oliveira (2010) estudou a parte aérea da Taboa determinando a densidade em 0,15 g cm⁻³. Os resultados mostram valores de densidade bem inferiores a água ($\rho_{\text{água}}=1,0 \text{ g cm}^{-3}$). Essa característica é importante pois garante fluotabilidade do bioSORVENTE, evitando o empacotamento quando se utiliza o bioSORVENTE em filtros de colunas. Segundo Oliveira. (2010), a densidade menor sugere mais espaços vazios na estrutura do bioSORVENTE melhorando a capacidade de adsorção.

5.3 Análise da composição centesimal

A Tabela 7, mostra os resultados da determinação de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo da massa seca da folha, do caule e da raiz da *Typha domingensis*.

Tabela 7. Teor de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo.

Amostra	Umidade (%)	Cinzas (%)	Material Volátil*(%)	Carbono Fixo (%)
Folha	7,4±0,1	3,6±0,11	86,9±0,2	9,5±0,1
Caule	7,4±0,1	3,7±0,04	87,3±0,1	9,0±0,1
Raiz	6,3±0,1	3,8±0,20	87,4±0,2	8,8±0,2

*O teor de material volátil inclui o valor de umidade; média de três determinações.

O teor de material volátil foi 86,9%, 87,3% e 87,4 %, para a massa seca da folha, do caule e da raiz respectivamente. De acordo com Barros *et al.*, (2009), o teor de materiais voláteis de uma biomassa é quantificado medindo-se a fração que volatiliza durante o aquecimento em temperatura elevada. Após a queima da biomassa o restante do material é incombustível, isto é, as cinzas (COSTA, 2004). O teor de cinzas foi 3,62%, 3,69% e 3,80 %, para a folha, caule e raiz, respectivamente.

O teor de carbono fixo foi calculado pela diferença do somatório de material volátil e cinzas. Os resultados foram 9,48%, 9,05% e 8,81 % para a massa seca da folha, do caule e da raiz, respectivamente.

A análise da composição centesimal é importante para a escolha de um biossorvente como precursor principalmente para obtenção de carvão ativado. O rendimento em carvão ativado é proporcional ao teor de carbono fixo do material. A operação de carbonização e ativação da massa seca da macrófita aquática *Typha domingensis* resultaria na produção reduzida de carvão ativado, devido ao baixo teor de carbono fixo ($\pm 9,0\%$), aumentando o custo do biossorvente para a utilização em processos industriais.

5.4 TGA – Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas desempenham um importante papel na determinação da estabilidade térmica dos biossorventes e sua aplicação (NASCIMENTO, 2011). A Figura 19 mostra as curvas termogravimétricas da massa seca da folha (a), do caule (b) e da raiz (c), respectivamente.

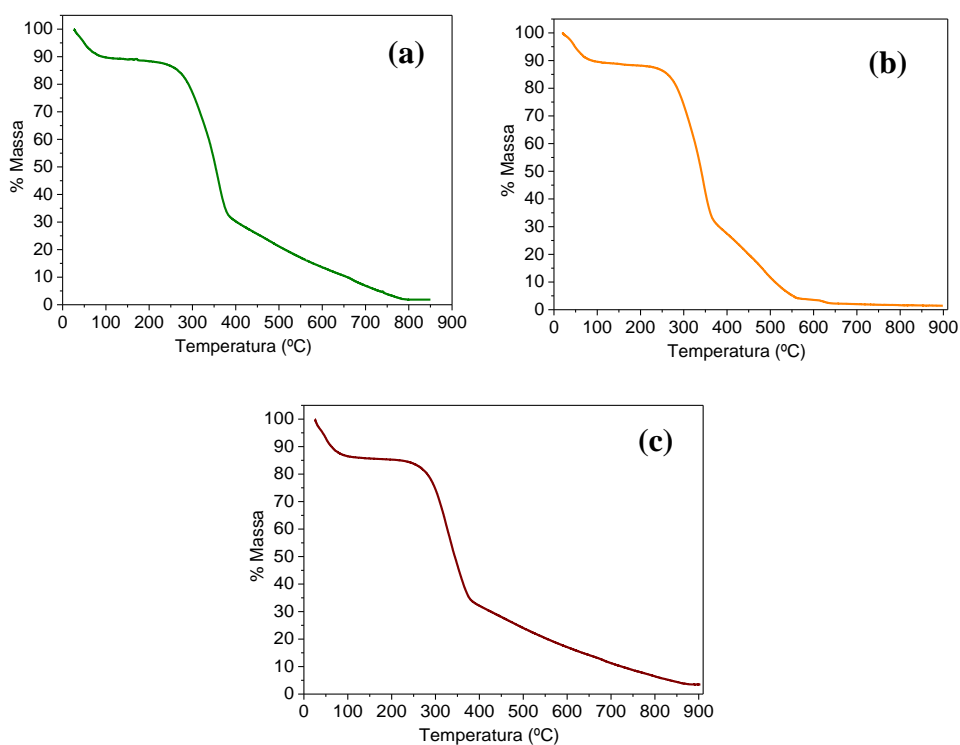


Figura 19. Curvas de TG massa seca da folha (a), do caule (b) e da raiz (c) da macrófita aquática *Typha domingensis*.

Em relação à estabilidade térmica das amostras verifica-se que na faixa de temperatura entre 110 °C a 250 °C ocorreu a perda de 10,0 % da massa relacionada com a umidade do material. Na faixa de temperatura entre 250 °C a 380 °C inicia-se a decomposição de parte do material lignocelulósico, especificamente a celulose e a hemicelulose com a perda em torno de 50,0 % em massa (OLIVEIRA, 2010).

A partir da temperatura de 380 °C ocorre a decomposição da lignina com perda em torno 30 % em massa. Nota-se que na temperatura de 550 °C a perda de massa do caule é maior, em relação a massa seca da folha e da raiz.

5.5 Espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

A partir da análise dos espectros de FTIR pôde-se obter informações sobre a composição química dos materiais. A Figura 20 mostra os espectros da massa da folha, do caule e da raiz, respectivamente.

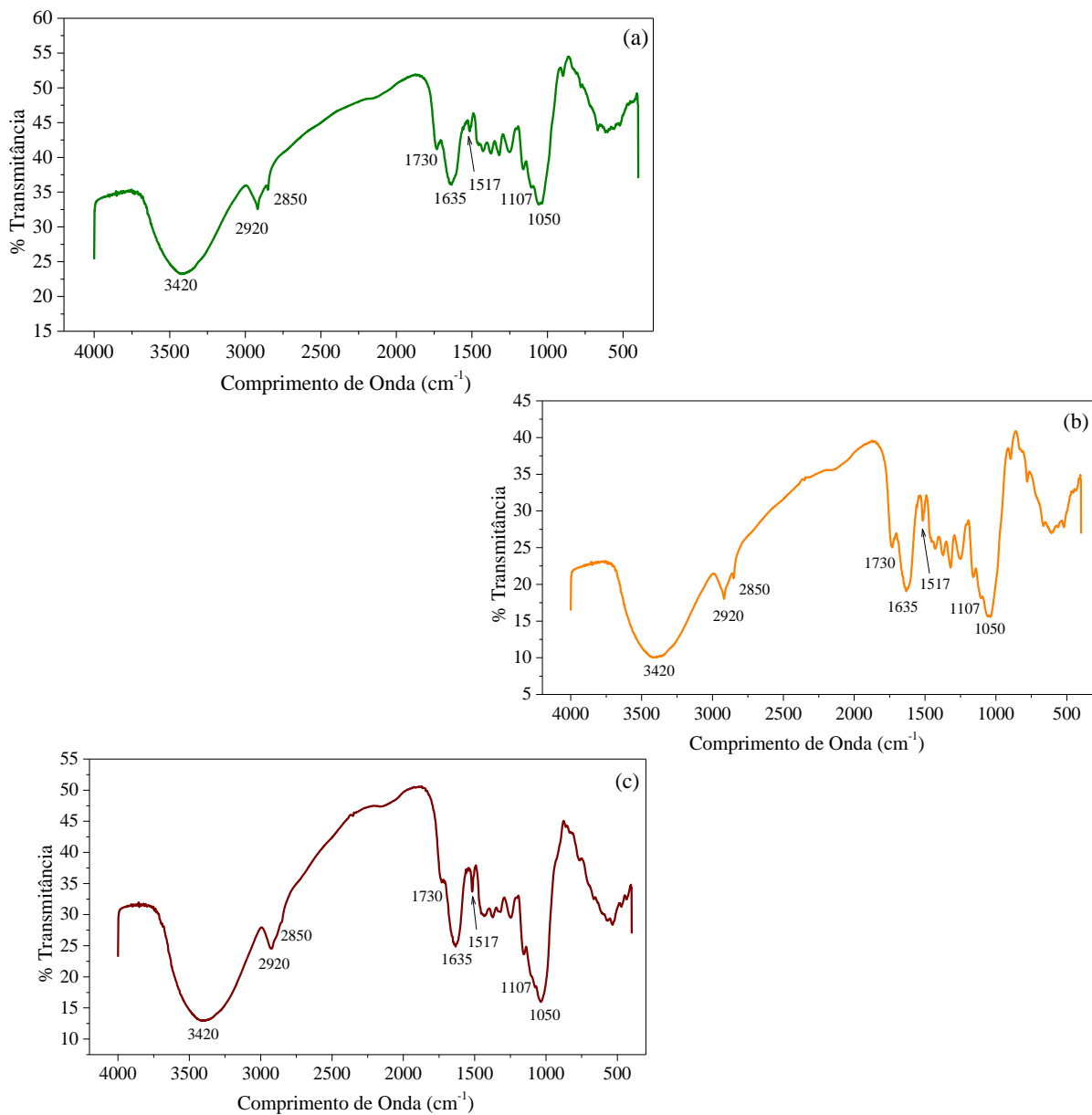


Figura 20. Espectros FTIR da massa seca da folha (a), do caule (b) e da raiz (c) da macrófita aquática *Typha domingensis*.

Na estrutura dos bio sorventes estão grupos funcionais que englobam macromoléculas de celulose, hemicelulose e lignina. Essas macromoléculas possuem grupos funcionais químicos como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, fenóis e éteres (VAGHETTI, 2009).

Os espectros da massa seca da folha, do caule e da raiz apresentam bandas largas em 3420 cm^{-1} associadas ao estiramento de grupos $\text{OH}-$. As bandas em 2920 cm^{-1} são referentes a grupos metilenos CH_2- e a banda fraca em 2850 cm^{-1} está associada a grupos metilas $\text{CH}-$ (ABDEL-GUANI *et al.*, 2009). A banda observada em 1730 cm^{-1} é atribuída à ligação $\text{C}=\text{O}$ do ácido carboxílico normalmente encontrado em materiais fibrosos. A banda em 1635 cm^{-1} é atribuído aos grupos $\text{C}=\text{O}$ de ácidos carboxílicos. Os picos agudos em 1517 cm^{-1} estão relacionados a grupos $\text{C}=\text{C}$ pertencentes a anéis aromáticos. O aparecimento de muitas bandas entre 1107 e 1050 cm^{-1} estão relacionadas a ligações $\text{C}-\text{O}$ pertencentes à grupos fenólicos (LIU *et al.*, 2011).

5.6 Espectros de ressonância magnética nuclear – RMN ^{13}C

Materiais vegetais possuem celulose, hemicelulose e lignina como principais constituintes, sendo que os grupos funcionais presentes nestas macromoléculas possuem a habilidade de adsorver íons metálicos (COELHO *et al.*, 2014). Oliveira (2010), estudou a massa seca da taboa inteira e quantificou o teor médio de lignina, celulose e hemicelulose em 9,07%, 6,26% e 26,10%, respectivamente. A Figura 21 mostra a rede de fibras de lignina, celulose e hemicelulose, em uma estrutura vegetal (TARLEY, 2004).

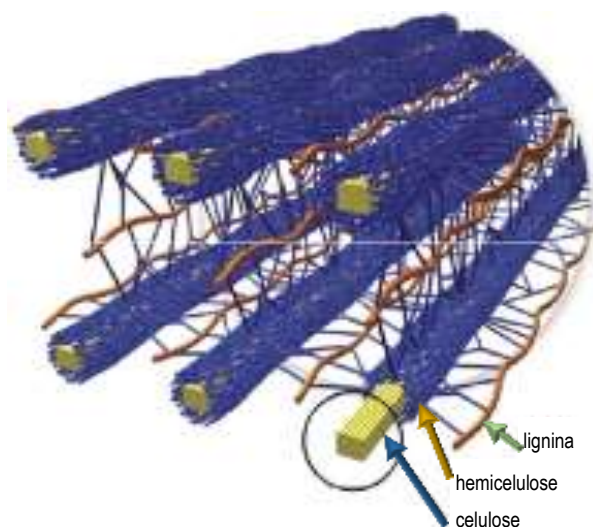


Figura 21. Estrutura básica da rede de fibras de lignina, celulose e hemicelulose (SANTOS *et al.* 2012).

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C da massa seca da folha (a), do caule (b) e da raiz (c) estão representados na Figura 22.

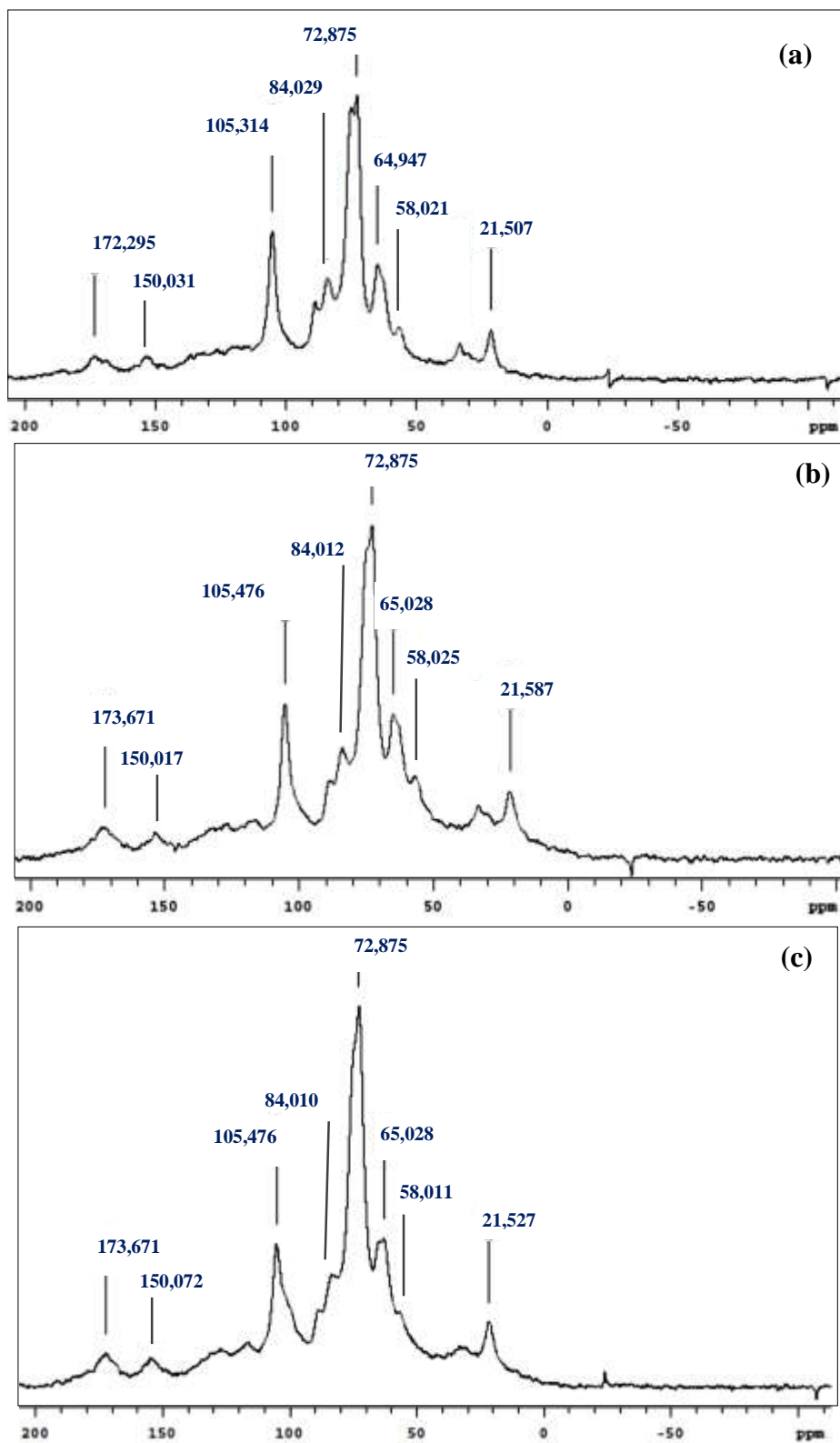


Figura 22. Espectro RMN de ^{13}C da massa seca da folha (a), do caule (b) e da raiz (c) da macrófita aquática *Typha domingensis*. Os picos referem-se aos carbonos presentes nas estruturas típicas da celulose, lignina e hemicelulose.

Os espectros mostram os deslocamentos químicos dos carbonos relativos as estruturas lignocelulósicas. Os deslocamentos químicos presentes na celulose são do C-1 em 105 ppm, C-2,3,5 em torno de 72 ppm, C-4 em torno de 84 ppm e C-6 em torno de 65 ppm (COELHO *et al.*, 2014).

Os deslocamentos químicos presentes na hemicelulose são observados em torno de 21 ppm atribuído a carbono metilênicos e em 173 ppm atribuídos a carbonos carboxílicos e carbonilas de ésteres.

Os deslocamentos químicos presentes na lignina são observados em torno de 58 ppm atribuído a grupo metóxi e na região em torno de 150 ppm atribuídos a carbonos aromáticos.

5.7 pH_{pcz} – Ponto zero de carga

A determinação do ponto zero de carga (pH_{pcz}) fornece informações para o estudo de adsorção. Se a superfície do bioissorvente está carregada negativamente e/ou positivamente pode favorecer a remoção de íons metálicos, ou outros íons, devido as interações eletrostáticas.

No ponto de pH_{pcz} a carga da superfície do adsorvente é igual a zero. Se o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ a superfície do adsorvente está carregada positivamente, e se, $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ a superfície do adsorvente está carregada negativamente (GORGIEVSKI *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2010).

A Figura 23 mostra os gráficos de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ versus pH_{final} e ΔpH versus pH_{final} para a massa seca da folha, do caule e da raiz da macrófita aquática *Typha domingensis*. Os resultados de pH_{pzc} para a folha, caule e raiz foram 5,42; 5,25 e 5,20, respectivamente. Esses dados indicam que acima desses valores o sólido apresenta uma carga superficial negativa favorecendo a adsorção de cátions.

O valor de pH_{pcz} depende do tipo de bioissorvente empregado no processo de adsorção. Gorgievski *et al.*, (2013) estudaram a utilização da palha de trigo na adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} e o valor de pH_{pcz} foi igual a 6,70. Kamari *et al.*, (2014) estudaram a utilização de resíduos de côco na adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} e o valor de pH_{pcz} foi igual a 5,70. Montanher (2009), estudou a utilização do bagaço de laranja na adsorção dos íons metálicos Cu^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} e o valor de pH_{pcz} foi igual a 6,03. Martín-Lara *et al.*, estudaram a utilização do caroço de azeitona na adsorção dos íons metálicos Cr^{3+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} e o valor de pH_{pcz} foi igual a 5,17.

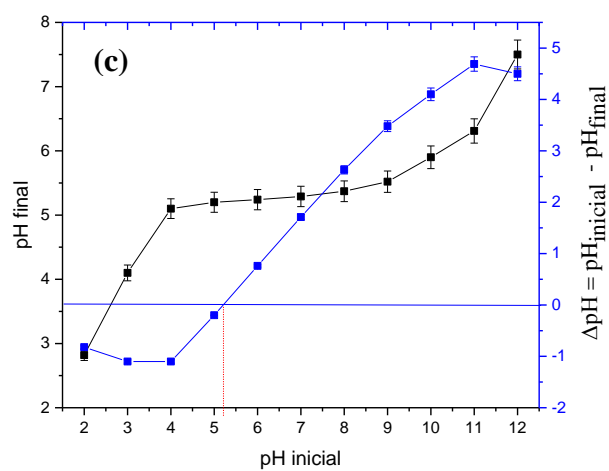
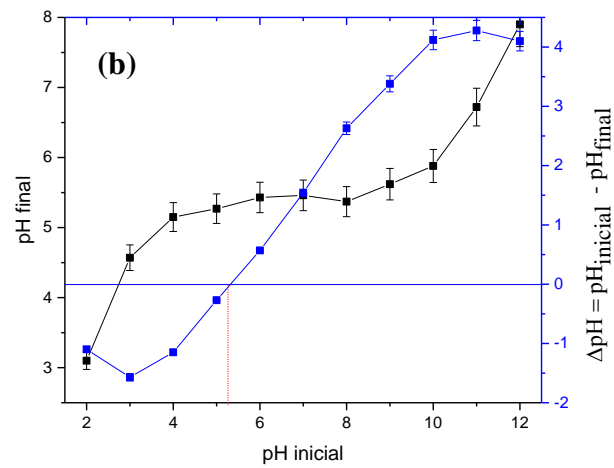
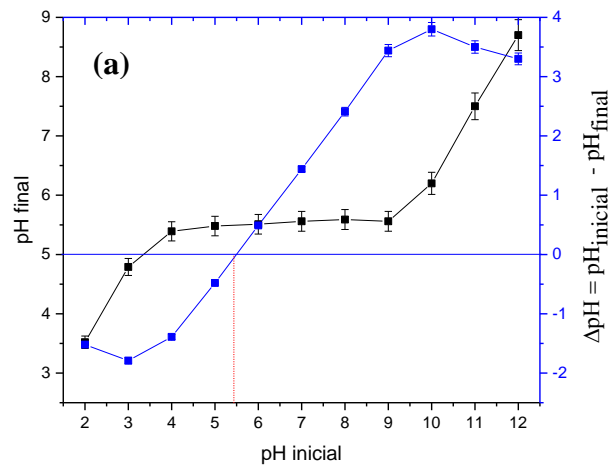


Figura 23. Curvas de $\text{pH}_{\text{inicial}} \times \text{pH}_{\text{final}}$ (■) e $\text{pH}_{\text{inicial}} \times \Delta\text{pH}$ (●) para determinação do pH_{pcz} da massa seca da folha (a), do caule (b) e da raiz (c) da macrófita aquática *Typha domingensis*.

5.8 Análise de microscopia eletrônica (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura de elétrons possibilitam constatar a morfológica das diferentes partes da planta. As Figuras 24 a 26 detalham a estrutura da folha, do caule e da raiz. Notam-se a rugosidade e irregularidade das superfícies que compõem a estrutura da massa seca da folha, do caule e da raiz. As fissuras são abundantes favorecendo a permeabilidade da solução aquosa no biossorbente aumentando a capacidade de adsorção.

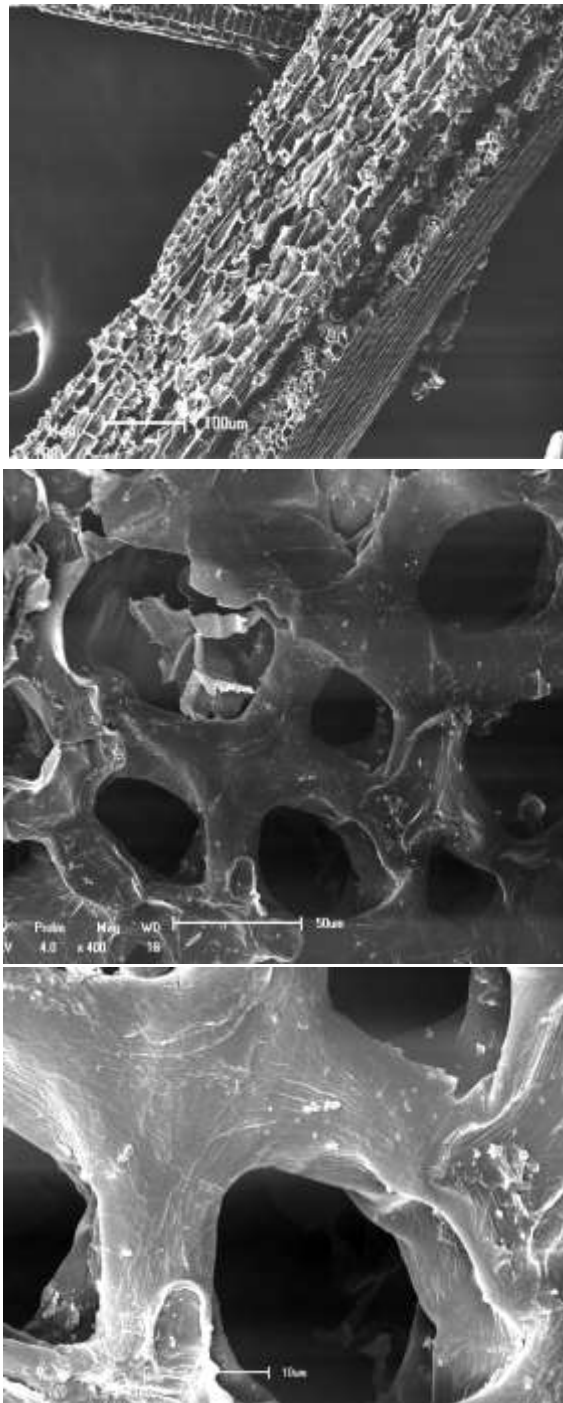


Figura 24. Microscopia de varredura de elétrons da folha (ampliação de X100, X400 e X1000).

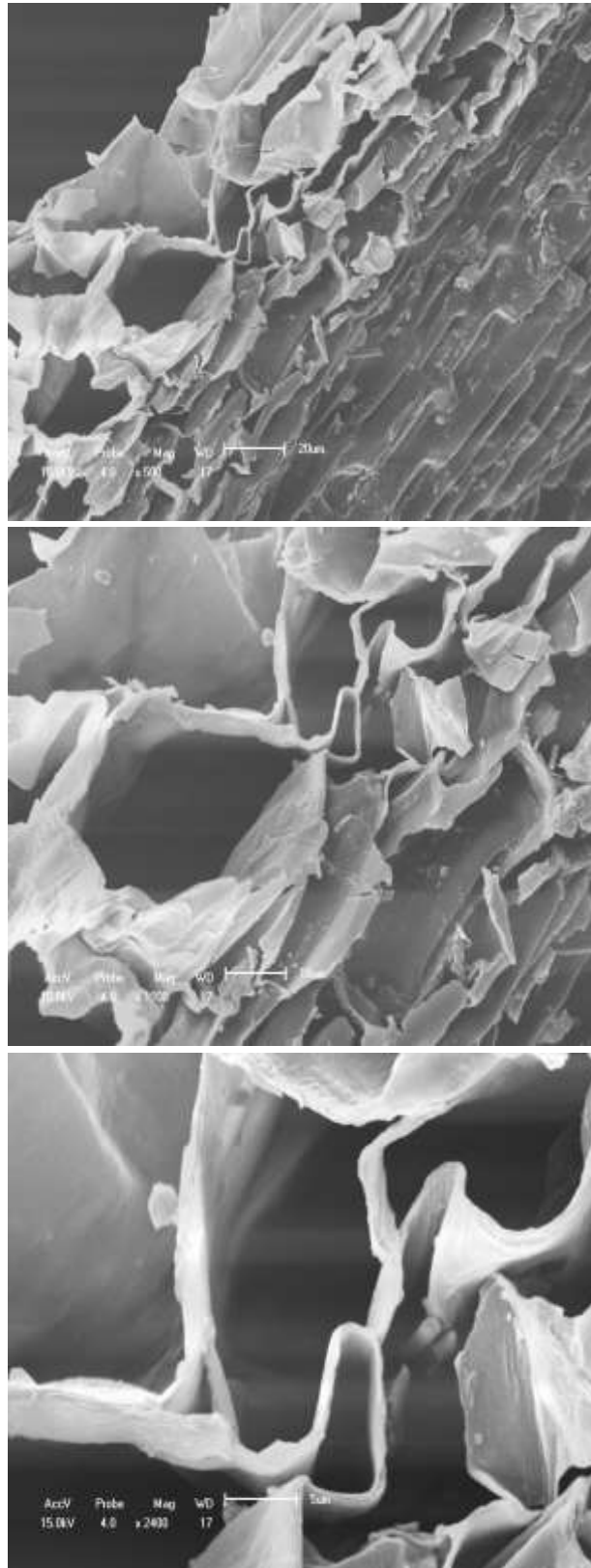


Figura 25. Microscopia de varredura de elétrons do caule (ampliação de X500, X1000 e X2400).

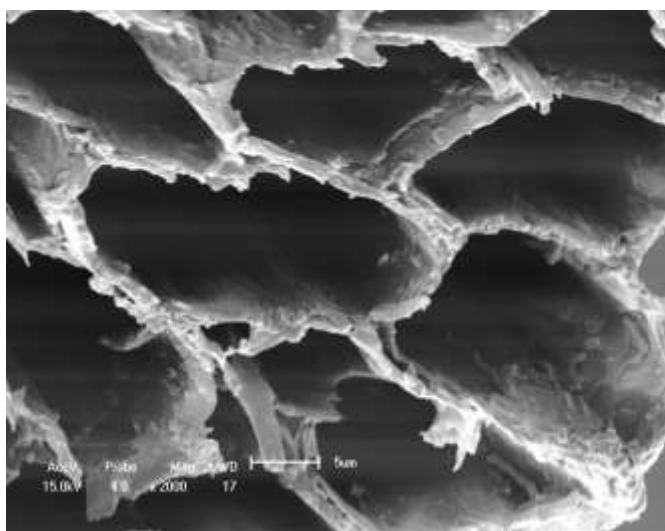
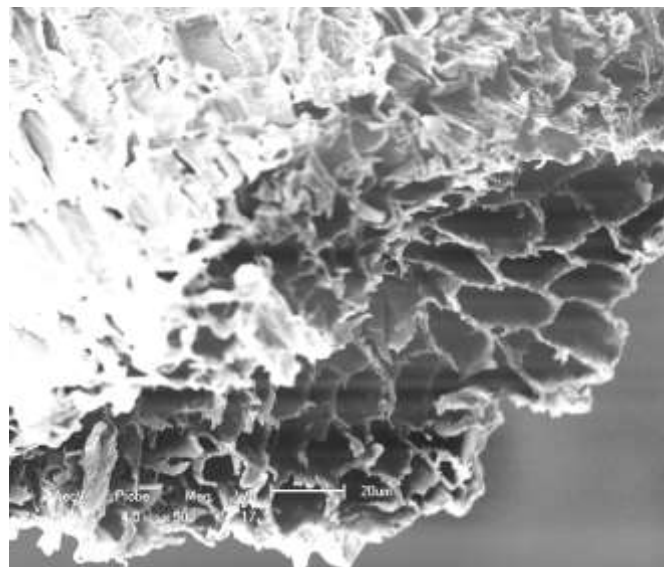
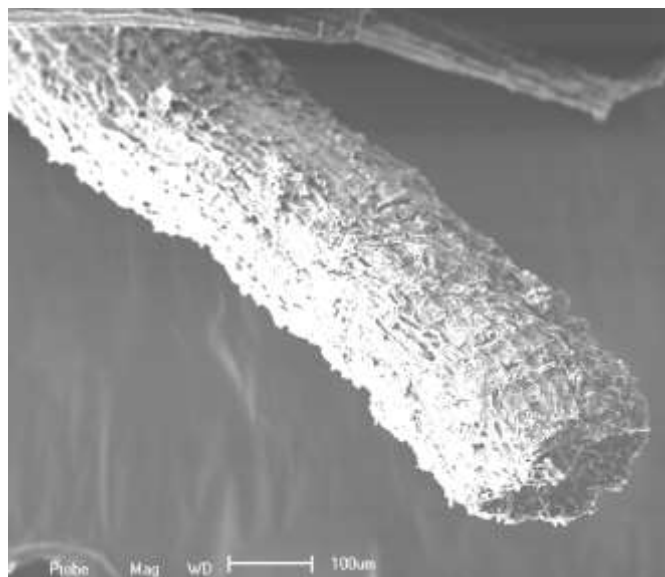


Figura 26. Microscopia de varredura de elétrons do caule (ampliação de X100, X500 e X2000).

5.9 Estudos de biossorção

5.9.1 Influência do pH no processo de biossorção

A influência do pH da solução na capacidade de adsorção dos íons metálicos chumbo e níquel pelos biossorventes estão representados nas Figuras 27 e 28, respectivamente.

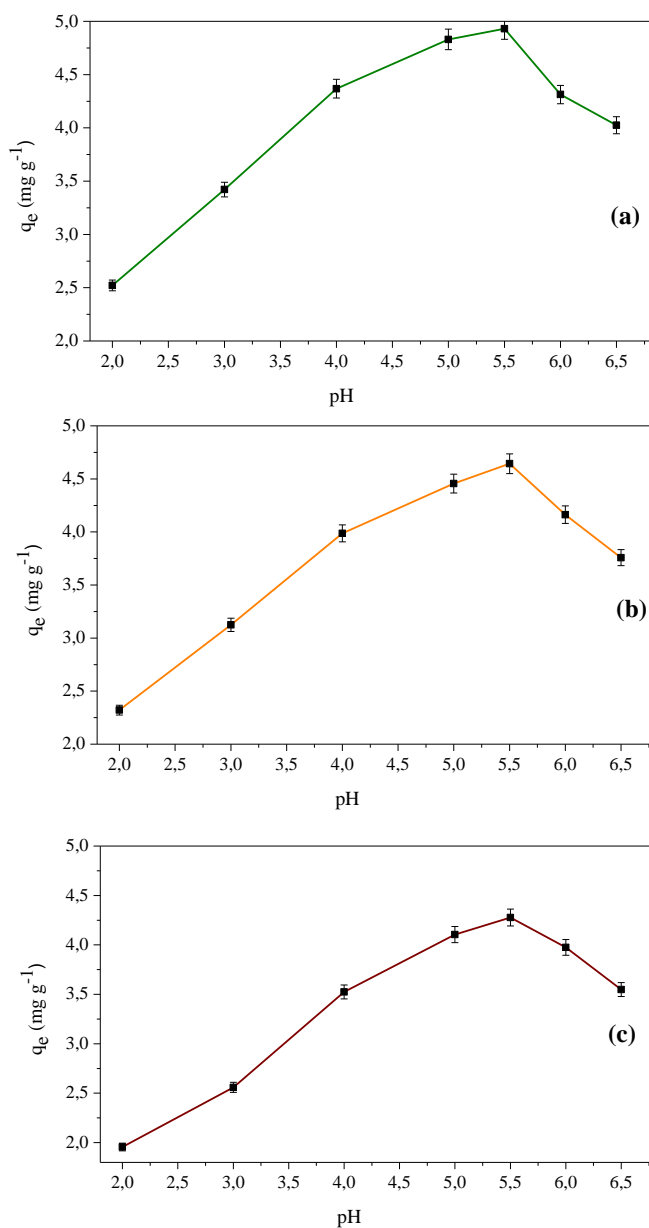


Figura 27. Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção do íon chumbo (Pb^{2+}) para a massa seca da folha (a) do caule (b) e da raiz (c) da macrófita aquática *Typha domingensis* (dosagem biossorvente $10,0 \text{ g L}^{-1}$; concentração da solução $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Pb^{2+}).

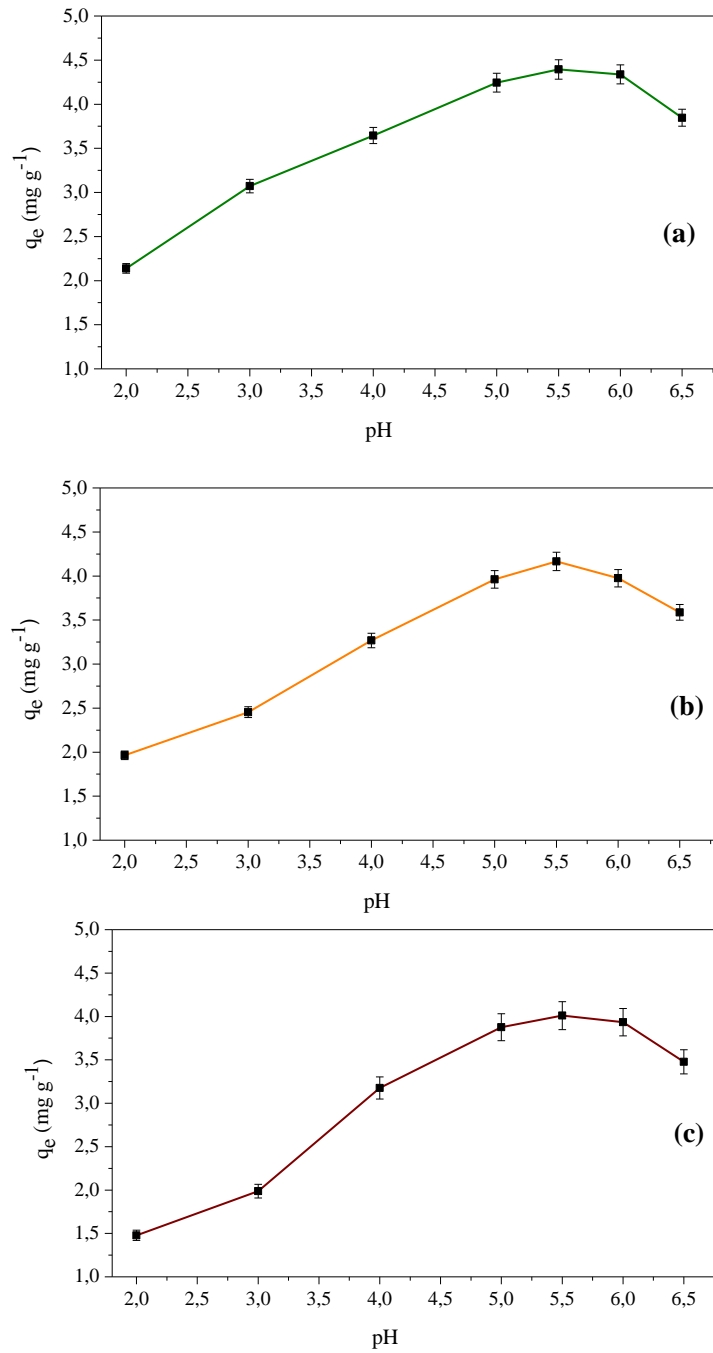


Figura 28. Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção do íon níquel (Ni^{2+}) para a massa seca da folha (a) do caule (b) e da raiz (c) da macrófita aquática *Typha domingensis* (dosagem biossorvente $10,0 \text{ g L}^{-1}$; concentração da solução $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Ni^{2+}).

Tanto para a amostra da massa seca da folha, do caule e da raiz a capacidade máxima de adsorção do íon chumbo e níquel ocorreu na faixa de pH em torno de 5,5. O valor do pH em 5,5 foi utilizado em todos os experimentos de adsorção realizados.

O pH do meio interfere no mecanismo de adsorção influenciando a capacidade do bioissorvente de adsorver íons metálicos (BUENO *et al.*, 2009). A adsorção de cátions é favorecida quando o pH da solução é maior do que o pH_{PCZ} . Como os resultados de pH_{pzc} para a massa seca da folha, do caule e da raiz foram 5,42; 5,25 e 5,20 respectivamente, a adsorção de íons metálicos chumbo e níquel é mais favorável em pH 5,5.

Para o pH inferior a 4,0 a adsorção pelo bioissorvente está limitada a diminuição de grupos carboxilatos (COO^-) devido a deslocamentos do equilíbrio de dissociação de ácidos carboxílicos presentes na estrutura do bioissorvente para a forma não ionizada ($COOH$) reduzindo os sítios ativos e a capacidade de adsorção. Adicionalmente, a dependência do pH na captação das espécies metálicas pela biomassa pode ser também justificada pela associação-dissociação de certos grupos funcionais tais como os grupos carboxilas (MOREIRA, 2010; PIETROBELLI, 2007).

Para o pH acima de 6,0 há um decréscimo na capacidade de adsorção das amostras devido a hidrólise dos íons metálicos formando hidróxidos que estabilizam os íons metálicos dificultando a adsorção. (VAGHETTI, 2009).

O pH afeta a especiação do íon metálico na solução, ocorrendo um decréscimo de solubilidade dos complexos metálicos com o aumento de pH. Segundo Naja *et al.*, (2010) é recomendável estudos de bioissorção em faixas de pH onde a precipitação não ocorre.

5.9.2 Influência da dosagem no processo de bioissorção

A influência da dosagem de bioissorvente, na porcentagem de remoção e na capacidade de adsorção, foi avaliada para os íons metálicos chumbo e níquel, respectivamente. As dosagens do bioissorvente avaliadas foram 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 40,0 g L⁻¹, em solução aquosa de 20,0; 50,0 e 100,0 mg L⁻¹ de Pb⁺² e/ou Ni²⁺. O pH foi fixado em 5,5.

Os resultados da influência da dosagem de bioissorvente na porcentagem de remoção e na capacidade de adsorção dos íons metálicos chumbo e níquel estão representados pelas Figuras 29 a 31 e pelas Figuras 32 a 34, respectivamente.

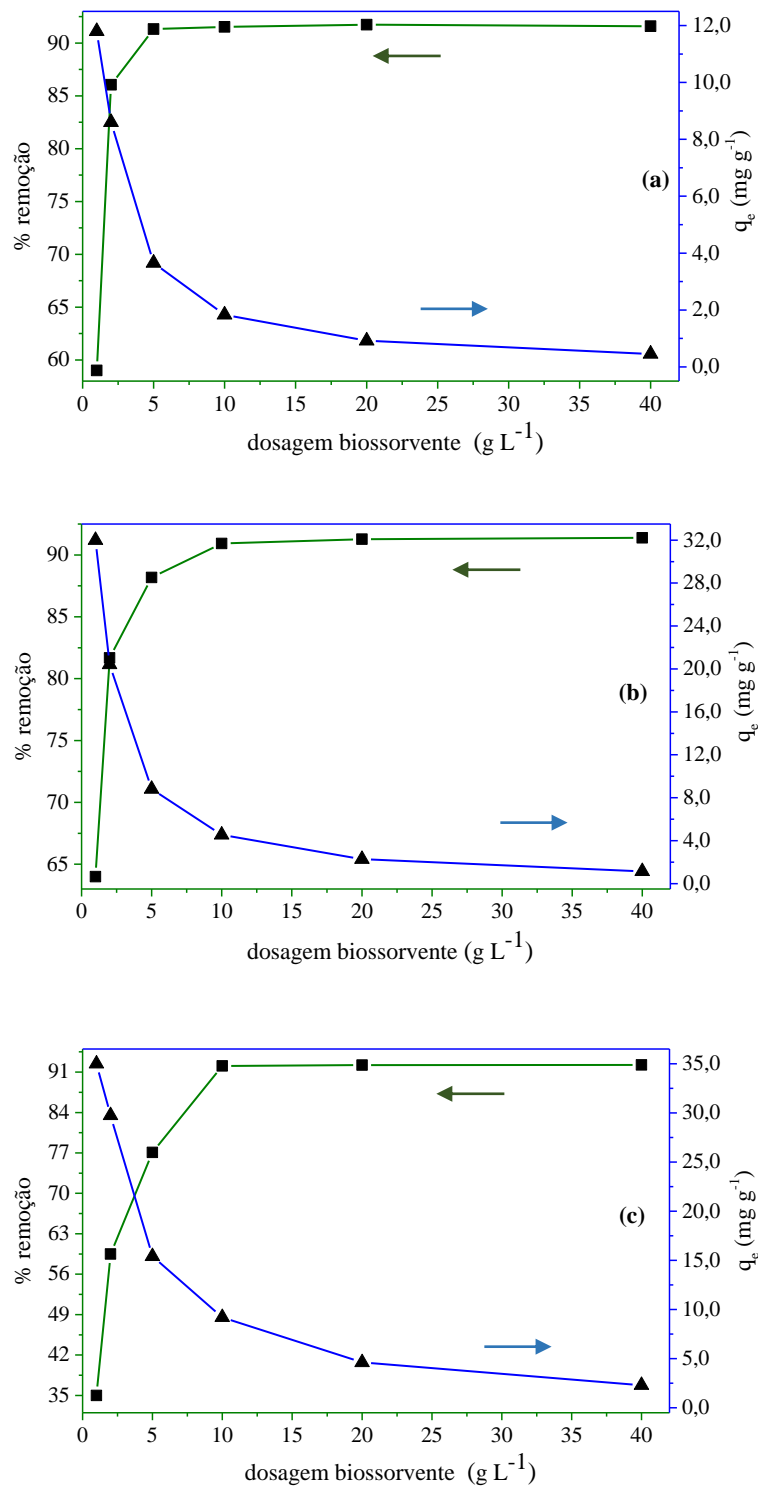


Figura 29. Efeito da dosagem do biosorvente na porcentagem de remoção (■) e na capacidade de adsorção (▲) para a massa seca da folha da macrófita aquática *Typha domingensis* em solução de 20,0 mg L⁻¹ (a); 50,0 mg L⁻¹ (b); 100,0 mg L⁻¹ (c) do íon metálico Pb^{2+} .

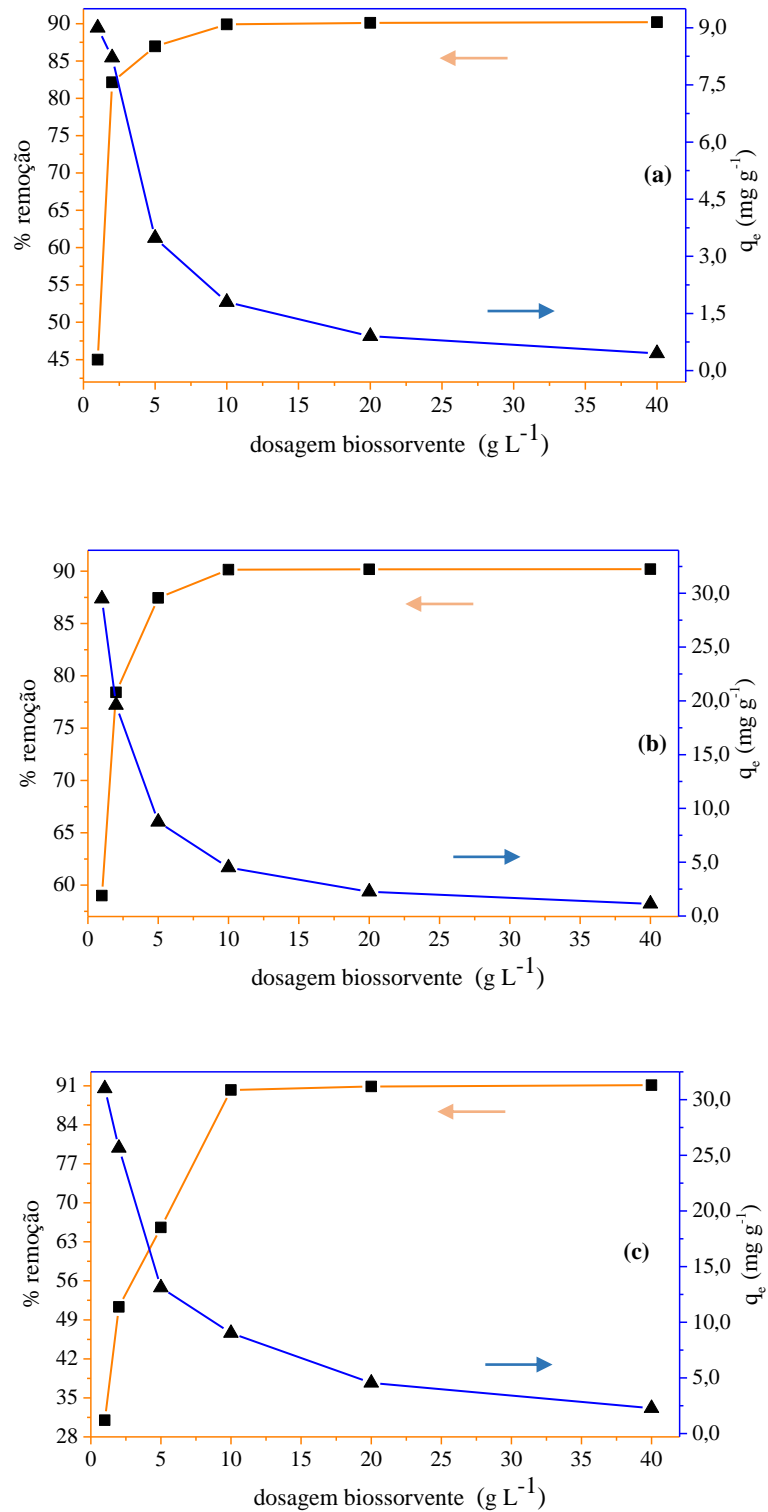


Figura 30. Efeito da dosagem do biossorvente na porcentagem de remoção (■) e na capacidade de adsorção (▲) para a massa seca do caule da macrófita aquática *Typha domingensis* em solução de 20,0 mg L⁻¹ (a); 50,0 mg L⁻¹ (b); 100,0 mg L⁻¹ (c) do íon metálico Pb²⁺.

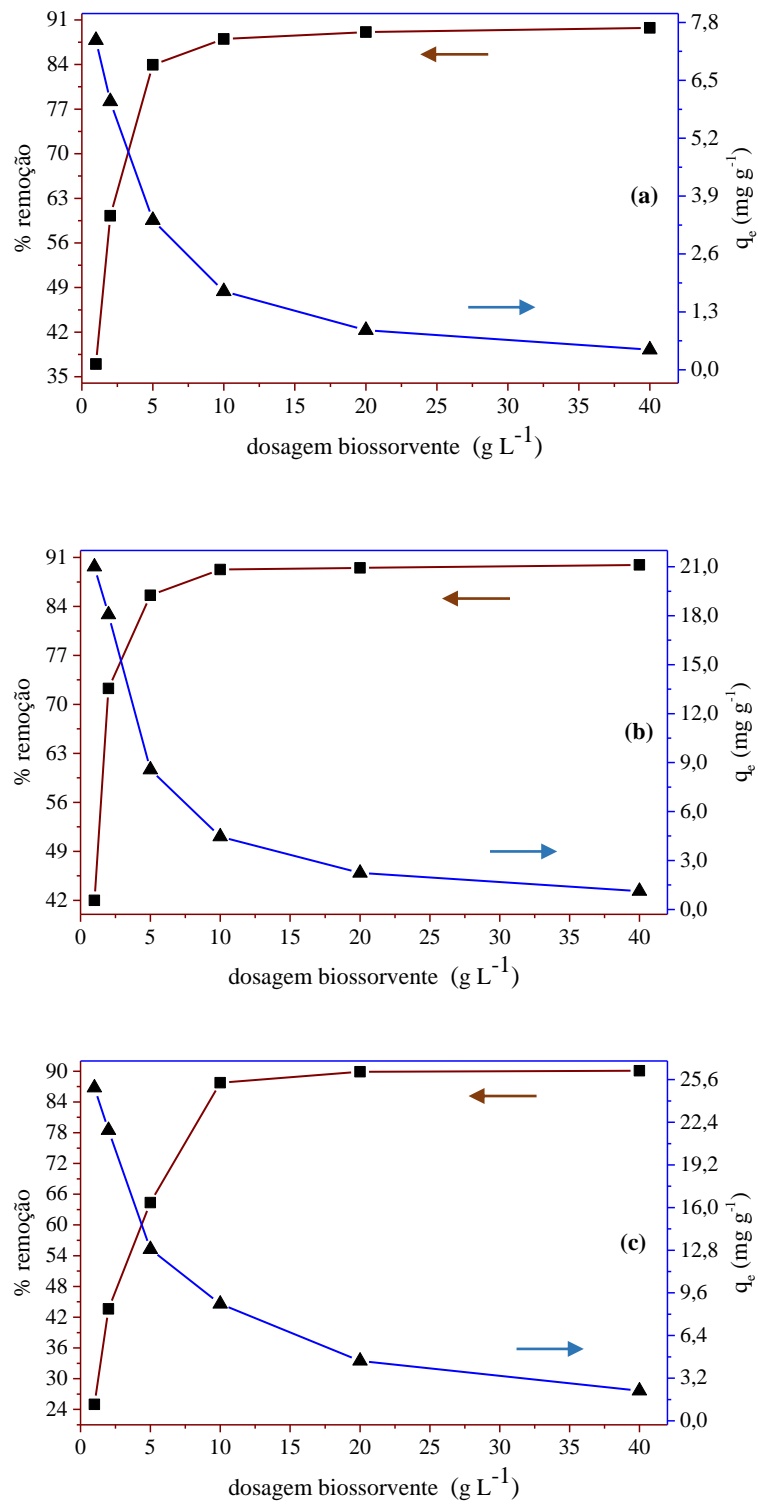
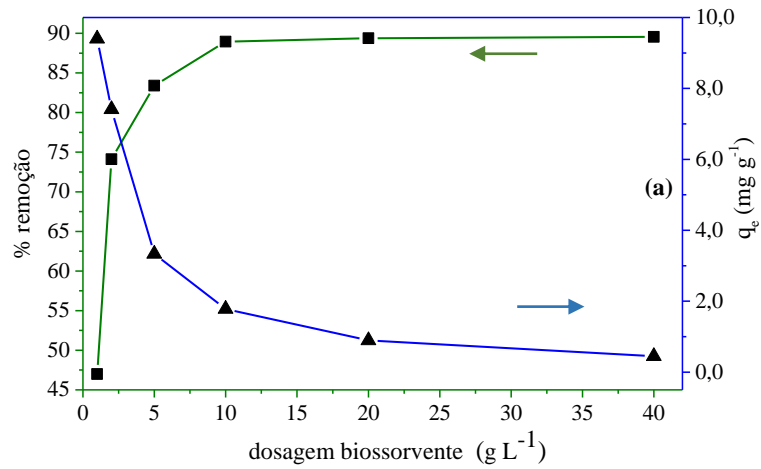


Figura 31. Efeito da dosagem do biossorbente na porcentagem de remoção (■) e na capacidade de adsorção (▲) para a massa seca da raiz da macrófita aquática *Typha domingensis* em solução de 20,0 mg L⁻¹ (a); 50,0 mg L⁻¹ (b); 100,0 mg L⁻¹ (c) do íon metálico Pb²⁺.



v

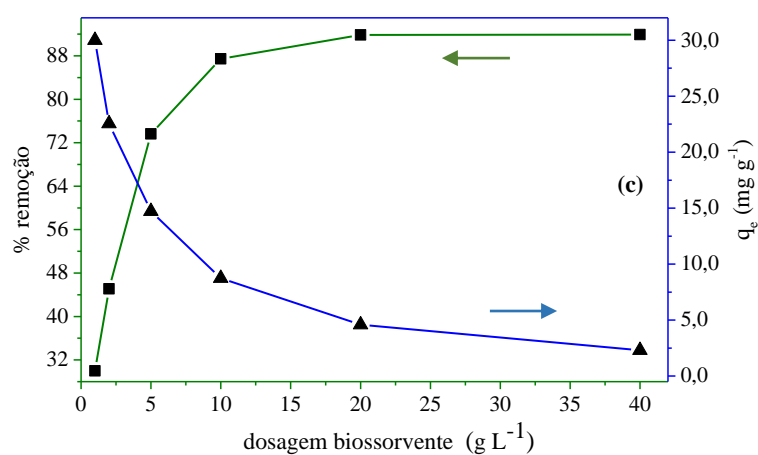
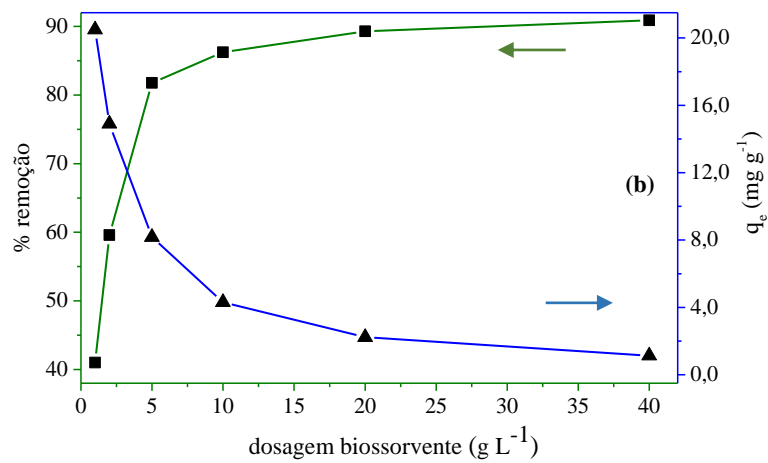


Figura 32. Efeito da dosagem do biossorbente na porcentagem de remoção (■) e na capacidade de adsorção (▲) para a massa seca da folha da macrófita aquática *Typha domingensis* em solução de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ (a); $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ (b); $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ (c) do íon metálico Ni^{2+} .

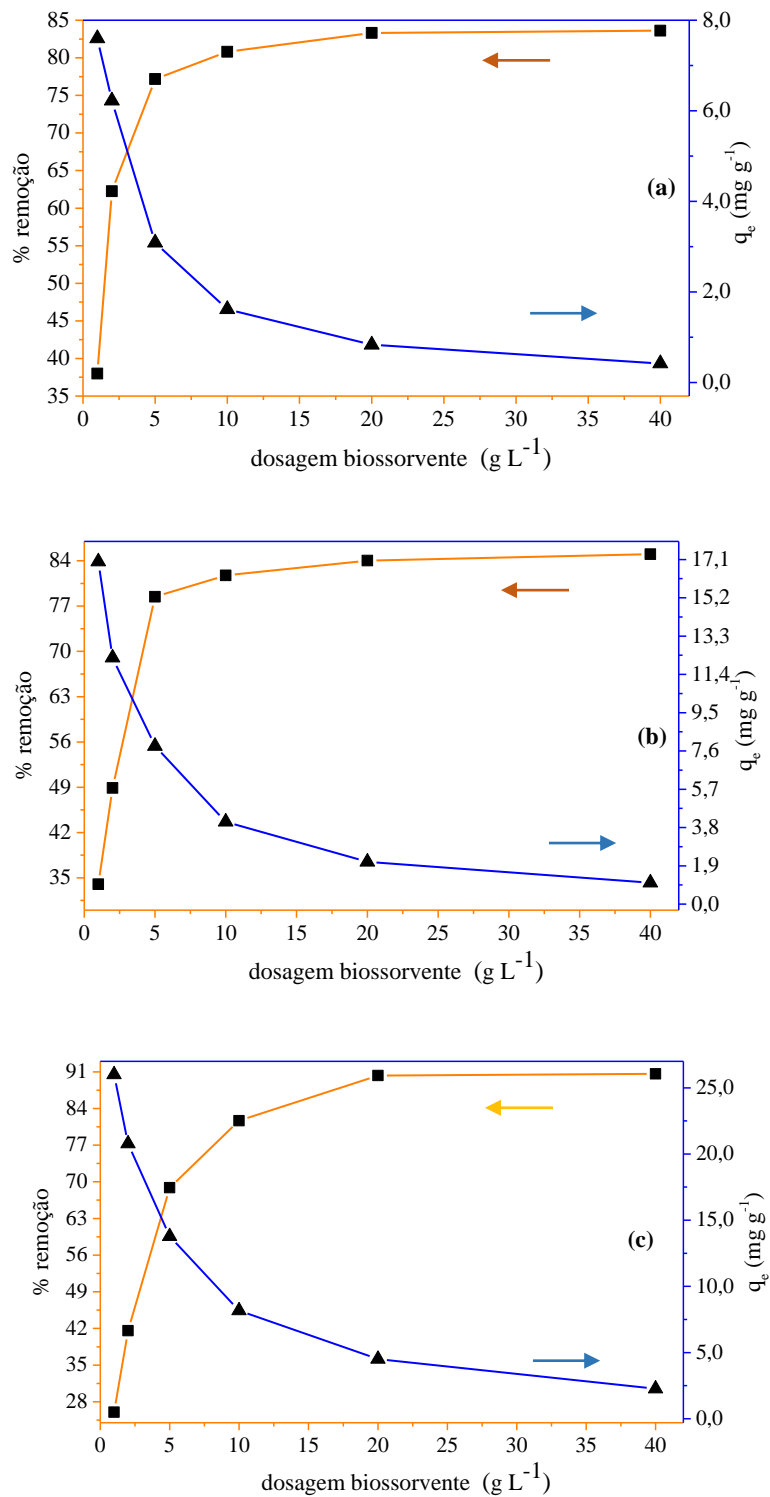


Figura 33. Efeito da dosagem do biossorbente na porcentagem de remoção (—■) e na capacidade de adsorção (—▲) para a massa seca do caule da macrófita aquática *Typha domingensis* em solução de $20,0 mg L^{-1}$ (a); $50,0 mg L^{-1}$ (b); $100,0 mg L^{-1}$ (c) do íon metálico Ni^{2+} .

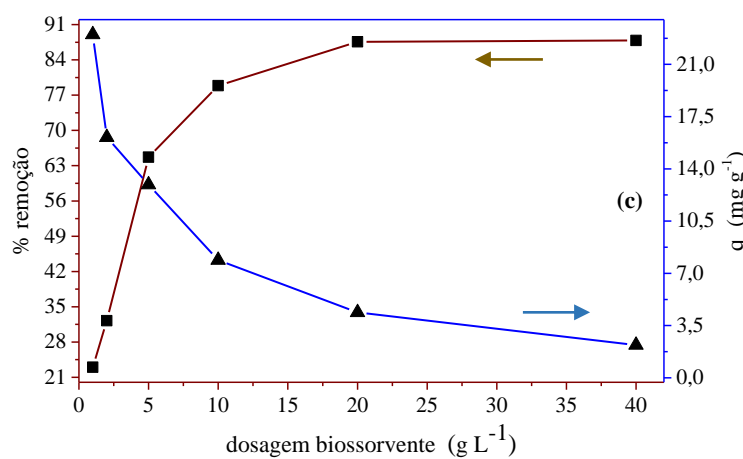
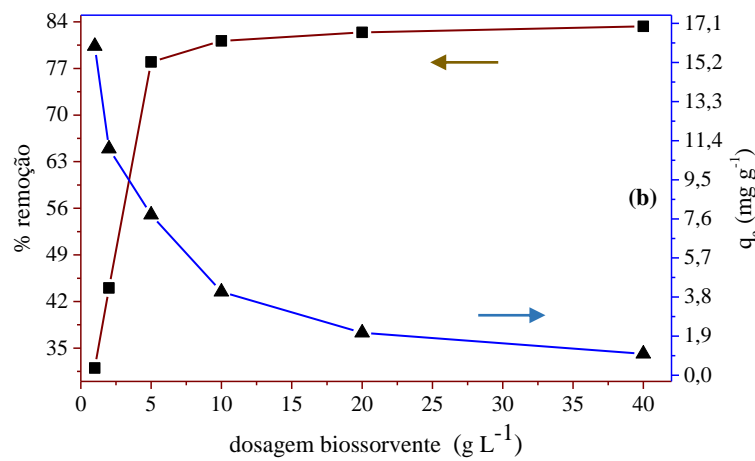
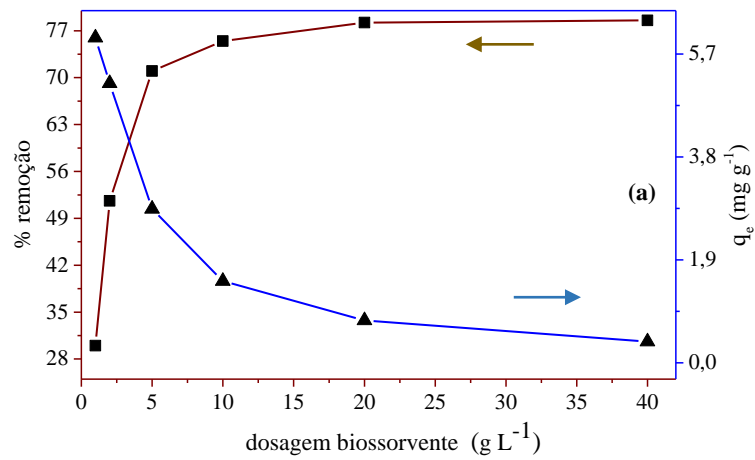


Figura 34. Efeito da dosagem do biosorvente na porcentagem de remoção (■) e na capacidade de adsorção (▲) para a massa seca da raiz da macrófita aquática *Typha domingensis* em solução de 20,0 mg L⁻¹ (a); 50,0 mg L⁻¹ (b); 100,0 mg L⁻¹ (c) do íon metálico Ni²⁺.

Notam-se pelos resultados que o processo de adsorção é influenciado pela concentração inicial das soluções e pela dosagem dos bio sorventes. Para concentrações de 20,0 mg L⁻¹ e 50,0 mg L⁻¹ do íon metálico chumbo e/ou níquel as dosagens na faixa de 5,00 g L⁻¹ a 20,00 g L⁻¹ apresentaram valores de remoção acima de 80,0 % dos íons metálicos. Para concentrações de 100,0 mg L⁻¹ do íon metálico chumbo e/ou níquel as dosagens que apresentaram as melhores porcentagens de remoção estão na faixa de 10,0 g L⁻¹ a 40,0 g L⁻¹.

Segundo Nguyen *et al.* (2013), a concentração inicial da solução influencia a remoção do íon metálico. A diminuição da porcentagem de remoção com o aumento da concentração do íon metálico da solução é atribuída a saturação dos sítios ativos do bio sorvente (KULKARNI *et al.*, 2014; MISHRA *et al.*, 2014).

Os resultados também revelam o aumento na porcentagem de remoção do íon metálico chumbo e níquel com o aumento na dosagem do bio sorvente. Segundo Kulkarni *et al.* (2014), o aumento da dosagem de bio sorvente proporciona a elevação da área superficial e o acréscimo no número de sítios ativos disponíveis para a adsorção.

Nas dosagens de bio sorvente na faixa de 1,00 a 2,00 g L⁻¹ a porcentagem de remoção foram menores em relação as dosagens mais elevadas na faixa de 5,00 a 40,00 g L⁻¹. Na faixa de dosagem entre 20,00 a 40,00 g L⁻¹ não há um aumento expressivo na porcentagem de remoção do íon metálico chumbo e/ou níquel.

Segundo Vaghetti (2009), com aumento da dosagem ocorre a diminuição da difusão dos íons metálicos devido a redução do gradiente de concentração dos íons nas zonas mais afastadas e mais próximas dos sites ativos. No início do processo de difusão uma quantidade maior de íons são adsorvidos em poucos sítios ativos resultando num maior gradiente de concentração. Com o aumento da dosagem do bio sorvente a quantidade de sítios ativos aumenta diminuindo o gradiente de concentração, pois os íons disponíveis são divididos entre uma quantidade maior de sítios ativos. Deste modo o aumento da dosagem diminui o transporte difusivo.

Pelos resultados verificam-se que as dosagens entre 5,00 a 20,00 g L⁻¹ apresentaram os melhores resultados na remoção de íons metálicos chumbo e níquel nas concentrações

avaliadas. Em resumo não é necessário manter uma alta dosagem de biossorvente ($40,0 \text{ g L}^{-1}$) para alcançar uma taxa de remoção elevada.

A determinação da dosagem ideal para utilização nos processos de adsorção deve considerar a análise da porcentagem de remoção e a capacidade de adsorção conforme mostra a Figura 35. Para otimização do sistema deve-se avaliar a faixa que permite alcançar os melhores resultados. A otimização tem o objetivo de buscar a melhor solução entre as possíveis soluções que atendam a um critério estabelecido previamente (PERLINGEIRO, 2005). Os critérios são: utilizar uma dosagem mínima suficiente para a obtenção de uma porcentagem remoção e capacidade de adsorção elevada e, ainda, atenda os padrões de tratamento de efluentes industriais preconizados pela legislação ambiental.

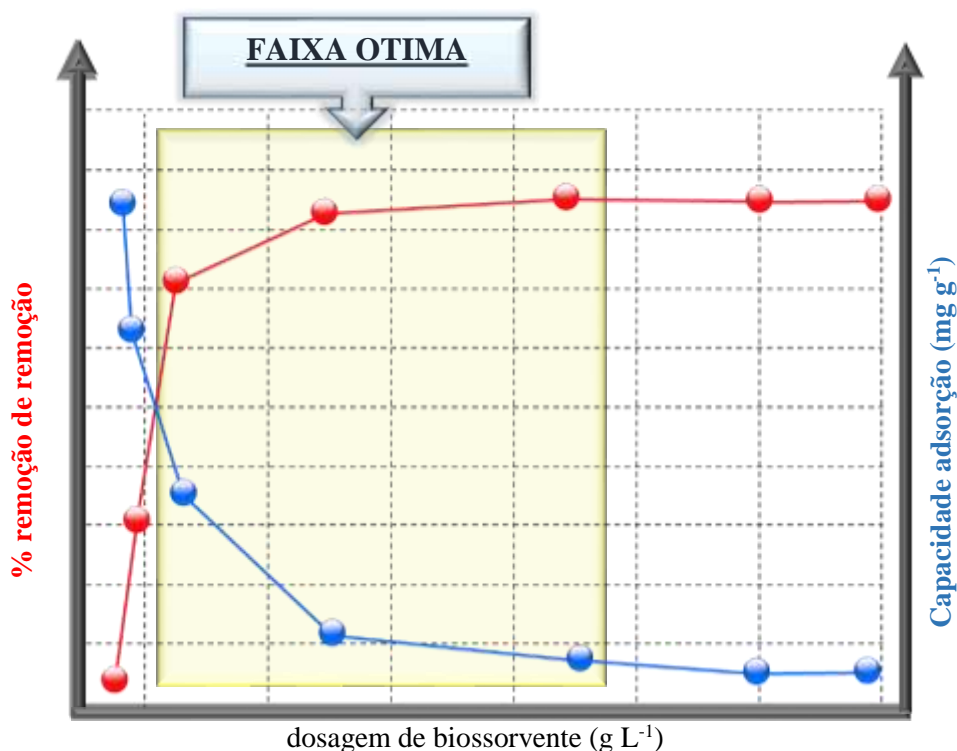


Figura 35. Faixa de dosagem ótima para aplicação em estudos de adsorção.

Para os estudos da cinética e isoterma de adsorção foram utilizadas as dosagens de $5,0$; $10,0$ e $20,0 \text{ g L}^{-1}$.

5.9.3 Cinéticas de adsorção

A cinética de adsorção foi realizada com objetivo de determinar o tempo necessário para o equilíbrio da adsorção dos íons metálicos chumbo e/ou níquel. Os experimentos de biossorção foram realizados em soluções com concentrações de 20,0; 50,0 e 100,0 mg L⁻¹ de Pb²⁺ e/ou Ni²⁺ nos intervalos de tempo de 0,0 a 720,0 min.

O pH da solução foi fixado em pH 5,5 e as dosagens de biossorvente (massa seca da folha, do caule e da raiz) foram de 5,0; 10,0 e 20,0 g L⁻¹. Foram avaliados os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. A escolha do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi definida em função do valor mais próximo a unidade para o coeficiente de correlação R² e menores valores do coeficiente de variação (Δq_e).

As Figuras 36 a 38 mostram os gráficos dos ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para a adsorção do íon chumbo. As Figuras 39 e 41 mostram os gráficos dos ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para a adsorção do íon níquel.

Os gráficos (Figuras 36 a 38) da cinética de adsorção do íon chumbo indicam que o processo de adsorção ocorre rapidamente no tempo de 30,0 min, e mais lentamente na faixa de 60,0 a 120,0 min. Observa-se que o tempo de equilíbrio é atingido em torno de 120,0 min para as concentrações e dosagens avaliadas.

Akunwa *et al.* (2014), relatam que a maioria dos trabalhos envolvendo a aplicação de biossorventes, 75,0% da remoção do íon metálico avaliado, é atingida entre 30,0 e 60,0 min e o equilíbrio é atingido após 120,0 min.

Os dados do coeficiente de correlação (R²) e do coeficiente de variação (Δq_e) estão representados nas Tabelas 8 e 9 para a adsorção do íon chumbo e níquel, respectivamente.

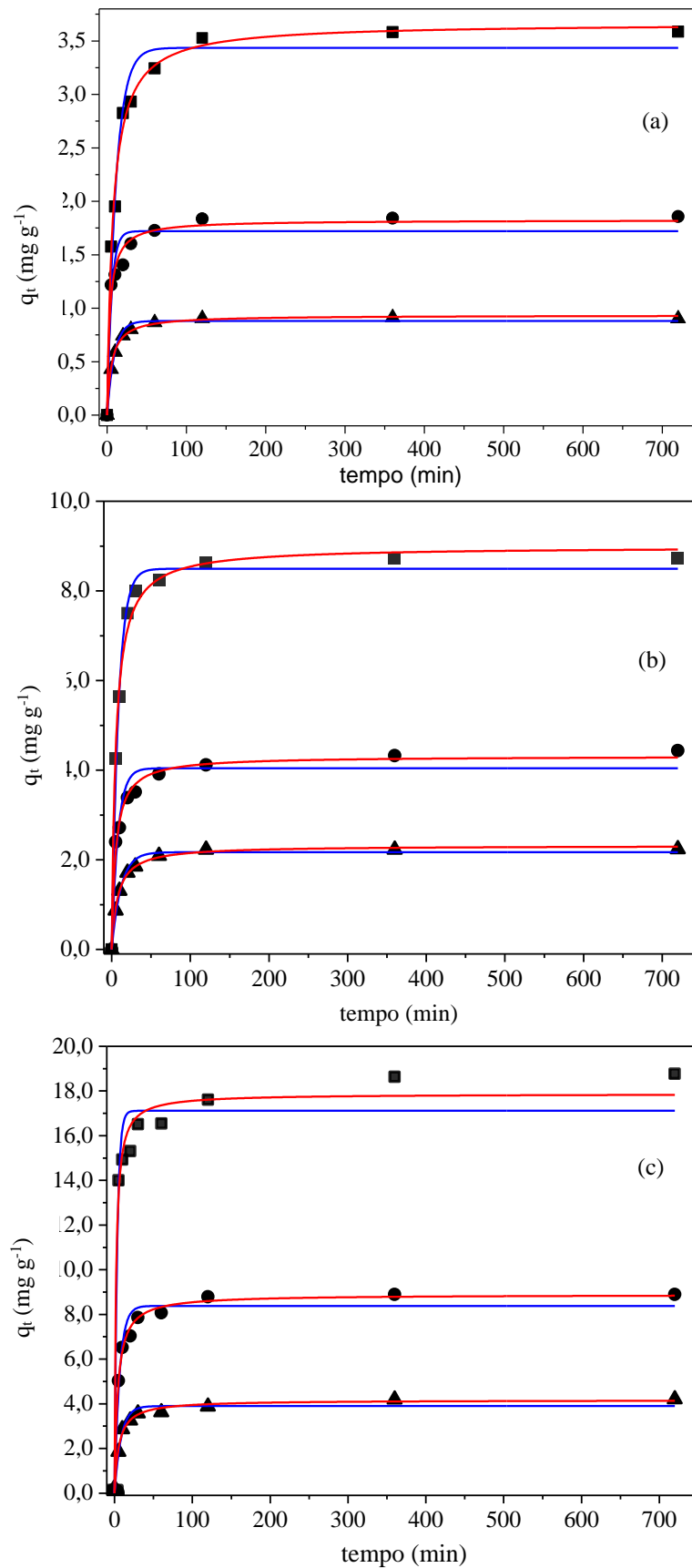


Figura 36. Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (—), pseudo segunda ordem (—) da folha em solução de (a) 20,0 mg L⁻¹; (b) 50,0 mg L⁻¹; (c) 100,0 mg L⁻¹ de Pb^{2+} com dosagem de 5,0 g L⁻¹ (■); 10,0 g L⁻¹ (●) e 20,0 g L⁻¹ (▲) da *Typha domingensis*.

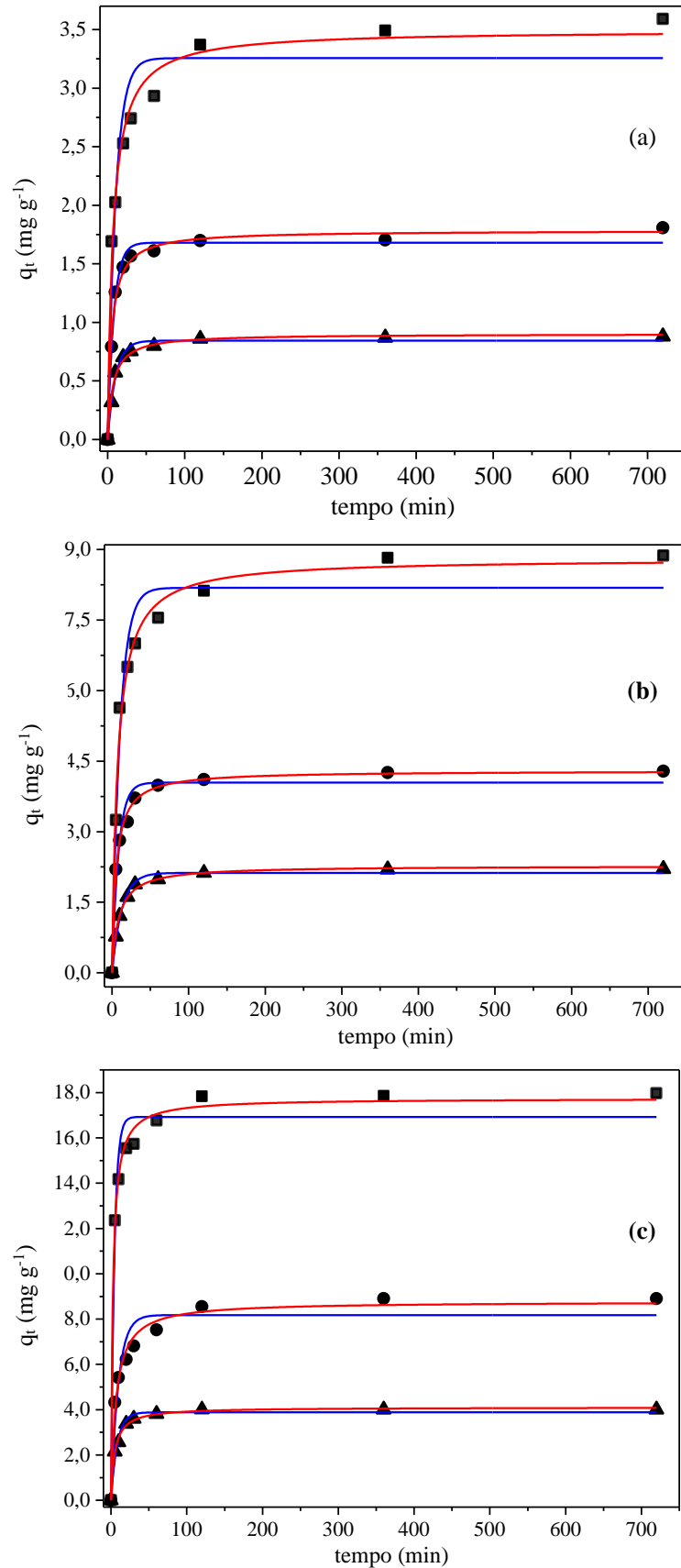


Figura 37. Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (—), pseudo segunda ordem (—) do caule em solução de (a) 20,0 mg L^{-1} ; (b) 50,0 mg L^{-1} ; (c) 100,0 mg L^{-1} de Pb^{2+} com dosagem de 5,0 g L^{-1} (■); 10,0 g L^{-1} (●) e 20,0 g L^{-1} (▲) da *Typha domingensis*.

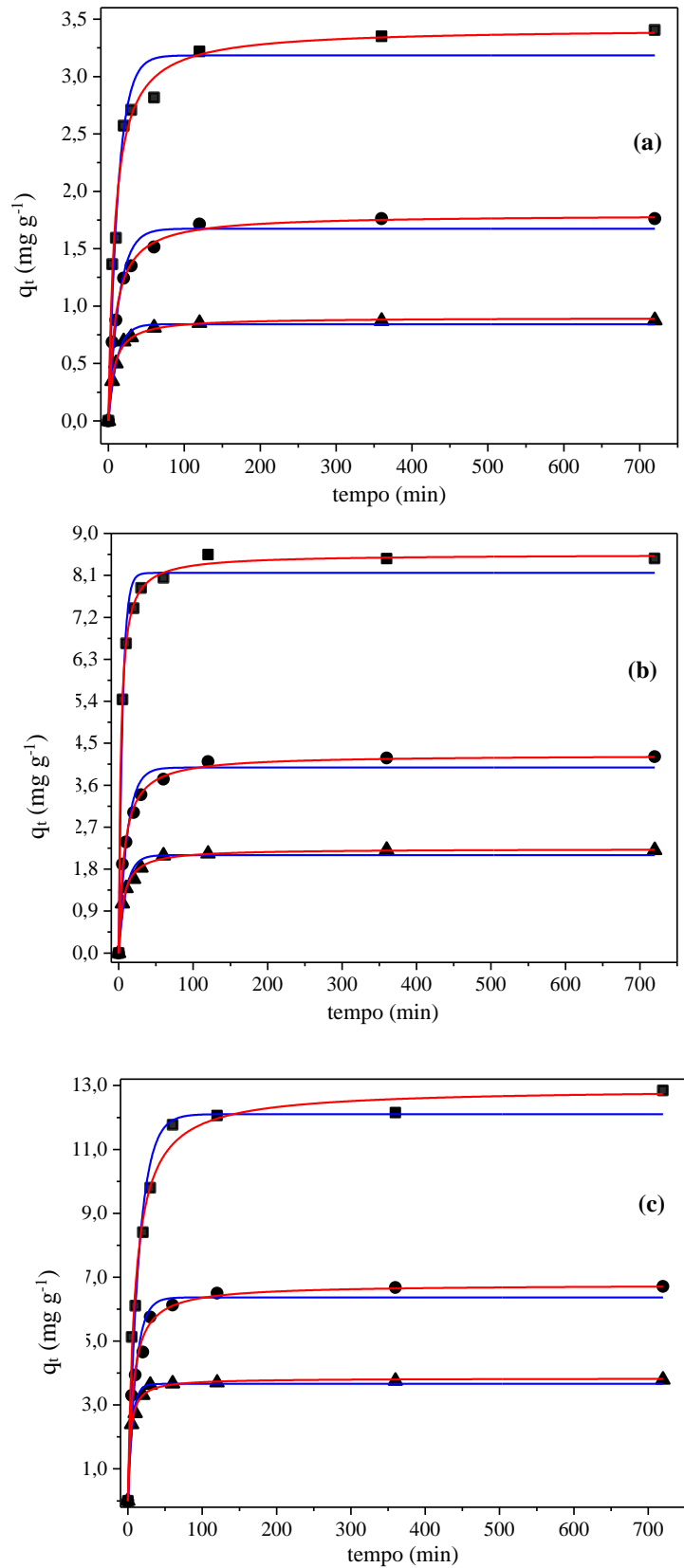


Figura 38. Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (—), pseudo segunda ordem (—) da raiz em solução de (a) 20,0 mg L^{-1} ; (b) 50,0 mg L^{-1} ; (c) 100,0 mg L^{-1} de Pb^{2+} com dosagem de 5,0 g L^{-1} (■); 10,0 g L^{-1} (●) e 20,0 g L^{-1} (▲) da *Typha domingensis*.

Os parâmetros calculados para o modelo de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para a adsorção do íon chumbo pela massa seca da folha, do caule e da raiz são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros de cinética de adsorção de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para o íon metálico Pb^{2+} com dosagem de 5,0; 10,0 e 20,0 $g L^{-1}$.

	dosagem ($g L^{-1}$)	pseudo primeira ordem				pseudo segunda ordem				q_{exp} ($mg g^{-1}$)	% Remoção
		k_1 (min^{-1})	q_t ($mg g^{-1}$)	R^2	Δq_e (%)	k_2 ($g mg^{-1} min^{-1}$)	q_t ($mg g^{-1}$)	R^2	Δq_e (%)		
$C_i = 20,0 mg L^{-1} Pb^{2+}$											
Folha	5,0	0,0897	3,44	0,9726	2,56	0,0377	3,67	0,9938	0,49	3,60	91,65
	10,0	0,1843	1,72	0,9228	2,25	0,1629	1,82	0,9784	0,25	1,87	91,27
	20,0	0,1093	0,89	0,9061	1,44	0,1952	0,93	0,9857	0,01	0,92	93,01
Caule	5,0	0,0911	3,32	0,9265	2,56	0,0400	3,53	0,9859	1,55	3,50	88,16
	10,0	0,1214	1,17	0,9804	4,23	0,1086	1,79	0,9904	3,87	1,80	89,68
	20,0	0,0984	0,84	0,9864	5,89	0,1641	0,90	0,9873	2,11	0,90	90,19
Raiz	5,0	0,0787	3,18	0,9609	1,58	0,0337	3,42	0,9848	0,65	3,45	85,54
	10,0	0,0729	1,67	0,9649	8,90	0,0595	1,79	0,9956	2,36	1,80	89,81
	20,0	0,0889	0,84	0,9873	1,76	0,1509	0,89	0,9962	0,51	0,90	89,98
$C_i = 50,0 mg L^{-1} Pb^{2+}$											
Folha	5,0	0,1178	8,49	0,9901	4,75	0,0214	8,98	0,9932	3,26	8,95	89,87
	10,0	0,1261	4,04	0,9372	10,42	0,0456	4,31	0,9886	4,82	4,40	86,22
	20,0	0,0860	2,17	0,9853	6,01	0,0568	2,32	0,9972	2,69	2,30	92,63
Caule	5,0	0,0917	8,31	0,9592	7,59	0,0149	8,93	0,9900	5,51	8,90	89,34
	10,0	0,1195	4,04	0,9621	8,61	0,0447	4,29	0,9961	2,72	4,30	85,83
	20,0	0,0779	2,14	0,9876	4,88	0,0503	2,29	0,9958	4,16	2,30	91,65
Raiz	5,0	0,1929	8,15	0,9799	5,00	0,0404	8,54	0,9988	1,06	8,50	85,94
	10,0	0,0888	3,98	0,9607	10,58	0,0329	4,25	0,9963	3,77	4,25	85,00
	20,0	0,0722	2,10	0,9554	10,11	0,0721	2,23	0,9935	3,59	2,25	89,34
$C_i = 100,0 mg L^{-1} Pb^{2+}$											
Folha	5,0	0,0679	17,11	0,9509	7,19	0,0318	17,86	0,9813	4,50	18,07	89,34
	10,0	0,1550	8,38	0,9616	7,25	0,0282	8,88	0,9949	2,59	8,90	88,86
	20,0	0,1196	3,89	0,9679	6,32	0,0435	4,16	0,9914	4,08	4,20	83,30
Caule	5,0	0,2285	16,92	0,9669	6,14	0,0232	17,74	0,9949	2,42	17,90	89,50
	10,0	0,1024	8,18	0,9207	12,38	0,0175	8,77	0,9839	5,72	8,80	87,70
	20,0	0,1238	3,88	0,9769	7,20	0,0499	4,11	0,9905	3,17	4,10	82,11
Raiz	5,0	0,1144	15,60	0,9075	13,86	0,0112	16,57	0,9697	8,25	16,50	82,86
	10,0	0,0974	8,07	0,9489	10,84	0,0174	8,62	0,9931	4,31	8,60	84,14
	20,0	0,0795	3,76	0,9772	8,81	0,0293	4,03	0,9801	7,85	4,00	80,51

média de 3 determinações.

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 8, observam-se que os modelos cinéticos se ajustaram de forma adequada aos dados experimentais, pois apresentaram R^2 acima de 0,9 e baixos valores de coeficiente de variação (Δq_e). A adsorção obedece ao modelo cinético de pseudo segunda ordem, uma vez que os resultados do modelo se aproximam dos dados obtidos experimentalmente. Os valores das constantes de velocidade (k_2) nos sistemas estudados, indicam uma rápida cinética de adsorção nos primeiros minutos do contato entre o biossorbente e o íon metálico.

Sharain-Liew *et al.*, (2011) estudaram a bioadsorção do íon Pb^{+2} nas folhas da macrófita aquática *Typha angustifolia* e relatam que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de cinética de pseudo segunda ordem.

Os resultados da Tabela 8, sugerem que o mecanismo de adsorção é dependente da concentração inicial do íon metálico. A porcentagem de remoção do íon metálico diminui com o aumento da concentração inicial. Em baixas concentrações iniciais do íon metálico na solução, a proporção entre a quantidade de sítios ativos na biomassa e os íons é elevada. Quando a concentração inicial do íon aumenta, os sítios ativos na superfície são saturados rapidamente, portanto, a eficiência na remoção dos íons metálicos diminui com o aumento da concentração inicial dos íons.

Para as dosagens em $5,0 \text{ g L}^{-1}$ os resultados para capacidade de adsorção dos bioadsorventes apresentam valores próximos nas concentrações de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($3,60 \text{ mg g}^{-1}$) e $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($3,50 \text{ mg g}^{-1}$) do íon chumbo. Para concentração em $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ do íon chumbo (Pb^{2+}), observa-se que a capacidade de adsorção é melhor nas folhas ($18,07 \text{ mg g}^{-1}$) e depois no caule ($17,90 \text{ mg g}^{-1}$) e raiz ($16,50 \text{ mg g}^{-1}$), respectivamente.

Os gráficos, representados pelas Figuras 39 a 41, para a adsorção do íon metálico níquel indicam que o processo de adsorção pela massa seca da folha, do caule e da raiz da macrófita aquática *Typha domingensis* ocorre rapidamente em 30,0 min, e mais lentamente na faixa de 60,0 a 120,0 min. O tempo de equilíbrio para o íon metálico níquel é atingido em torno de 120,00 minutos para as concentrações e dosagens avaliadas.

Os resultados indicam uma interação favorável entre o bioadsorvente e o íon metálico níquel. Segundo Pietrobelli *et al.*, (2013) este comportamento é típico durante o processo de bioadsorção de íons metálicos, devido a interações físico-químicas entre o bioadsorvente e a solução contendo o íon metálico.

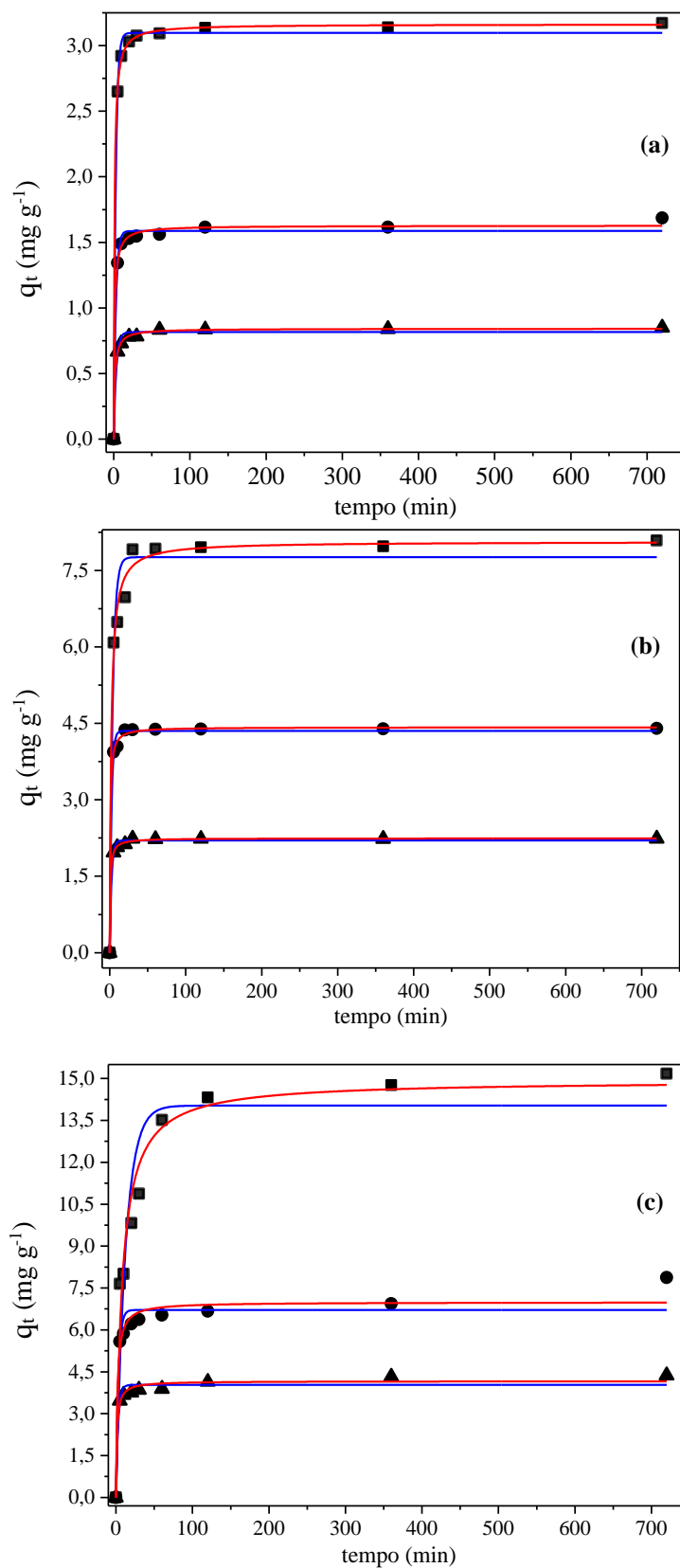


Figura 39. Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (—), pseudo segunda ordem (—) da *folha* em solução de (a) 20,0 mg L⁻¹; (b) 50,0 mg L⁻¹; (c) 100,0 mg L⁻¹ de Ni²⁺ com dosagem de 5,0 g L⁻¹ (■); 10,0 g L⁻¹ (●) e 20,0 g L⁻¹ (▲) da *Typha domingensis*.

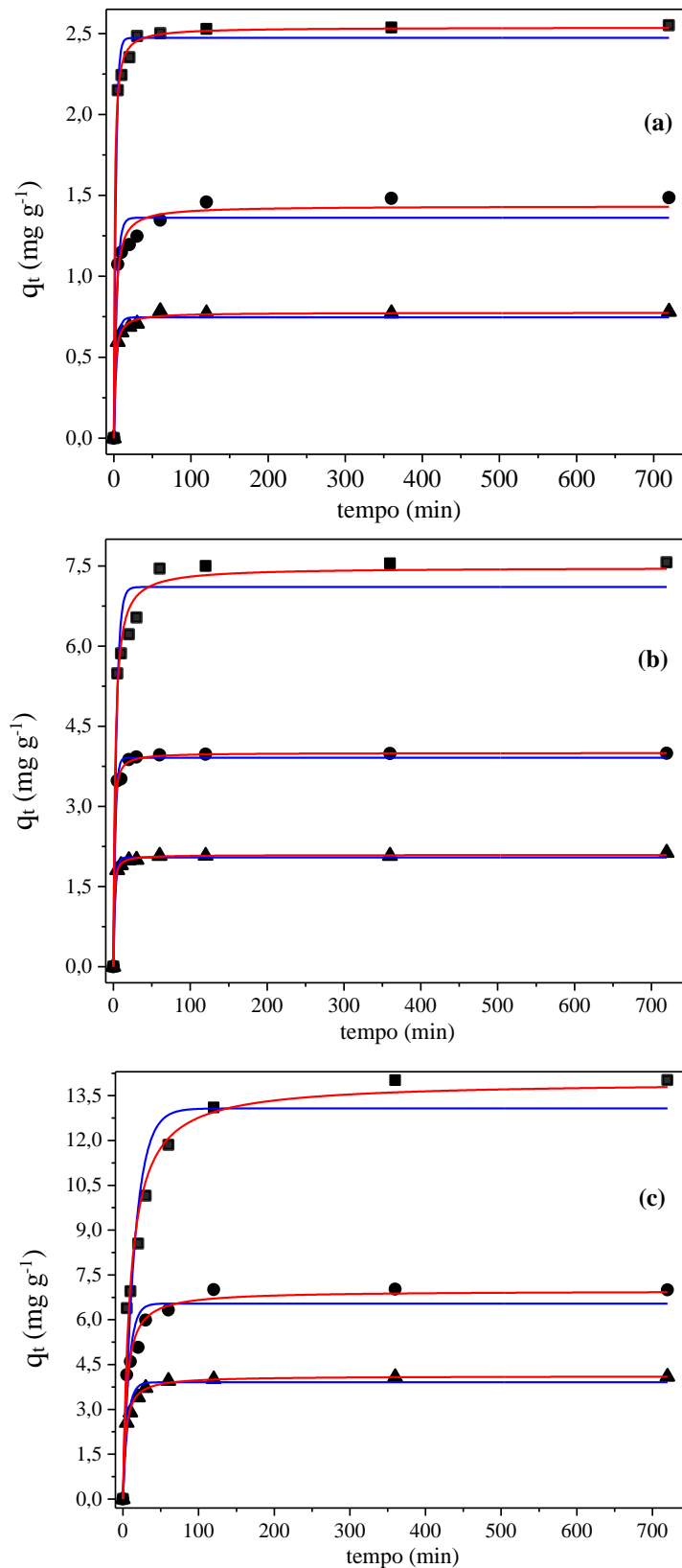


Figura 40. Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (—), pseudo segunda ordem (—) do caule em solução de (a) $20,0 \text{ mg L}^{-1}$; (b) $50,0 \text{ mg L}^{-1}$; (c) $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Ni^{2+} com dosagem de $5,0 \text{ g L}^{-1}$ (■); $10,0 \text{ g L}^{-1}$ (●) e $20,0 \text{ g L}^{-1}$ (▲) da *Typha domingensis*.

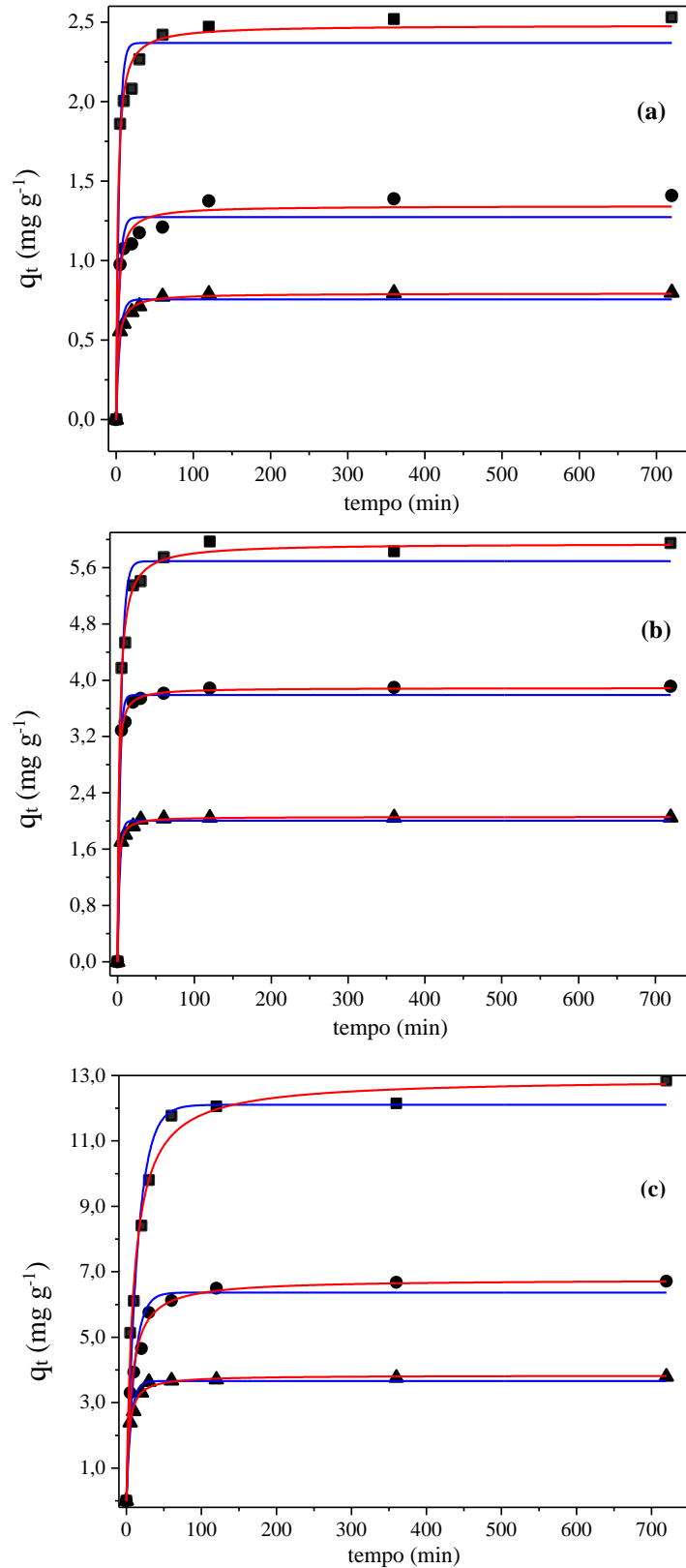


Figura 41. Ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (—), pseudo segunda ordem (—) da raiz em solução de (a) 20,0 mg L⁻¹; (b) 50,0 mg L⁻¹; (c) 100,0 mg L⁻¹ de Ni²⁺ com dosagem de 5,0 g L⁻¹ (■); 10,0 g L⁻¹ (●) e 20,0 g L⁻¹ (▲) da *Typha domingensis*.

Os parâmetros calculados para o modelo de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para a adsorção do íon níquel pela massa seca da folha, do caule e da raiz são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros de cinética de adsorção de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para o íon metálico Ni²⁺ com dosagem de 5,0; 10,0 e 20,0 g L⁻¹.

	dosagem (g L ⁻¹)	pseudo primeira ordem				pseudo segunda ordem				q _{exp} (mg g ⁻¹)	% Remoção
		k ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	R ²	Δq _e (%)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	R ²	Δq _e (%)		
C_i = 20,0 mg L⁻¹ Ni²⁺											
Folha	5,0	0,3738	3,09	0,9966	5,76	0,3412	3,16	0,9997	2,96	3,17	79,33
	10,0	0,3601	1,59	0,9894	12,87	0,5721	1,63	0,9966	8,62	1,67	84,32
	20,0	0,3127	0,82	0,9852	6,33	0,8414	0,84	0,9982	4,98	0,85	84,97
Caule	5,0	0,3762	2,47	0,9871	4,85	0,3827	2,53	0,9977	2,14	2,55	63,79
	10,0	0,2642	1,36	0,9344	16,18	0,3126	1,43	0,9762	10,35	1,49	74,30
	20,0	0,2851	0,75	0,9734	6,69	0,7508	0,79	0,9938	5,71	0,77	78,16
Raiz	5,0	0,2631	2,36	0,9541	7,22	0,1935	2,48	0,9881	3,84	2,25	63,00
	10,0	0,2479	1,27	0,9281	8,74	0,3042	1,34	0,9726	6,42	1,41	70,45
	20,0	0,2160	0,75	0,9579	5,16	0,4860	0,79	0,9926	2,57	0,80	79,00
C_i = 50,0 mg L⁻¹ Ni²⁺											
Folha	5,0	0,2604	7,76	0,9684	5,17	0,0652	8,06	0,9910	3,51	8,09	80,94
	10,0	0,4448	4,35	0,9948	7,54	0,3432	4,42	0,9985	5,73	4,40	88,01
	20,0	0,4281	2,20	0,9942	5,53	0,6039	2,24	0,9988	2,57	2,23	89,45
Caule	5,0	0,2457	7,10	0,9422	7,25	0,0573	7,46	0,9825	6,54	7,57	75,69
	10,0	0,4022	3,91	0,9883	6,45	0,2840	4,01	0,9960	5,42	4,00	79,92
	20,0	0,4090	2,04	0,9915	5,76	0,5593	2,09	0,9986	2,98	2,13	85,22
Raiz	5,0	0,2183	5,69	0,9707	5,62	0,0694	5,94	0,9948	3,76	5,90	60,00
	10,0	0,3702	3,79	0,9870	8,41	0,2436	3,89	0,9980	7,15	3,90	79,00
	20,0	0,3505	2,01	0,9889	6,94	0,4335	2,06	0,9983	4,89	2,00	82,00
C_i = 100,0 mg L⁻¹ Ni²⁺											
Folha	5,0	0,0810	14,03	0,8987	6,01	0,0087	14,92	0,9662	5,96	15,18	75,90
	10,0	0,3168	6,71	0,9398	7,28	0,0882	6,99	0,9672	6,32	7,87	78,70
	20,0	0,3662	4,02	0,9685	6,34	0,1955	4,16	0,9863	5,27	4,37	87,40
Caule	5,0	0,0681	13,07	0,9126	10,57	0,0075	13,97	0,9736	8,52	14,02	70,12
	10,0	0,1371	6,54	0,9175	8,56	0,0313	6,96	0,9775	7,45	7,30	73,10
	20,0	0,1643	3,90	0,9651	7,74	0,0690	4,12	0,9955	6,38	4,04	80,84
Raiz	5,0	0,0687	12,10	0,9675	5,29	0,0082	12,95	0,9880	4,23	14,00	69,12
	10,0	0,0957	6,37	0,9450	3,91	0,0226	6,77	0,9901	2,69	7,20	70,00
	20,0	0,1708	3,66	0,9780	5,63	0,0812	3,83	0,9940	4,78	3,93	79,00

média de 3 determinações.

Pela análise dos parâmetros de adsorção apresentados na Tabela 9, observam-se que os modelos cinéticos se ajustaram de forma adequada aos dados experimentais. A partir dos valores de R² e Δq_e é possível verificar que o melhor ajuste foi alcançado pelo modelo cinético de pseudo segunda ordem, cujos coeficientes de correlação foram superiores ao modelo de cinético de primeira ordem.

Para a adsorção do íon níquel os resultados sugerem que o mecanismo de adsorção é dependente da concentração inicial do íon metálico. A porcentagem de remoção do íon metálico diminui com o aumento da concentração inicial.

Os valores das constantes de velocidade (k_2) nos sistemas estudados, indicam uma rápida cinética de adsorção nos primeiros minutos do contato entre o bioissorvente e o íon metálico. Os resultados da constante de velocidade de pseudo segunda ordem (k_2) para o íon metálico chumbo e níquel são influenciados pela concentração inicial da solução, a natureza do bioissorvente (folha, caule e raiz), e também pela dosagem do bioissorvente.

Os valores de k_2 diminuem com o aumento da concentração inicial do íon metálico chumbo e níquel, sendo esse comportamento esperado uma vez que quanto menor a concentração da solução, menor é a probabilidade de colisões entre as moléculas do íon metálico e, portanto, mais rapidamente esta espécie pode ligar-se aos sítios ativos na superfície bioissorvente.

Tanto para o íon metálico chumbo e níquel o modelo de pseudo segunda ordem proporcionou um melhor ajuste. O modelo cinético de pseudo segunda ordem está baseado na hipótese de que a etapa limitante da velocidade do processo é uma adsorção química (SOUSA, 2007).

Os resultados da cinética revelam que a massa seca da folha apresentou melhores resultados de adsorção em relação a massa seca do caule e da raiz tanto para os íons chumbo e/ou níquel.

5.9.4 Isotermas de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados no pH 5,5 e no tempo de agitação de 2,0 h. As isotermas de adsorção foram avaliadas em temperatura constante de 25,0 °C nas concentrações na faixa de 10,0; 50,0; 100,0; 200,0; 300,0; 500,0; 800,0 e 1000,0 mg L⁻¹ do íon Pb²⁺ e/ou Ni²⁺. As dosagens de bioissorvente foram de 5,0; 10,0 e 20,0 g L⁻¹. Foram avaliados os modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir. Os gráficos das isotermas estão representados pelas Figuras 42 a 44 para o íon chumbo e pelas Figuras 45 a 47 para o íon níquel.

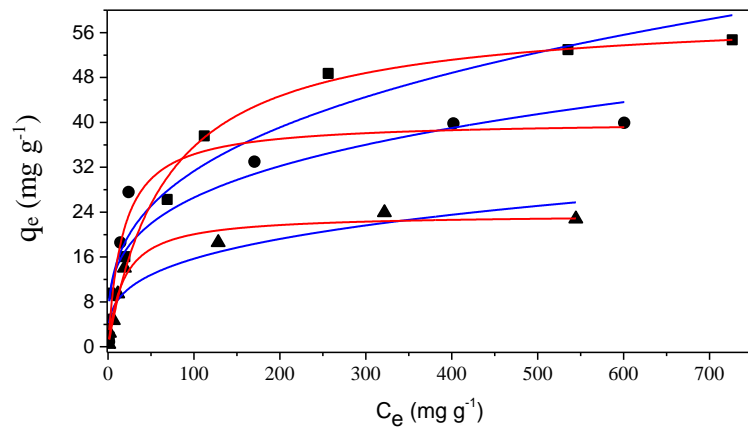


Figura 42. Dados experimentais e ajustes não lineares das isotermas de Freundlich (—), e Langmuir (—) da adsorção da folha em solução de Pb^{2+} com dosagem de $5,0 \text{ g L}^{-1}$ (■); $10,0 \text{ g L}^{-1}$ (●) e $20,0 \text{ g L}^{-1}$ (▲) da *Typha domingensis*.

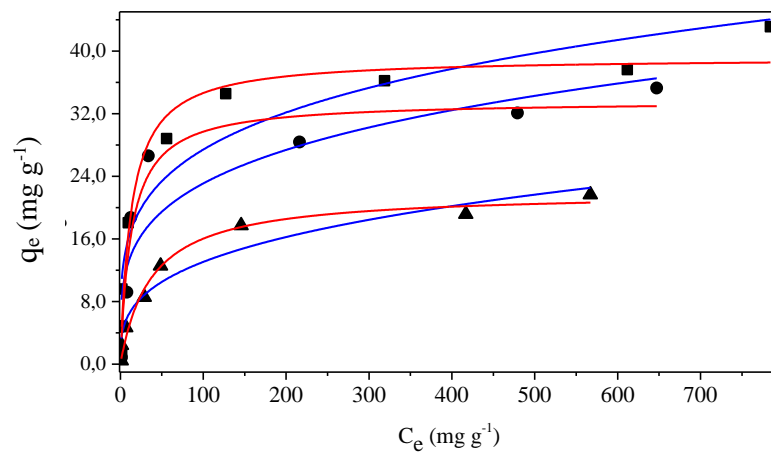


Figura 43. Dados experimentais e ajustes não lineares das isotermas de Freundlich (—), e Langmuir (—) da adsorção do caule em solução de Pb^{2+} com dosagem de $5,0 \text{ g L}^{-1}$ (■); $10,0 \text{ g L}^{-1}$ (●) e $20,0 \text{ g L}^{-1}$ (▲) da *Typha domingensis*.

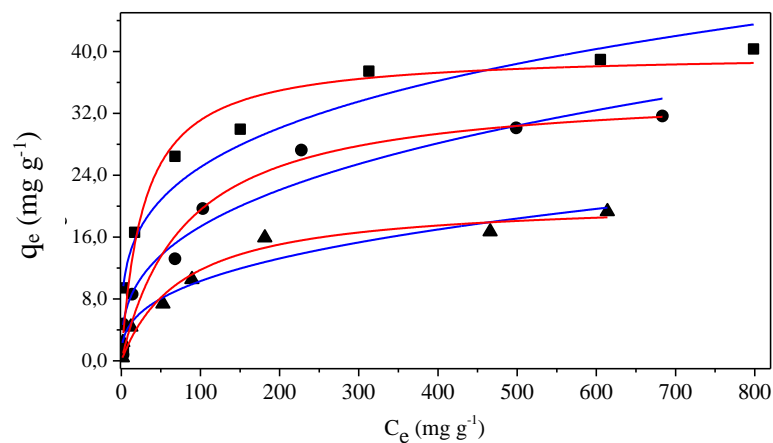


Figura 44. Dados experimentais e ajustes não lineares das isotermas de Freundlich (—), e Langmuir (—) da adsorção da raiz em solução de Pb^{2+} com dosagem de $5,0 \text{ g L}^{-1}$ (■); $10,0 \text{ g L}^{-1}$ (●) e $20,0 \text{ g L}^{-1}$ (▲) da *Typha domingensis*.

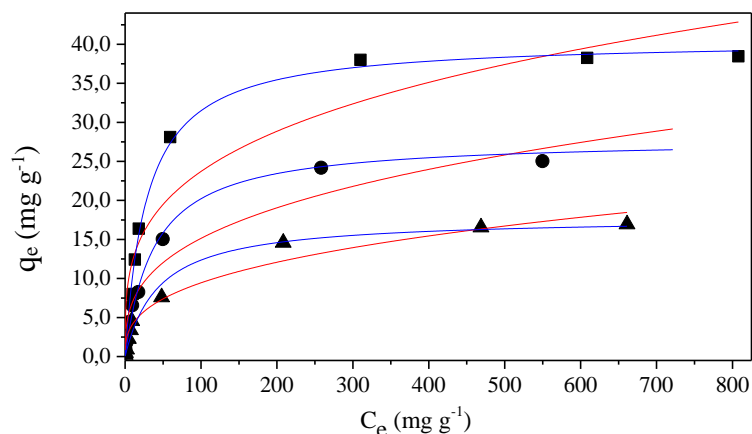


Figura 45. Dados experimentais e ajustes não lineares das isotermas de Langmuir (—), e Freundlich (—) da adsorção da folha em solução de Ni^{2+} com dosagem de $5,0 \text{ g L}^{-1}$ (■); $10,0 \text{ g L}^{-1}$ (●) e $20,0 \text{ g L}^{-1}$ (▲) da *Typha domingensis*.

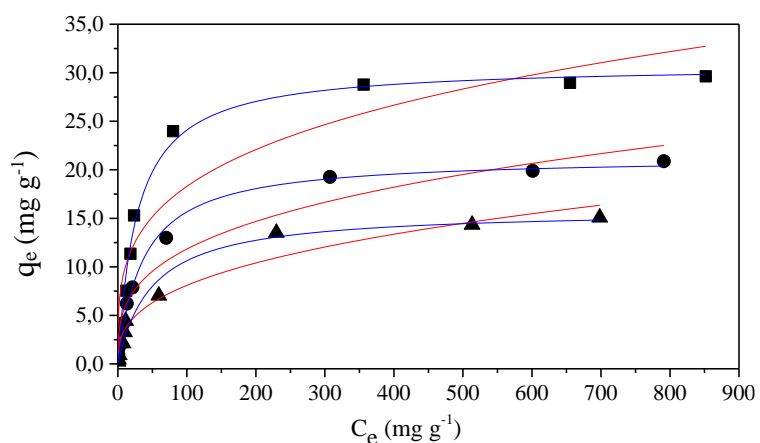


Figura 46. Dados experimentais e ajustes não lineares das isotermas de Langmuir (—), e Freundlich (—) da adsorção da caule em solução de Ni^{2+} com dosagem de $5,0 \text{ g L}^{-1}$ (■); $10,0 \text{ g L}^{-1}$ (●) e $20,0 \text{ g L}^{-1}$ (▲) da *Typha domingensis*.

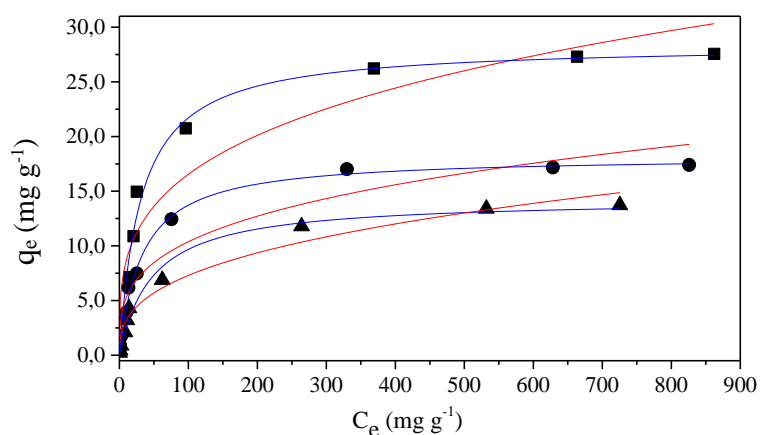


Figura 47. Dados experimentais e ajustes não lineares das isotermas de Langmuir (—), e Freundlich (—) da adsorção da raiz em solução de Ni^{2+} com dosagem de $5,0 \text{ g L}^{-1}$ (■); $10,0 \text{ g L}^{-1}$ (●) e $20,0 \text{ g L}^{-1}$ (▲) da *Typha domingensis*.

A escolha do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi definida em função do valor mais próximo a unidade ($R^2=0,9999$) para o coeficiente de correlação (R^2) e menores valores do coeficiente de variação (Δq_e). Os parâmetros e coeficientes de correlação (R^2) e de variação (Δq_e) dos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich para íon chumbo e o íon níquel estão representados nas Tabelas 10 e 11 respectivamente.

Tabela 10. Parâmetros e coeficientes de correlação dos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich para íon Pb^{2+} com dosagem de 5,0; 10,0 e 20,0 g L⁻¹.

	dosagem	modelo de Langmuir				modelo de Freundlich			
	g L ⁻¹	k ₂ (L mg ⁻¹)	q _m (mg g ⁻¹)	R ²	Δq _e (%)	k _F (mg g ⁻¹ L mg ⁻¹)	n _F	R ²	Δq _e (%)
Folha	5	0,0148	59,79	0,9670	5,06	7,1609	3,1212	0,9464	11,63
	10	0,0576	40,28	0,9659	2,52	7,4631	3,6082	0,8674	10,69
	20	0,0560	23,63	0,9729	3,29	4,0918	3,4252	0,8802	6,98
Caule	5	0,0762	39,17	0,9515	6,26	9,4957	4,3442	0,8754	9,55
	10	0,0753	33,64	0,9537	5,45	7,4543	4,0736	0,8199	8,74
	20	0,0260	21,98	0,9790	3,03	3,0799	3,1862	0,9337	7,23
Raiz	5	0,0355	39,86	0,9505	3,28	7,3596	3,7618	0,9108	8,22
	10	0,0134	35,28	0,9573	7,29	3,4900	2,8710	0,9460	9,57
	20	0,0129	20,91	0,9632	6,32	1,9698	2,7811	0,9449	8,48

média de 3 determinações.

Tabela 11. Parâmetros e coeficientes de correlação dos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich para íon Ni^{2+} com dosagem de 5,0; 10,0 e 20,0 g L⁻¹.

	dosagem	modelo de Langmuir				modelo de Freundlich			
	g L ⁻¹	k ₂ (L.mg ⁻¹)	q _m (mg.g ⁻¹)	R ²	Δq _e (%)	k _F (mg g ⁻¹ L mg ⁻¹)	n _F	R ²	Δq _e (%)
Folha	5,0	0,0347	40,54	0,9927	7,32	6,4313	3,5296	0,9280	10,96
	10,0	0,0263	27,88	0,9930	2,95	3,2870	3,0150	0,9590	6,62
	20,0	0,0220	17,80	0,9800	5,74	1,8440	2,8180	0,9670	8,17
Caule	5,0	0,0350	30,80	0,9910	8,56	5,2300	3,6800	0,8990	9,51
	10,0	0,0270	21,31	0,9940	3,85	2,8200	3,2100	0,9500	6,24
	20,0	0,0200	15,86	0,9800	4,61	1,5300	2,7600	0,9600	9,58
Raiz	5,0	0,0323	28,42	0,9880	6,84	4,5320	3,5560	0,9170	12,18
	10,0	0,0306	18,20	0,9940	4,59	2,6800	2,7210	0,9200	7,54
	20,0	0,0210	14,28	0,9850	5,76	1,3970	2,6860	0,9770	8,35

média de 3 determinações.

Os resultados das constantes k_f e n_F , para o modelo de Freundlich, podem ser avaliados nas Tabelas 10 e 11. Esses parâmetros indicam a adsorção favorável do íon metálico chumbo e níquel pela massa seca da folha, do caule e da raiz da macrófita aquática *Typha domingensis*.

As constantes k_f e n_F estão associadas, respectivamente, à intensidade e a distribuição dos íons unidos aos sítios ativos (KAMARI *et al.*, 2014). O valor de n_F maior que a unidade indica que o processo de adsorção é favorável para o íon chumbo e níquel, respectivamente.

Os resultados das constantes k_f e n_F para o íon metálico chumbo indicam melhores resultados em relação ao íon níquel, revelando uma capacidade de adsorção maior do íon chumbo em todas as dosagens e concentrações avaliadas ($Pb^{2+} > Ni^{2+}$).

Os valores das constantes de Langmuir (k_2 e q_m), apresentados na Tabela 10 e 11, indicam uma adsorção favorável do íon metálico chumbo e níquel pela massa seca da folha, do caule e da raiz da macrófita aquática *Typha domingensis*.

A constante k_2 está associada a afinidade dos íons unidos aos sítios ativos (KAMARI *et al.*, 2014). Nas condições experimentais avaliadas indicam que os íons metálicos chumbo e níquel são favoravelmente adsorvidos pela massa seca da folha, do caule e da raiz.

Os resultados indicam que a capacidade máxima de adsorção para o íon metálico chumbo foi maior em relação aos resultados do íon níquel, revelando uma afinidade maior do íon chumbo em todas as dosagens e concentrações avaliadas ($Pb^{2+} > Ni^{2+}$).

A partir dos coeficientes de correlação, R^2 e dos coeficientes de variação (Δq_e), a aplicabilidade das equações das isothermas de Langmuir e Freundlich podem ser comparadas. Notam-se, pelos resultados das Tabelas 10 e 11, um melhor ajuste para o modelo de Langmuir para todas as dosagens e concentrações avaliadas.

O modelo de Langmuir revela que a interação entre o íon metálico e o adsorvente ocorre por meio de adsorção química em superfície homogênea com formação de monocamada.

Abdel-Ghani *et al.* (2009), estudaram a biossorção de íons metálicos pelas folhas da taboa. Os estudos de isothermas de adsorção mostraram que o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais.

A capacidade máxima de adsorção (q_m) para o íon metálico chumbo foi estimada em 59,79; 39,17 e 39,86 mg g⁻¹ para a massa seca da folha, do caule e da raiz, respectivamente.

A capacidade máxima de adsorção q_m para o íon metálico níquel foi estimada em 40,54 mg g⁻¹ para a massa da folha, em 30,80 mg g⁻¹ para o caule e 28,42 mg g⁻¹ para a raiz.

A capacidade de adsorção da folha foi maior em todas as dosagens e concentrações em relação ao caule e raiz (folha>caule>raiz). Melcakova e Horvathova (2010), estudaram a adsorção do íon metálico zinco (Zn²⁺) pela massa seca da folha, do caule e da raiz da planta *Reynoutra japonica*, a capacidade de adsorção foi 17,00 mg g⁻¹ para a folha; 9,73 mg g⁻¹ para o caule e 7,36 mg g⁻¹ para a raiz.

A capacidade de adsorção para o íon metálico chumbo foi maior em todas as dosagens e concentrações em relação ao íon metálico níquel, isto é, ($q_m \text{Pb}^{2+} > q_m \text{Ni}^{2+}$). Kumari *et al.* (2014), relata que a afinidade do bioissorvente para o íon metálico pode ser influenciada por dois aspectos: o raio iônico (Pb²⁺ = 0,132 nm; Ni²⁺ = 0,069 nm) e a massa atômica (Pb²⁺ = 207,20 g mol⁻¹; Ni²⁺ = 58,70 g mol⁻¹). O íon chumbo possui raio iônico e massa atômica maior em comparação com o íon níquel. Esta característica faz com que o elétron de valência seja menos atraído para o núcleo, e como uma consequência, o íon metálico tem maior oportunidade de interagir com sítios ativos do bioissorvente (KUMARI *et al.*, 2014).

O comportamento da adsorção dos íons metálicos chumbo e níquel pela massa seca da folha, do caule e da raiz da macrófita aquática *Typha domingensis* foi avaliado por meio do fator de separação de Langmuir (R_L). Os valores obtidos para o fator de separação de Langmuir (R_L) para íon chumbo estão representados nas Figuras 48 a 50 e para o íon níquel estão representados nas Figuras 51 a 53.

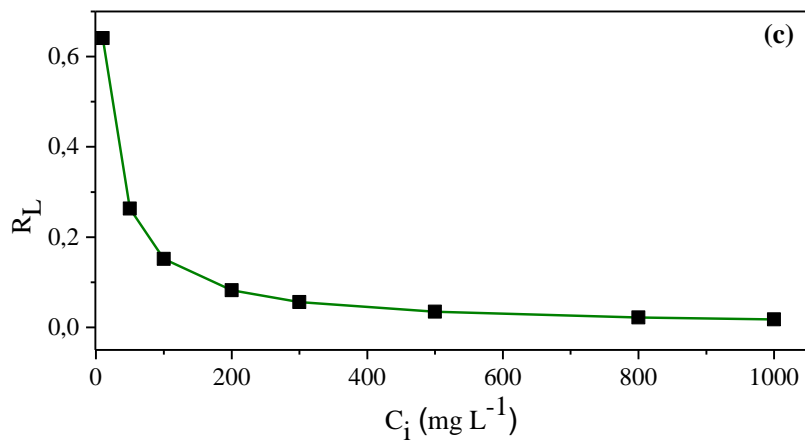
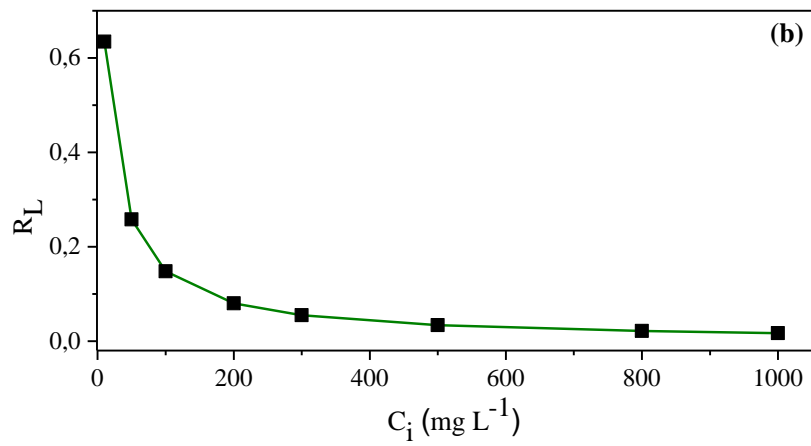
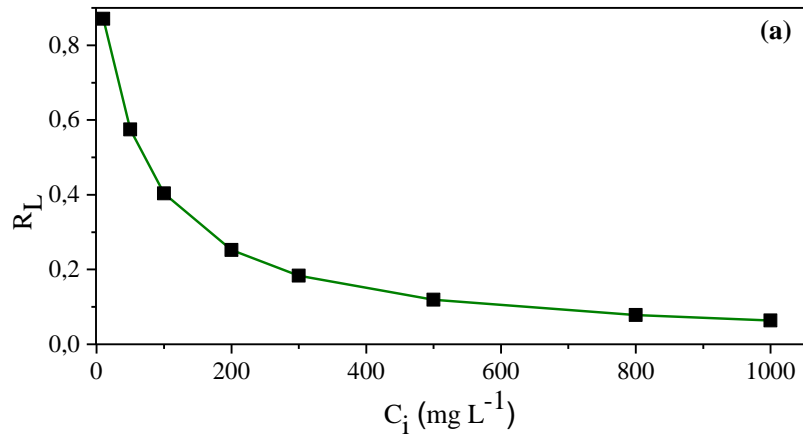


Figura 48. Fator de separação de Langmuir (R_L) para a folha em solução do íon metálico chumbo (Pb^{2+}) com dosagem de (a) $5,0 \text{ g L}^{-1}$; (b) $10,0 \text{ g L}^{-1}$ e (c) $20,0 \text{ g L}^{-1}$.

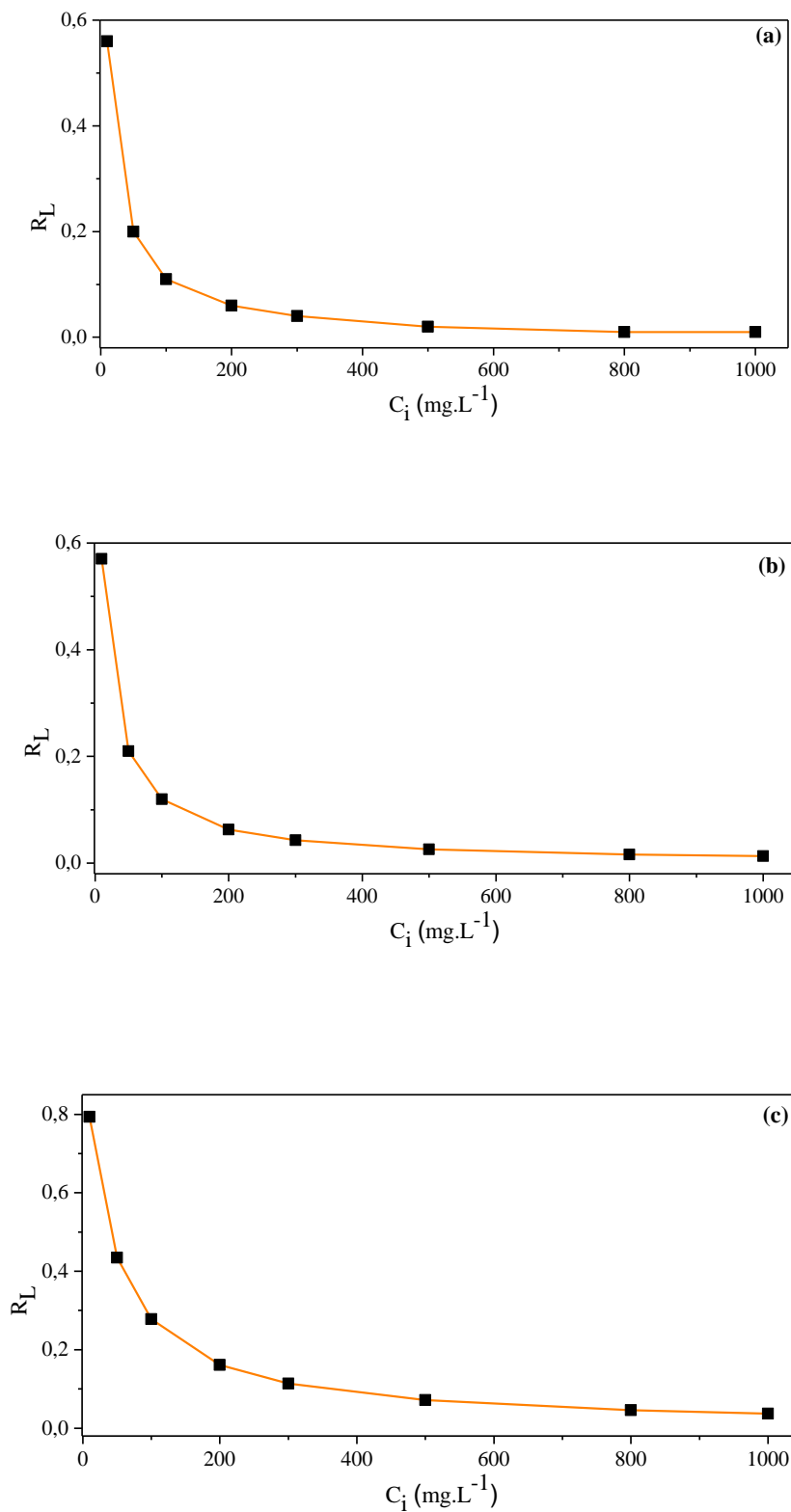


Figura 49. Fator de separação de Langmuir (R_L) para do caule em solução do íon metálico chumbo (Pb^{2+}) com dosagem de (a) $5,0 \text{ g L}^{-1}$; (b) $10,0 \text{ g L}^{-1}$ e (c) $20,0 \text{ g L}^{-1}$.

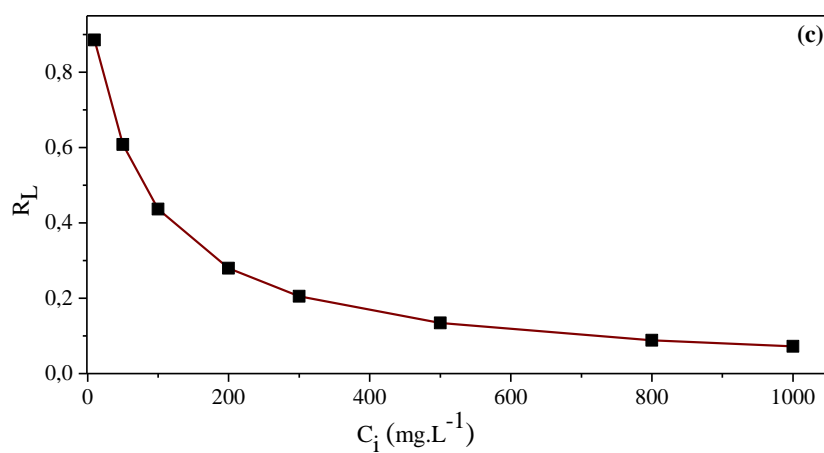
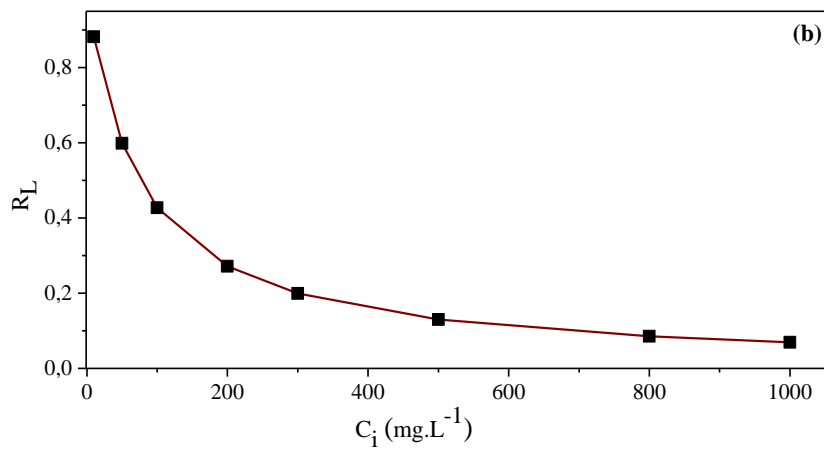
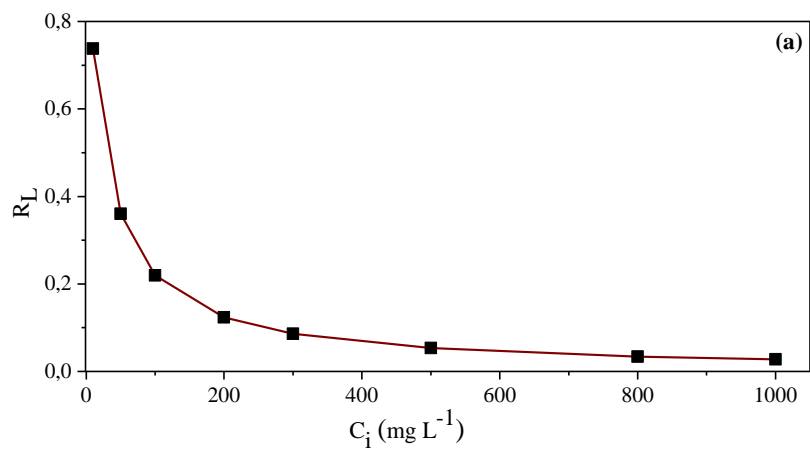


Figura 50. Fator de separação de Langmuir (R_L) para a raiz em solução do íon metálico chumbo (Pb^{2+}) com dosagem de (a) $5,0 \text{ g L}^{-1}$; (b) $10,0 \text{ g L}^{-1}$ e (c) $20,0 \text{ g L}^{-1}$.

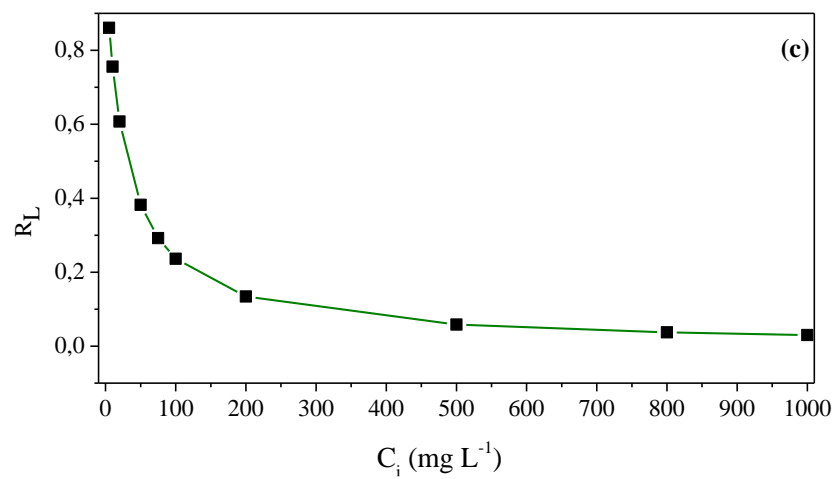
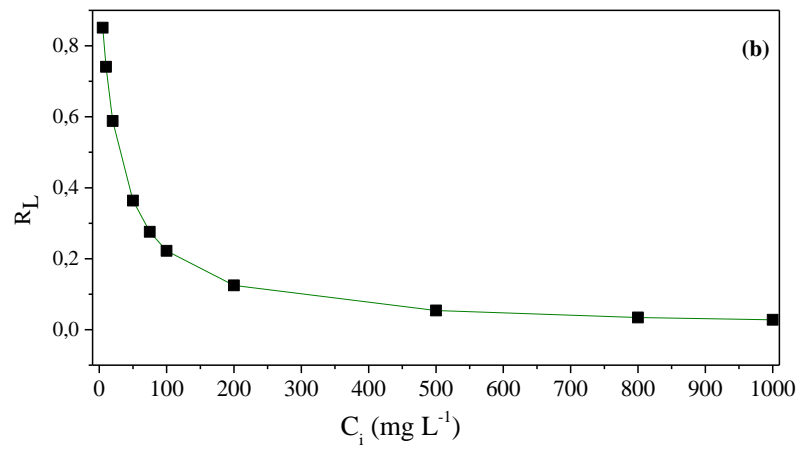
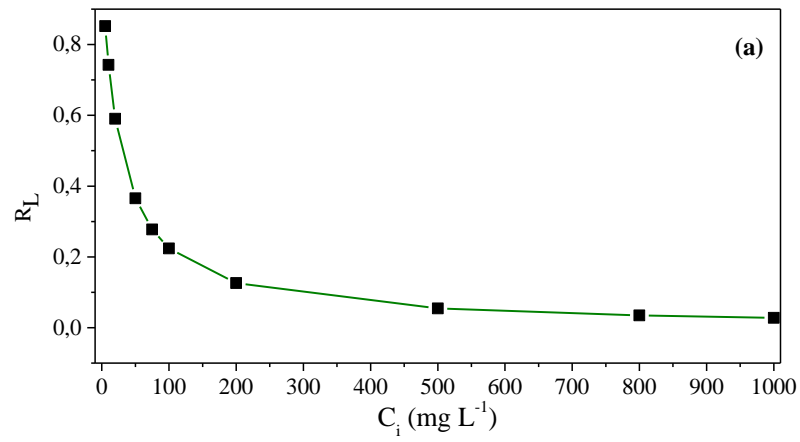


Figura 51. Fator de separação de Langmuir (R_L) para a folha em solução do íon metálico níquel (Ni^{2+}) com dosagem de (a) $5,0 \text{ g L}^{-1}$; (b) $10,0 \text{ g L}^{-1}$ e (c) $20,0 \text{ g L}^{-1}$

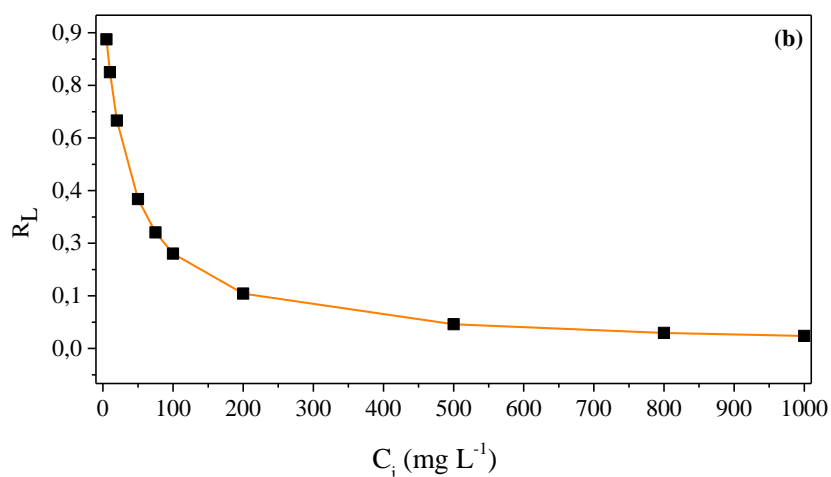
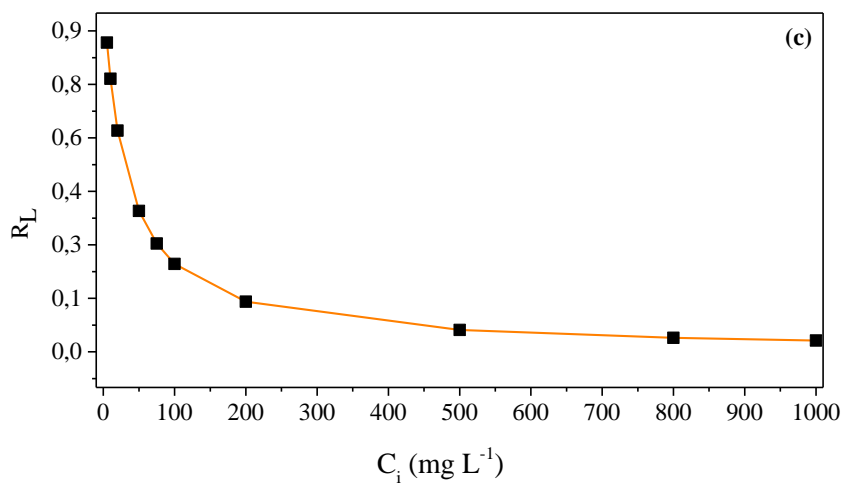
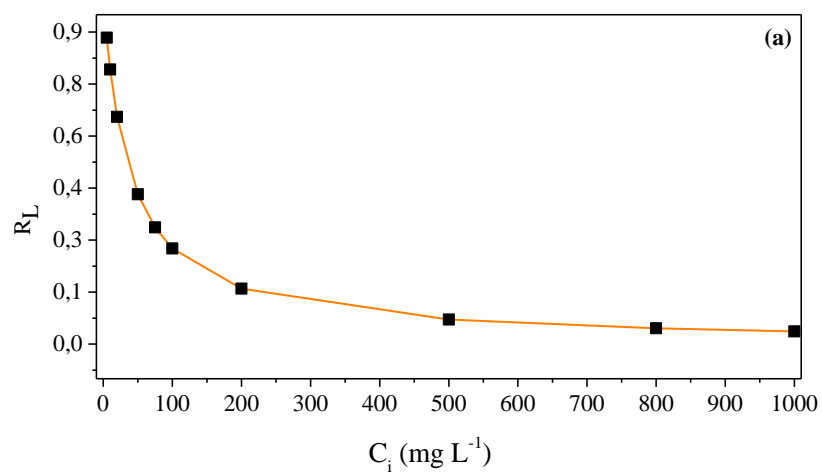


Figura 52. Fator de separação de Langmuir (R_L) para o caule em solução do íon metálico níquel (Ni^{2+}) com dosagem de (a) $5,0 \text{ g L}^{-1}$; (b) $10,0 \text{ g L}^{-1}$ e (c) $20,0 \text{ g L}^{-1}$

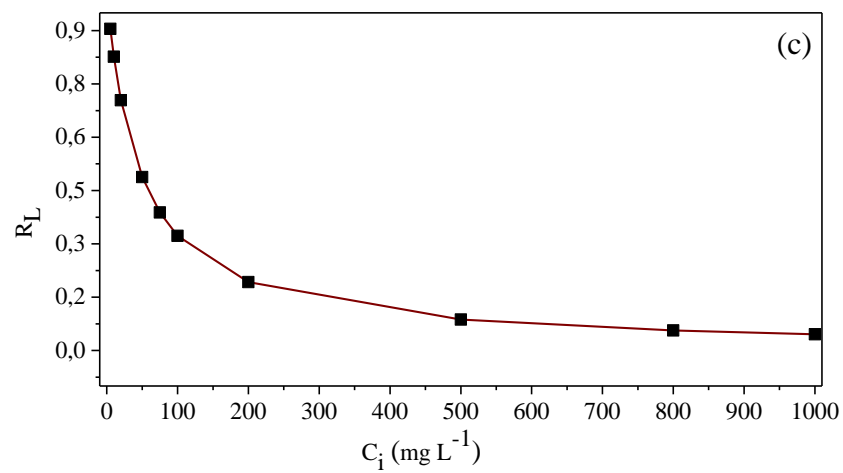
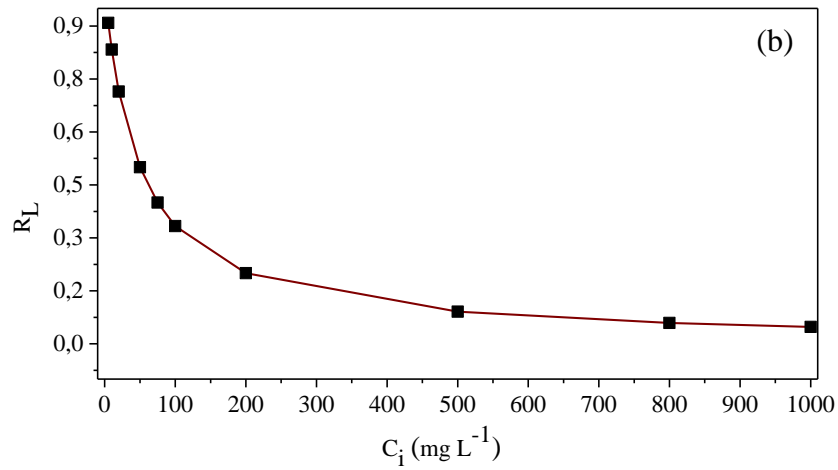
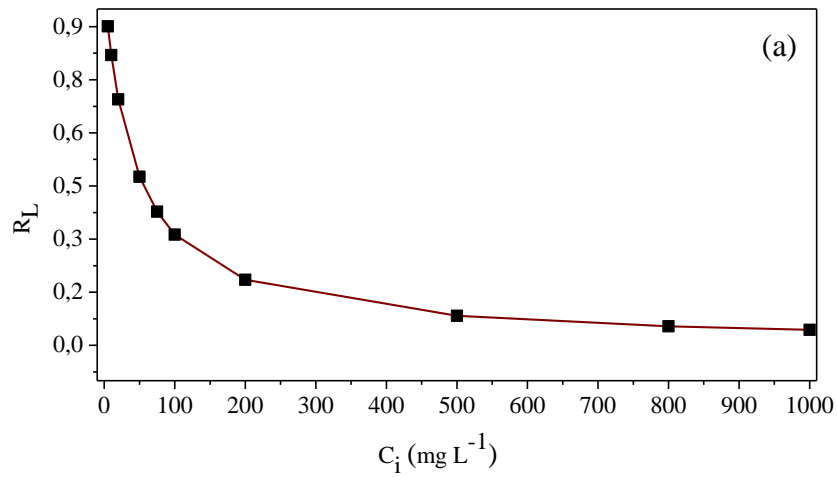


Figura 53. Fator de separação de Langmuir (R_L) para a raiz em solução do íon metálico níquel (Ni^{2+}) com dosagem de (a) $5,0 \text{ g L}^{-1}$; (b) $10,0 \text{ g L}^{-1}$ e (c) $20,0 \text{ g L}^{-1}$.

O fator de separação (R_L) para a isoterma de Langmuir pode ser utilizado para determinar se a adsorção é favorável ($0 < R_L < 1$), desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$) ou irreversível ($R_L = 0$). Em todos os experimentos avaliados o fator R_L se manteve entre 0 e 1, indicando que a adsorção do íon metálico chumbo e níquel ocorre de forma favorável na superfície da massa seca da folha, do caule e da raiz da macrófita aquática *Typha domingensis*. Segundo Montanher (2009), quanto mais próximo de zero for R_L mais favorável será o processo de adsorção.

A capacidade de adsorção da massa seca da macrófita aquática *Typha domingensis* foi comparada com outros bioissorventes. A Tabela 12 apresenta os resultados de algumas capacidades de adsorção de bioissorventes encontrados na literatura para o íon metálico chumbo e níquel.

Tabela 12. Comparação da capacidade de adsorção (q_m) do íon metálico chumbo e níquel com diferentes bioissorventes.

Bioissorvente	q_m (mg g ⁻¹)		Referências
	Pb ²⁺	Ni ²⁺	
<i>Resíduos de maçã</i>	17,80	-	Lee <i>et al.</i> , 1998
<i>Casca de côco</i>	6,23	-	Meunier <i>et al.</i> , 2003
<i>Casca de caranguejo</i>	19,80	-	Dahiya <i>et al.</i> , 2011
<i>Talos de uvas</i>	49,70	-	Martinez <i>et al.</i> , 2006
<i>Caroço de azeitona</i>	6,39	-	Blázquez <i>et al.</i> , 2010
<i>Bagaço de laranja - in natura</i>	67,57	-	Montanher, 2009
<i>Polpa de beterraba - in natura</i>	73,76	-	Nurchi, 2008
<i>Casca de arroz - in natura</i>	9,45	-	Tarley, 2004
<i>Casca de feijão</i>	49,97	-	Saeed <i>et al.</i> , 2005
<i>Casca de avelãs</i>	13,23	3,83	Bulut e Tez, 2007
<i>Casca de amendôas</i>	5,43	3,11	Bulut e Tez, 2007
<i>Resíduos do côco</i>	9,74	5,86	Kamari <i>et al.</i> , 2014
<i>Macrófita Hydrilla verticillata</i>	-	48,72	Mishra <i>et al.</i> , 2014
<i>Palha de cevada</i>	-	35,60	Thevannan <i>et al.</i> , 2010
<i>Casca da noz do caju</i>	-	18,87	Kumar <i>et al.</i> , 2011
*<i>Typha domingensis</i> - folha	59,79	40,54	presente trabalho
*<i>Typha domingensis</i> - caule	39,17	30,80	
*<i>Typha domingensis</i> - raiz	39,86	28,42	

*Temperatura 25 °C, massa de bioissorvente 5,0 g L⁻¹.

Analisando os valores da capacidade de adsorção apresentados na Tabela 12, pode-se concluir que tanto a massa seca da folha, do caule e a da raiz da taboa são bons materiais bioissorventes, quando comparado a alguns bioissorventes estudados.

5.10 Aplicação da massa seca da *Typha domingensis* na adsorção do íon metálico níquel do efluente industrial

A remoção do íon metálico níquel do efluente industrial foi avaliada para atendimento aos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA N°. 357/05. A otimização do processo visa obter uma boa eficiência na remoção dos íons metálicos utilizando uma quantidade reduzida de biossorvente. Os experimentos de adsorção foram realizados em sistema de batelada para a otimização do processo de remoção do íon níquel. As amostras foram coletadas em dois pontos, conforme descrito conforme item 4.6 e na Figura 54.

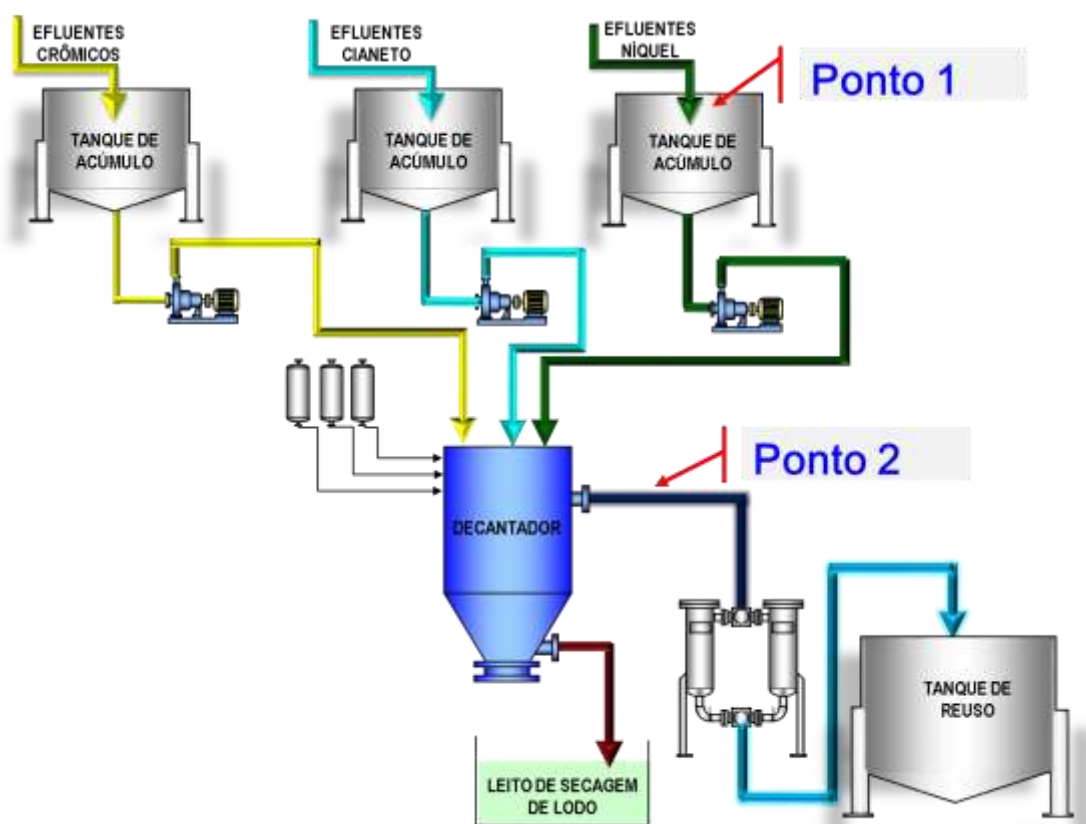


Figura 54. Sistema de tratamento de efluentes e pontos de coleta do efluente industrial.

Para os experimentos foram utilizadas uma dosagem de 5,0; 10,0 e 20,0 g L⁻¹ da massa seca da folha, do caule e da raiz da *Typha domingensis*. O contato da solução com o biossorvente foi realizado em agitador para tubos Falcon. A velocidade de rotação foi de 180 rpm e temperatura de 25 °C. O pH da solução foi ajustado em 5,5. O tempo de agitação foi de 120,0 min. Após o processo de adsorção a solução foi filtrada com membrana de celulose (marca Millipore, 75 micra) e realizada a determinação da concentração do íon remanescente por espectrometria de absorção atômica modalidade chama (FAAS).

5.10.1 Experimento de adsorção: ponto 1

A empresa utiliza um sistema físico-químico para o tratamento dos efluentes gerados no processo de galvanoplastia. A amostra do efluente foi coletada do tanque de captação de níquel (Ponto 1), conforme descrito no capítulo 4.6. Determinou-se as concentrações do íon metálico níquel antes (amostra 1) e após o pré-tratamento (amostra 2), conforme mostra a Figura 55. O efluente bruto coletado no ponto 1, no tanque de acúmulo dos efluentes com níquel, foi submetido em laboratório ao pré-tratamento (precipitação, floco-decantação) e os resultados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Concentração do íon metálico níquel (Ni^{2+}) no efluente industrial (ponto 1).

	pH	Concentração Ni^{2+} (mg L^{-1})
Amostra 1 – efluente bruto	2,0	1733,00
Amostra 2 – efluente pré-tratado	5,5	21,50

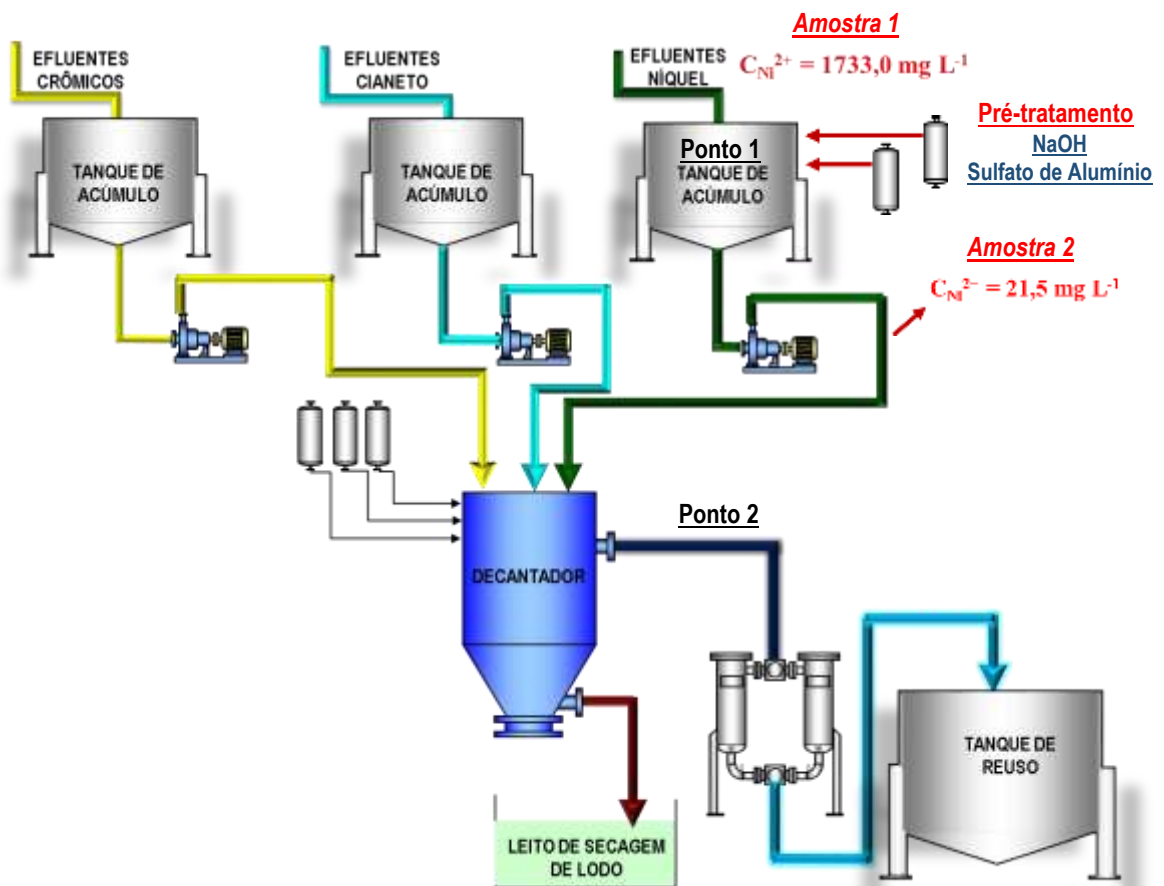


Figura 55. Sistema de tratamento e pontos de coleta do efluente industrial, amostra 1 e amostra 2.

Com o procedimento de pré-tratamento a concentração do íon metálico níquel reduziu de 1733,0 para 25,0 mg L⁻¹. A solução de concentração inicial de 25,0 mg L⁻¹ de Ni²⁺ foi submetida ao processo de adsorção com biossorvente nas dosagens de 5,0, 10,0 e 20,0 g L⁻¹. Os resultados da adsorção do íon níquel do efluente industrial (amostra 2) pela massa seca da folha, do caule e da raiz são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Adsorção do íon metálico níquel (Ni²⁺) no efluente industrial pelos biossorbentes (ponto 1 – efluente pré-tratado – amostra 2).

	dosagem			
	(g L⁻¹)	Concentração final do efluente	q_{max}	%
		(mg L⁻¹)	(mg g⁻¹)	Remoção
<i>Folha</i>	5,0	2,87	3,73	86,65
	10,0	1,83	1,97	91,50
	20,0	1,31	1,01	93,91
<i>Caule</i>	5,0	3,70	3,56	82,79
	10,0	2,40	1,91	88,84
	20,0	1,92	0,98	91,07
<i>Raiz</i>	5,0	4,10	3,48	80,93
	10,0	3,50	1,80	83,72
	20,0	2,30	0,96	89,30

Concentração do efluente antes da adsorção = 25,0 mg L⁻¹ de Ni²⁺ e pH=5,5.

Os parâmetros físico-químicos e microbiológicos para despejo de efluentes industriais em corpos hídricos devem obedecer aos limites estabelecidos pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) através da Resolução CONAMA N° 357/05 e complementada pela Resolução CONAMA N°. 430/11, sendo o limite máximo para o íon níquel igual a 2,0 mg L⁻¹.

Observa-se pelos resultados da adsorção da massa seca da folha com dosagem de 10,0 g L⁻¹ e 20,0 g L⁻¹ apresentaram valores abaixo dos limites preconizados pelo órgão ambiental. Para a massa seca do caule destaca-se somente a dosagem de 20,0 g L⁻¹. Para a massa seca da raiz todas as dosagens excederam o limite estipulado pelo CONAMA N°. 357/05.

A capacidade de adsorção da massa seca da folha foi de 1,97 mg g⁻¹ e 1,01 mg g⁻¹ para a dosagem de 10,0 e 20,0 g L⁻¹ respectivamente, e para a massa seca do caule foi 0,98 mg g⁻¹ na dosagem 20,0 g L⁻¹. Observa-se um desempenho melhor da massa seca das folhas na adsorção do íon metálico níquel. Conclui-se que no ponto 1 (amostra 2), uma dosagem de 10,0 g L⁻¹ da massa seca da folha é suficiente para atender os padrões de lançamento dos efluentes da indústria.

5.10.2 Experimento de adsorção: ponto 2

Nesta etapa uma amostra do efluente industrial foi coletada após o tanque de decantação (ponto 2), conforme descrito no capítulo 4.6. Determinou-se as concentrações dos íons metálicos cádmio (Cd^{2+}), chumbo (Pb^{2+}), níquel (Ni^{2+}), cobre (Cu^{2+}) e zinco (Zn^{2+}). Os resultados estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Concentração de íons metálicos (Ni^{2+} ; Pb^{2+} ; Cu^{2+} ; Cd^{2+} e Zn^{2+}) no efluente industrial (ponto 2).

íon metálico	Concentração inicial (mg L^{-1})	Limite máximo de lançamento CONAMA (mg L^{-1})
Cádmio (Cd^{2+})	0,201	0,20
Chumbo (Pb^{2+})	1,695	0,50
Cobre (Cu^{2+})	8,112	1,00
Níquel (Ni^{2+})	2,989	2,00
Zinco (Zn^{2+})	1,248	5,00

Os resultados da adsorção do efluente industrial pela massa seca da folha, do caule e da raiz são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Adsorção dos íons metálicos (Ni^{2+} ; Pb^{2+} ; Cu^{2+} ; Cd^{2+} e Zn^{2+}) no efluente industrial pelos biossorbentes (ponto 2).

	dosagem (g L^{-1})	Concentração final do efluente (mg L^{-1})				
		Ni^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}
<i>Folha</i>	5,0	2,329	1,331	4,326	0,051	0,086
	10,0	2,205	1,257	2,732	0,040	0,095
	20,0	1,514	0,425	0,852	0,013	0,082
<i>Caule</i>	5,0	2,391	1,495	5,734	0,107	0,165
	10,0	2,544	1,411	4,749	0,080	0,139
	20,0	2,771	1,047	2,435	0,065	0,102
<i>Raiz</i>	5,0	2,734	1,488	5,933	0,115	0,573
	10,0	2,639	1,320	4,834	0,056	0,455
	20,0	2,356	1,367	4,587	0,038	0,298

Para o íon metálico níquel, observa-se pelos resultados da Tabela 16, que apenas a dosagem de $20,0 \text{ g L}^{-1}$ da massa seca da folha atingiu uma concentração final ($1,514 \text{ mg L}^{-1}$) abaixo do limite preconizado pelo órgão ambiental ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$). Observa-se um desempenho melhor da massa seca da folha na adsorção do íon metálico níquel em todas as dosagens

avaliadas. Conclui-se que no ponto 2, uma dosagem de 20,0 g L⁻¹ da massa seca da folha é suficiente para atender os padrões de lançamento dos efluentes da indústria.

Os resultados da porcentagem de remoção dos íons metálicos do efluente industrial pela massa seca da folha na dosagem de 20,0 g L⁻¹ estão representados na Tabela 19.

Tabela 19. Porcentagem de remoção dos íons metálicos no efluente industrial pela massa seca da folha na dosagem de 20 g L⁻¹ (ponto 2).

íon metálico	Concentração inicial (mg L ⁻¹)	Concentração final (mg L ⁻¹)	% Remoção
Cádmio (Cd ²⁺)	0,201	0,013	93,53
Chumbo (Pb ²⁺)	1,695	0,425	74,93
Cobre (Cu ²⁺)	8,112	0,852	89,45
Níquel (Ni ²⁺)	2,989	1,514	49,34
Zinco (Zn ²⁺)	1,248	0,082	93,43

Nota-se pelos resultados que a porcentagem de remoção foram 93,53% para o íon cádmio (Cd²⁺), 74,93% para o íon chumbo (Pb²⁺), 89,45% para o íon cobre (Cu²⁺), 49,34% para o íon níquel (Ni²⁺) e 93,43% para o íon zinco (Zn²⁺). A porcentagem de remoção do íon níquel (Ni²⁺) na solução monocomponente (ponto 1) foi de 93,91 % enquanto na solução multicomponente (ponto 2) foi de 49,34%. A afinidade do íon níquel é reduzida pela presença de íons metálicos na solução.

Os resultados das Tabelas 16 e 19 mostram que a adsorção do íon metálico níquel é um processo dependente da composição da solução (mono e/ou multicomponentes) e sofre a influência da competição dos íons metálicos pelos sítios ativos. Nota-se que a presença dos cátions cádmio, chumbo, cobre e zinco, afetam o processo de adsorção do íon níquel do efluente industrial.

Nguyen *et al.* (2013), relatam que geralmente os efluentes industriais apresentam soluções multicomponentes, ocorrendo uma diminuição da capacidade de adsorção devido a competição entre os íons. Asberry *et al.* (2014), estudaram a adsorção de íons metálicos pela casca de bambu e a porcentagem de remoção do íon metálico níquel foi a menor (Pb²⁺ > Cu²⁺ > Cd²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺). Miretzky *et al.* (2006), estudaram a adsorção de íons metálicos pela massa seca da macrófita aquática *S. intermedia*. Em solução monocomponente a porcentagem de remoção do íon níquel foi de 68,60 %, e na solução multicomponente (Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺) a porcentagem de remoção do íon metálico níquel foi de 52,51 %.

5.10.3 Proposta de tratamento de efluentes

Com os dados da adsorção do íon metálico níquel pela massa seca da macrófita aquática *Typha domingensis*, é possível propor um sistema de tratamento de efluente alternativo para melhorar a eficiência da remoção do íon metálico níquel.

A empresa possui um sistema compacto de tratamento dos efluentes do processo de galvanoplastia. Em cada batelada a empresa possui capacidade de armazenar e tratar $5,0 \text{ m}^3$ de efluente por semana. O sistema de tratamento adotado pela empresa é oneroso em função da adição de produtos químicos (coagulantes) e da aquisição de meio filtrante/adsorvente (carvão ativado) no processo de filtração.

Os efluentes do processo de galvanoplastia são captados separadamente e tratados juntos no tanque de agitação e decantação. Após a decantação a solução sobrenadante é filtrada e o efluente tratado é enviado ao tanque de acúmulo e reuso. O lodo do processo de decantação é enviado ao aterro industrial. Neste processo a concentração do íon níquel remanescente na solução é $2,989 \text{ mg L}^{-1}$, acima dos padrões estabelecidos pelo órgão ambiental. O fluxograma representado na Figura 56, mostra o sistema de tratamento de efluentes proposto para a empresa, utilizando a massa seca da macrófita aquática *Typha domingensis*.

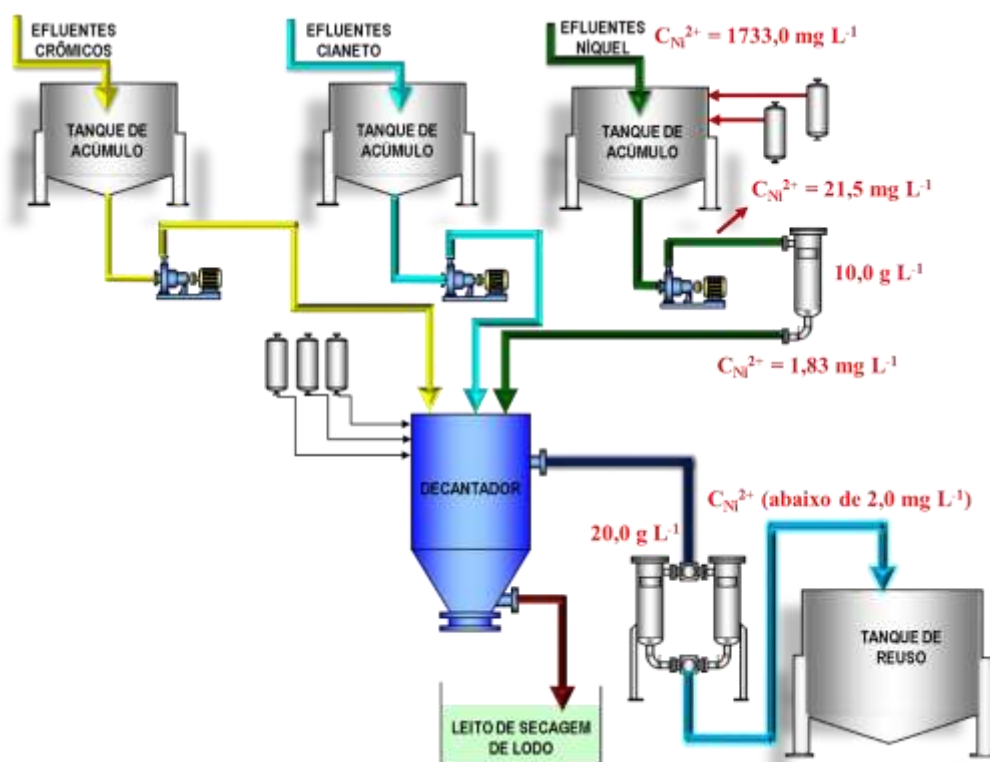


Figura 56. Fluxograma do sistema de tratamento de efluentes proposto para a empresa.

Os efluentes do processo de galvanoplastia são captados e o tanque contendo o íon níquel é tratado separadamente (pré-tratamento). A concentração inicial do íon níquel nesta etapa é $1733,0 \text{ mg L}^{-1}$. Após o pré-tratamento a concentração do íon níquel reduz para $25,0 \text{ mg L}^{-1}$. O efluente é filtrado utilizando como meio filtrante a massa seca da folha na dosagem $10,0 \text{ g L}^{-1}$. Neste processo a concentração do íon níquel reduz de $25,0 \text{ mg L}^{-1}$ para $1,83 \text{ mg L}^{-1}$, atendendo os padrões estabelecidos pelo órgão ambiental. Após a filtração o efluente pré-tratado é escoado para o tanque de agitação/decantação misturando-se com os demais efluentes (crômicos, cianídricos e alcalinos). Após o processo de floculação/decantação o efluente clarificado é filtrado e escoado para o tanque de acúmulo e reuso. O lodo gerado no processo de decantação é enviado ao aterro industrial.

Para essa proposta a dosagem de $10,0 \text{ g L}^{-1}$ da massa seca das folhas e o tempo de contato de $2,0 \text{ h}$ são suficientes para o processo de adsorção do íon metálico níquel. A densidade da massa seca da folha é $0,1560 \text{ g cm}^{-3}$ e a vazão de efluentes gerados no processo igual a $0,625 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ é possível dimensionar um filtro para o sistema (dimensionamento do filtro não faz parte dos objetivos deste trabalho). A vantagem do pré-tratamento do efluente contendo o íon níquel evita a competição com os outros íons metálicos no processo de adsorção aumentando a eficiência do processo. A massa seca da folha é um bioissorvente de baixo custo, com isso, reduzindo o custo do sistema de tratamento dos efluentes gerados no processo de galvanoplastia.

As pequenas empresas utilizam filtro simples de bolsa, após o tempo de uso, troca-se a bolsa com o meio filtrante saturado, por uma bolsa com meio filtrante novo. A Figura 57 apresenta um modelo de filtro similar ao utilizado na empresa.

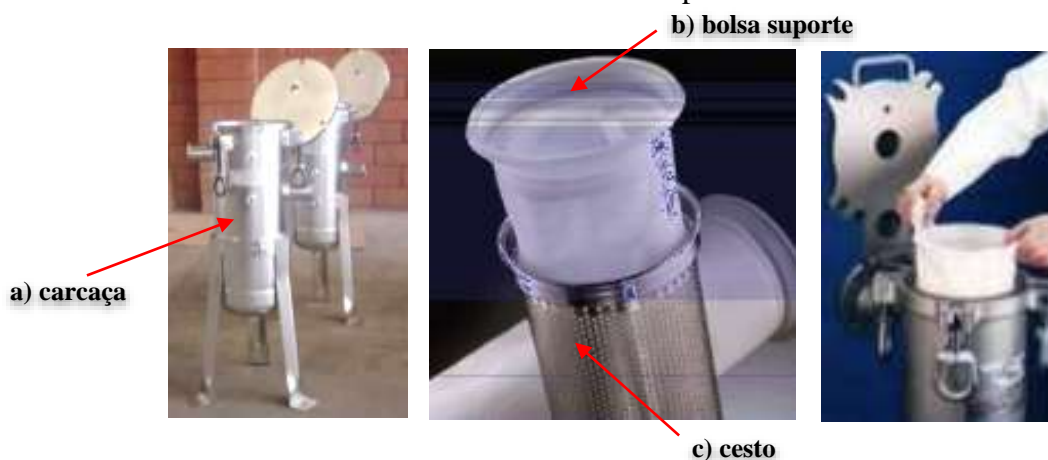


Figura 57. Modelo de filtro utilizado pela empresa. (http://www.laffi.com.br/bag_informacoes.htm)

O filtro é composto por três componentes (a) carcaça; (b) o cesto e (c) bolsa suporte. No interior da bolsa suporte é introduzido o material bioissorvente na dosagem adequada (massa seca da folha na dosagem de $20,0 \text{ g L}^{-1}$). Uma válvula de retenção instalada antes do filtro impede o retorno da solução. A Figura 58 mostra o princípio de funcionamento do filtro. O efluente contendo os íons metálicos é escoado pela na parte superior filtro, assegurando uma distribuição completa e uniforme na superfície interna da bolsa. O sentido do fluxo de escoamento do fluido é dentro para fora da bolsa, resultando em um fluxo distribuído por todo material bioissorvente facilitando processo de adsorção dos íons metálicos na superfície do bioissorvente.

Os íons metálicos adsorvidos na superfície do bioissorvente ficam retidos na bolsa e a solução filtrada é escoada para o tanque de acúmulo e reuso. O material bioissorvente contaminado é retirado da bolsa e descartado para ser enviado ao aterro industrial. Na bolsa suporte é adicionado novamente o bioissorvente novo para o outro ciclo de adsorção. O escoamento do efluente é por gravidade.

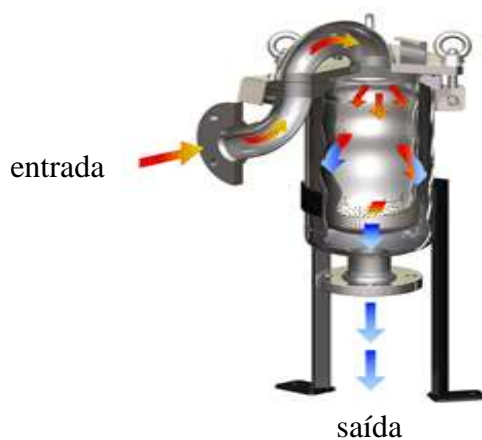


Figura 58. Funcionamento do filtro de bolsa. (http://www.laffi.com.br/bag_informacoes.htm)

O uso da macrófita aquática no processo de filtração utilizado pela empresa não altera a rotina do sistema de tratamento de efluentes, visto a facilidade e similaridade do processo de filtração utilizando um meio filtrante conhecido (carvão ativado) e a massa seca das folhas da *Typha domingensis*. A vantagem do sistema proposto é a redução dos custos do sistema do sistema de tratamento de efluentes da empresa mantendo os padrões de lançamento de efluentes abaixo dos limites estipulados pela legislação ambiental. A Figura 59 mostra um diagrama básico do sistema de tratamento proposto para a empresa.

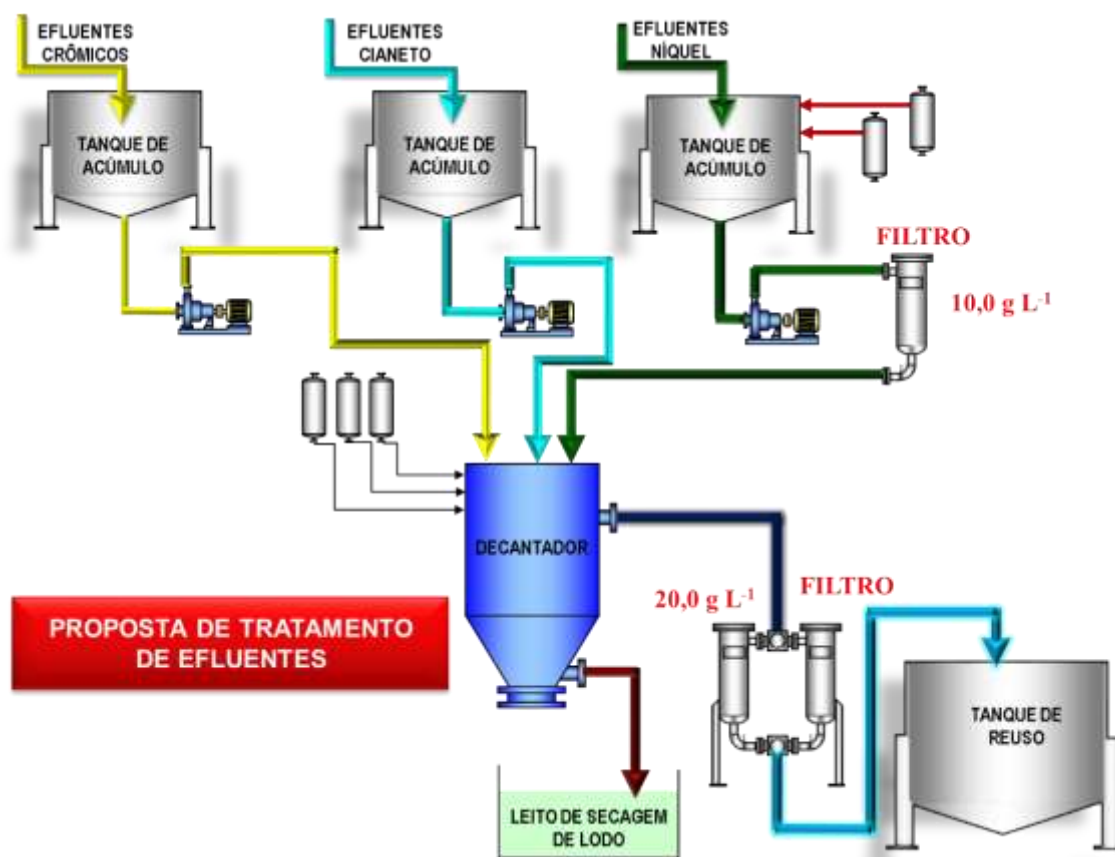


Figura 59. Diagrama do processo de tratamento de efluentes proposto para a empresa.

5.11 Considerações finais

O potencial da utilização da massa seca da macrófita aquática *Typha domingensis* no tratamento de efluentes industriais tem viabilidade técnica para implantação em pequenas e médias empresas. A viabilidade de implantação em grande escala depende, além dos fatores técnicos, dos fatores econômicos, tais como (SCHNEIDER, 1995):

- Produção e preparação do biossorbente a baixo custo;
- Utilização do biossorbente em filtros e equipamentos industriais;
- Destino final do biossorbente contaminado.

A produção da biomassa deve satisfazer as demandas do mercado, estar disponível em quantidades suficientes para abastecer as indústrias. Deve-se fomentar uma cadeia produtiva para fornecer o produto a um preço competitivo, onde as pessoas envolvidas na produção da biomassa possam gerar renda e permanecer nas atividades de coleta e preparo do material biossorbente. A implantação de uma cadeia produtiva estruturada para a produção de biomassa,

poderá fazer a macrófita *Typha domingensis* sair da categoria de planta daninha ou infestante para uma importante fonte de renda.

A macrófita aquática *Typha domingensis* tem alta produção de biomassa na ordem de 7000,0 kg ha⁻¹ (SILVA *et al.*, 2012). O uso sustentável é possível, visto que, a utilização da massa seca das folhas apresentou os melhores resultados na adsorção dos íons metálicos. Não é necessário o corte completo da planta, conservando as raízes e os caules favorecendo a reprodução da planta e a produção em escala industrial do bioissorvente.

A utilização da biomassa seca da macrófita aquática *Typha domingensis* em filtros ou reatores em escala industrial envolve a participação das empresas fabricantes de equipamentos para otimização das variáveis operacionais. O dimensionamento dos filtros e do suporte do meio filtrante (bioissorvente) deve facilitar a operação de adsorção dos íons metálicos com baixo custo. Os resultados da cinética de adsorção revelam uma adsorção rápida do íon metálico e os resultados de isotermas indicam uma capacidade de adsorção da massa seca da Taboa equivalente de outros bioissorventes estudados. Os projetos de instalação devem favorecer a reutilização do bioissorvente através da recirculação do efluente no filtro até a saturação ou operações de dessorção dos íons metálicos adsorvidos no bioissorvente. Os projetos dos filtros devem oferecer essa flexibilidade de operação a um baixo custo.

O material bioissorvente após sua saturação torna-se um passivo ambiental, portanto deve ter uma destinação adequada de acordo com as normas ambientais. As empresas devem elaborar um plano de gerenciamento de resíduos sólidos que privilegiem o descarte com menor impacto ambiental. A destinação em aterros sanitários é proibida, sendo o aterro industrial o destino final adequado, gerando para a empresa um custo para destinação. As alternativas para o descarte envolvem também a dessorção do bioissorvente para diminuir a carga contaminante do material. Para pequenas empresas envolvem um custo de implantação de sistemas de recirculação e tratamento dos efluentes gerados no processo de dessorção aumentado o custo de operação da empresa.

Outra alternativa é a incineração do material bioissorvente e a possibilidade de recuperação de metais pesados das cinzas. O sistema de incineração do bioissorvente envolve um custo elevado com energia sendo inviável para pequenas empresas.

A destinação da biomassa contaminada por empresas especializadas é a alternativa menos onerosa para pequenas empresas. Geralmente essas empresas terceirizadas cobram pela quantidade gerada de resíduos ou por massa (kg) ou volume (m³). Para minimização dos custos a empresa deve se adaptar ao sistema de cobrança, reduzindo o máximo a umidade dos resíduos produzida.

A potencialidade dos sistemas alternativos de tratamento de efluentes são evidentes desde que se possam equacionar as variáveis que garantam a sustentabilidade da cadeia produtiva e a redução dos custos de operação das empresas.

6 CONCLUSÕES

O processo de preparo e obtenção do bioissorvente a partir da macrófita aquática *Typha domingensis* envolveu operações simples e de baixo custo (lavagem, secagem, moagem e peneiramento).

A determinação do pH_{pcz} para da massa seca da folha, do caule e da raiz foi de 5,42; 5,25 e 5,20 respectivamente. A massa seca da macrófita aquática *Typha domingensis* apresenta uma carga na superfície predominantemente negativa pela presença de grupos funcionais como carboxila e hidroxila, resultando em uma maior afinidade por cátions no processo de adsorção.

Os resultados de RMN ^{13}C e FTIR demonstram a presença de grupos funcionais importantes nos mecanismos de adsorção de íons metálicos. Esses grupos funcionais presentes no bioissorvente possuem a capacidade de adsorver íons metálicos.

As micrografias mostraram que a estrutura da massa seca da folha, do caule e da raiz apresentam uma superfície rugosa e com irregularidades favorecendo a permeabilidade da solução aquosa no bioissorvente aumentando a capacidade de adsorção.

O processo de adsorção dos íons metálicos chumbo e níquel é influenciado pelo pH da solução. Os estudos mostraram que a capacidade de adsorção alcança os melhores resultados no pH em torno de 5,50.

O processo de adsorção dos íons metálicos chumbo e níquel é influenciado pela dosagem do bioissorvente. As dosagens de bioissorvente entre 5,00 a 20,00 g L⁻¹ apresentaram os melhores resultados na remoção de íons metálicos chumbo e níquel nas concentrações avaliadas.

A cinética de adsorção dos bioissorventes mostraram que os modelos cinéticos se ajustaram de forma adequada aos dados experimentais. A adsorção obedece ao modelo cinético de pseudo segunda ordem. A adsorção do íon metálico chumbo e níquel indicam que o processo de adsorção ocorre rapidamente e o tempo de equilíbrio é atingindo em torno de 120,0 minutos para as concentrações e dosagens avaliadas. Os resultados indicam uma interação favorável entre o bioissorvente e o íon metálico.

As isotermas de adsorção mostraram que os íons metálicos são favoravelmente adsorvidos pela massa seca da macrófita aquática *Typha domingensis*. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi modelo de Langmuir. O modelo de Langmuir sugere que a interação entre o íon metálico e o adsorvente ocorre por meio de adsorção química em superfície homogênea com formação de monocamadas.

A capacidade máxima de adsorção para o íon metálico chumbo foi estimada em 59,79 mg g⁻¹ para a massa seca da folha, em 39,17 mg g⁻¹ para o caule e 39,86 mg g⁻¹ para a raiz. A capacidade máxima de adsorção para o íon metálico níquel foi estimada em 40,54 mg g⁻¹ para a massa da folha, em 30,80 mg g⁻¹ para o caule e 28,42 mg g⁻¹ para a raiz. A capacidade de adsorção da folha é maior em todas as dosagens e concentrações em relação ao caule e raiz.

O tratamento de efluentes industriais de galvanoplastia utilizando a massa seca da macrófita aquática *Typha domingensis* é eficaz e tem um grande potencial na adsorção do íon metálico níquel. A eficiência do processo de remoção, para o íon níquel foi em torno 90% e a concentração final do efluente ficou abaixo do limite estipulado pela legislação ambiental. A mudança de tratamento proposto, isto é, realizar o pré-tratamento dos efluentes contendo o íon metálico níquel é mais eficiente evitando a competição com outros íons no processo de adsorção.

A implantação do sistema alternativo de tratamento utilizando a massa seca da macrófita aquática *Typha domingensis* é viável pois implica em poucas modificações no processo. A viabilidade do sistema envolve a sustentabilidade do processo desde o fomento da cadeia produtiva para obtenção do biossorvente e estudos de otimização do processo de adsorção em escala real.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-GHANI, N.T.; HEGAZY, A. K.; EL-CHAGHABY, G.A. ***Typha domingensis* leaf powder for descontamination of aluminium, iron, zinc and lead: Biosorption kinetics and equilibrium modeling.** Int. J. Environ. Sci. Tech., v. 6, (2009), p. 243-248.

ABNT- NBR 10001:2004. **Resíduos Sólidos.** Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, p. 71, 2004.

AHMADI, A.; HEIDARZADEH, S.; AHMAD, R.M.; DAREZERESHKI, E.; HAROUNI, H.A. **Optimization of heavy metal removal from aqueous solutions by maghemite (γ - Fe_2O_3) nanoparticles using response surface methodology.** Journal of Geochemical Exploration, 147 (2014), 151-158.

AKAR, S.T.; ARSLAN, S.; ALP, T.; ARSLAN, D.; AKAR, T. **Biosorption potencial of the waste biomaterial obtained from *Cucumis melo* for the removal of Pb^{2+} ions from aqueous media: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analysis.** Chemical Engineering Journal v. 185-186, p. 82-90, 2012.

AKUNWA, N.K.; MUHAMMAD, M.N.; AKUNNA, J.C. **Treatment of metal contaminated wastewater: A comparison of low-cost biosorbents.** Journal of Environmental Management, 146 (2014), p. 517-523.

ALI, H.; KHAN, E.; SAJAD, M.A. **Phytoremediation of heavy metals – concepts and applications.** Chemosphere, 91 (2013), 869-881.

ALMEIDA, R.A.; OLIVEIRA, L.F.C.; KLIEMANN, H.J. **Deformação em inflorescência de taboa (*Typha angustifolia* L.) submetida a esgoto sanitário.** Pesq Agropec Trop, 37 (2), jun (2007), 125-129.

ALOMÁ, I; MARTÍN-LARA, M.A.; RODRÍGUEZ, I.L.; BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M.; **Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v 43, p. 271-281, 2012.

ALPATOVA, A., VERBYCH, S., BRYK, M., NIGMATULLIN, R., HILAL, N., **Ultrafiltration of Water Containing Natural Organic Matter: Heavy Metal Removing in the Hybrid Complexation – ultrafiltration process,** Separation and Purification Technology, 40 (2004) 155-162.

AL-SHANNAG, M.; AL-QODAH, Z.; BANI-MELHEM, K.; QTAISHAT, M.R.; ALKASRAWI, M. **Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: kinetic study and process performance.** Chemical Engineering Journal, 260, (2015), p. 749-756.

AMARASINGHE, B.M.W.P.K.; WILLIAMS, R.A. **Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater.** Chemical Engineering Journal v. 132, p. 299–309, 2007.

ANASTOPOULOS, I.; MASSAS, I.; EHALIOTIS, C. **Composting improves biosorption of Pb²⁺ and Ni²⁺ by renewable lignocellulosic materials. Characteristics and mechanisms involved.** Chemical Engineering Journal, 231, (2013), p. 245-254.

ARSHADI, M., AMIRI, M.J.; MOUSAVI, S. **Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni (II), Cd (II), Cu (II) and Co (II) adsorption on barley straw ash.** Water Resources and Industry, v. 6 , p. 1-17, 2014.

ASBERRY, H.B.; KUO, C; GUNG, C.; CONTE, E.D.; SUEN, S. **Characterization of water bamboo husk biosorbents and their application in heavy metal ion trapping.** Microchemical Journal, 113, (2014), 59-63.

ASTM-D1762-84, Ann. Book ASTM Stand. D1762 -84, 292-293, 1984.

BARAKAT, M.A. **New trends in removing heavy metals from industrial wastewater.** Arabian Journal of Chemistry, 4, (2011), p. 361-377.

BARROS, S.V.S.; PIO, N.S.; NASCIMENTO, C.C.; COSTA, S.S. **Avaliação do potencial energético das espécies florestais *Acacia auriculiformis* e *Ormosia paraensis* cultivadas no município de Iranduba, Amazonas, Brasil.** Madera y Bosques, Instituto de Ecología, A.C. México. Vol. 15, n. 2, p. 59-69, 2009.

BIANCO, S.; PITELLI, R. A.; PITELLI, A. M.C.M. **Leaf area estimation in *Typha latifolia* using leaf blade linear dimensions.** Planta Daninha, v. 21, n. 2, p. 257-261, 2003.

BILAL, M; SHAH, .A.J.; ASHFAQ,T.; GARDAZI, S.M.H.; TAHIR, A.A.; PERVEZ, A.; HAROON, H.; MAHMOOD, Q. **Waste biomass adsorbents for copper from industrial wastewater – A review.** Journal of Hazardous Materials 263, p. 322-333, 2013.

BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M.; HERNÁNZ, F.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M.A **Equilibrium biosorption of lead (II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production.** Chemical Engineering Journal, 160, (2010), p. 615–622.

BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M.; RONDA, A.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M.A. **Study of kinetics in the biosorption of lead onto native and chemically treated olive stone.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 20, p. 2754-2760, 2014.

BRASIL, J.L.; VAGHETTI, J.C.P.; ROYER, B.; SANTOS JR, A.A.; SIMON, N.M.; PAVAN, F.A.; DIAS, L.P.; LIMA, E.C. **Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biosorção de Cu (II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biosorvente.** Química Nova, v. 30, p. 548-553, 2007.

BRESAOLA JUNIOR, B.; CARRARA, S. M.C.M. **Reuso de águas residuárias geradas em processos de galvanoplastia.** XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Anais. Porto Alegre – RS. 2000.

BOZIC, D.; GORGIEVSKI, M.; STANKOVIC, V.; STRBAC, N.; SERBULA, S.; PETROVIC, N. **Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust – kinetics, mechanism and equilibrium of the process.** Ecological Engineering, 58, (2013), 202-206.

BUENO, M.B.; MOLINA, F.F.; TOREM, M.L.; MESQUITA, L.M.S.; PINO, G.A.H.P. **Remoção de Pb (II) de soluções aquosas por biossorção em *R. opacus***. Revista Metalurgia & Materiais, v. 62(4), p. 487-494, 2009.

BULUT, Y.; TEZ, Z. **Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond**. Journal of Hazardous Materials, v. 157, (2007), p. 220-229.

CALERO, M.; PÉREZ, A.; BLÁZQUEZ, G.; RONDA, A.; MARTÍN-LARA, M.A. **Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead**. Ecological Engineering, 160, (2013), p. 615–622.

CAO, S.; DUAN, X.; ZHAO, X.; BEIBEI, W.; MA, J.; FAN, D.; SUN, C.; HE, B.; WEI, F.; JIANG, J. **Levels and source apportionment of children's lead exposure: could urinary lead be used to identify the levels and sources of children's lead pollution**. Environmental Pollution, 199, (2015), p. 18-25.

CARDOSO, N.F. **Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos**. Porto Alegre – RS, 2012. Tese de Doutorado. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

CHAO, H.; CHANG, C.; NIEVA, A. **Bisorption of heavy metals on *Citrus maxima* peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v 20, p. 3408-3414, 2014.

CHOJNACKA, K. **Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications**. Environment International, v. 36, p. 299–307, 2010.

COBAS, M.; SANROMÁN, M.A.; PAZOS, M. **Box-behnken methodology for Cr (IV) and leather dyes removal by an eco-friendly biosorbent: *F. vesiculosus***. Bioresource Technology (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.012>.

COELHO, G.F.; GONÇALVES JR., A.C.; SOUSA, R.F.B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A.J.; DOMINGUES, C.V.R. **Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas**. Journal of Agronomic Sciences, Umuarama, v.3, p.291-317, 2014.

COMAN, V.; ROBOTIN, B.; ILEA, P. **Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review**. Resources, Conservation and Recycling 73 (2013) 229-238.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430/11. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília, SEMA, 2011.

COSSICH, E.S. **Biossorção de Cromo (III) pela Biomassa da Alga marinha *Sargassum sp.*** São Paulo: UNICAMP, 2000. 139 p. Tese (Doutorado).

COSTA JUNIOR, I.L. **Cinética de bioacumulação do íon Pb²⁺ na macrófita aquática *Pistia stratiotes***. Toledo – PR. 2007. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação *Strictu Sensu* em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE.

COSTA, T.M.S. **Estudo da viabilidade técnica do emprego do bambu da espécie *Bambus avulgaris schard.* como carvão vegetal.** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004.

DAHIYA, S., TRIPATHI, R.M., HEGDE, A.G. **Biosorption of lead and copper from aqueous by pre-treated crab and arca shell biomass.** Bioresource Technol. v 99, p. 179–187, 2011.

DEMIRBAS, A. **Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review.** Journal of Hazardous Materials, v. 157, p. 220-229, 2008.

DING, Y.; JING, D.; GONG,H.; ZHOU, L. XIASING, Y. **Biosorption of aquatic cadmium (II) by unmodified rice straw.** Bioresource Technology, v. 114, p. 20-25, 2012.

ESPOSITO, A.; PAGNANELLI, F.; LODIA, A.; SOLISIDA, C.; VEGLIO, F. **Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations.** Hydrometallurgy, 60, (2), (2001), p.129-141.

FAROOQ, U.; KOZINSKI, J.A.; KHAN, M.A.; ATHAR, M. **Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review.** Bioresource Technology, v. 101, p. 5043-5053, 2010.

FRANCO, J.M. **Produção de blocos de concreto para pavimentação (BCP) utilizando resíduos de galvanoplastia.** Maringá-PR, 2011. Dissertação Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana.

FOSSO-KANKEU, E.; MULABA-BAFUBIANDI, A.F. **Implication of plants and microbial metalloproteins in the bioremediation of polluted waters: A review.** Physics and chemistry of the Earth, v. 67-69, p. 242-252, 2014.

FU, F.; WANG, Q. **Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review.** Journal Environmental Management 92 (2011) 407-418.

GALLARDO-WILLIAMS, M.T.; GEIGER, C.L.; PIDALA, J.A.; MARTIN, D.F. **Essential fatty acids and phenolic acids from extracts and leachates of southern cattail (*Typha domingensis P.*).** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20, (2002), 454-461.

GAUTAM, K.R.; MUDHOO, A.; LOFRANO, G.; CHATTOPADHYAYA, M.C. **Biomass-derived biosorbents for metal sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v 2, p. 239-259, 2014.

GEROLA, P.G.; VILAS BOAS, N.; CAETANO, J.; TARLEY, T.; GONÇALVES JR, A.C.; DRAGUNSKI, D.C. **Utilization of passion fruit skin by-product as lead (II) ion biosorbent.** Water Air Soil Pollut, v 224:1146, p. 1-11, 2013.

GHASEMI, M.; NAUSHAD, M.; GHASEMI, N.; KHORSRAVI-FARD, Y. **A novel agricultural waste based adsorbent for the removal of Pb (II) from aqueous solution:**

kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20, (2014), 454-461.

GOLIN, D.M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais.** Curitiba-PR, 2007. Dissertação Mestrado, Universidade Federal do Paraná. Departamento de Engenharia Hidráulica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambientais.

GOMES, M.V.T.; SOUZA, R.R.; TELES, S.T.; MENDES, E.A. **Phytoremediation of water contaminated with mercury using *Typha domingensis* in constructed wetland.** Chemosphere, v 103, p. 228-233, 2014.

GORGIEVSKI, M.; BOZIC, D.; STANKOVIC, V.; STRBAC, N.; SERBULA, S. **Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions biosorption using wheat straw.** Ecological Engineering, 58, (2013), 113-122.

JESUS, K. A. **Estudo cinético e do equilíbrio da biossorção dos íons chumbo e cobre pela macroalga *Sargassum sp.* em sistemas monocomponente e binário.** Rio de Janeiro – RJ, 2010. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Rio de Janeiro. Instituto de Química.

KAMARI, A.; YUSOFF, S.N.M.; ABDULLAH, F.; WIWID, P.P. **Biosorptive removal of Cu (II), Ni (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions using coconut dregs residue: Adsorption and characterization studies.** Journal of Environmental Chemical Engineering, 2 (2014), 1912-1919.

KELLY-VARGAS, K.; CERRO-LOPES, M.; REYNA-TELLEZ, S.; BANDALA, E.R.; SANCHES-SALAS, J.L. **Biosorbent of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex..** Physics and Chemistry of the Earth, 37-39, (2012), p. 26-29.

KHATTAR, J.I.S. **Optimization of Cd^{2+} removal by the cyanobacterium *Synechocystis pevalekii* using the response surface methodology.** Process Biochemistry, v 44, p. 118-121, 2009.

KIM, N.; PARK, M.; PARK, D. **A new efficient biowaste as biosorbent for removal of cationic heavy metals.** Bioresource Technology, 175 (2015), p. 629-632.

KINUPP, V. F. **Plantas alimentícias não-convencionais na região metropolitana de Porto Alegre – RS. Metálicos.** 2007. (Tese de Doutorado) Doutorado em Agronomia. Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

KLINK, A.; MACIOL, A.; WISLOCKA, M.; KRAWCZYK, J. **Metal accumulation and distribution in the organs of *Typha latifolia L.* (cattail) and their potential use in bioindication.** Limnologica, 43 (2013), p. 164-168.

KULKARNI, R.M.; SHETTY, K.V.; SRINIKETHAN, G. **Cadmium (II) and nickel (II) biosorption by *Basillus laterosporus* (MTCC 1628).** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 45 (2014), p. 1628-1635.

KUMAR, P.S.; RAMALINGAM, S.; KIRUPHA, S.D.; MURUGESAN, A.; VIDHYADEVI, T.; SIVANESAN, S. **Adsorption behavior of nickel (II) onto cashew nut shell: equilibrium,**

thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. Chemical Engineering Journal, 167 (2011) 122-131.

KUMARI, K.; TRIPATHI, B.D. **Efficacy of *Phragmites australis* and *Typha latifolia* for heavy metal from wastewater.** Ecotoxicology and Environmental. 112 (2015) 80-86.

KURNIAWAN, T.A. **Improving environment through the use of solid waste as low-cost materials for heavy metal removal from contaminated wastewater.** Sci. Total Environ. 366, (2006), p. 409-415.

LEE, S.H.; JUNG, C.H.; YANG, J.W. **Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues.** Process Biochem., v. 33, p. 205-211, 1998.

LI, X.; LIU, S.; ZHONGYUAN, N.; LU, D.; LIU, Z. **Adsorption, concentration, and recovery of aqueous heavy metal ions with the root powder of *Eichhornia crassipes*.** Ecological Engineering. 60, (2013), p. 160-166.

LIU, W-J.; ZENG, F-X.; JIANG, H.; ZHANG, X-S. **Adsorption of lead (Pb) from aqueous solution with *Typha angustifolia* biomass modified by SOCl₂ activated EDTA.** Chemical Engineering Journal, v. 170, p. 21-28, 2011.

LIU, X.; LEE, D-J. **Biosorption studies on bioremediation and biorecovery.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tiec.2014.03.012>.

MAHAN, B.M.; MYERS, R.J. **Química um curso universitário.** Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 4^a Edição, 1987.

MARTINEZ, M., MIRALLES, N., HIDALGO, S., FIOL, N. VILLAESCUSA, J. **Removal of lead (II) and cadmium (II) from aqueous using grape stalk waste.** Hazard Mater. V. 133, p. 203-211, 2006.

MARTÍN-LARA, I.L.; BLÁZQUEZ, G.; TRUJILLO, M.C.; PEREZ, A.; CALERO, M. **New treatment of real electroplating wastewater containing heavy metal ions by adsorption onto olive stone.** Journal of Cleaner Production, v 81, p. 129-129, 2014.

McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering.** 6^a edição, cap. 25. Editora McGraw-Hill, 2001.

MELCAKOVA, I.; HORVATHOVA, H. **Study of biomass of *Reynoutria japonica* as a novel biosorbent for removal of metals from aqueous solutions.** Geoscience Engineering. v. VI, n^o 1, (2010), p. 55-64.

MEUNIER, N., LAROULANDIE, J., BLAIS, J.F., TYAGI, R.D. **Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions.** Bioresource Technology. V. 90, p. 255-263, 2003.

MIRETZKY, P.; SARALEGUI, A.; CIRELLI, A.F. **Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes.** Chemosphere. 62, (2006), p.247-254.

MISHRA, A.; TRIPATHI, B.D.; RAI, A.K. **Biosorption of Cr (VI) and Ni (II) onto *Hydrilla verticillata* dried biomass.** Ecological Engineering, 73 (2014), p.713-723.

MONTANHER, S.F. **Utilização de biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos em soluções aquosas.** Maringá-PR, 2009. Dissertação Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia.** Dissertação Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre Março, 2010.

MOREIRA, F.R.; MOREIRA, J.C. **Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde.** Revista Panamericana Salud Publica, 15 (2), (2004), p. 119-129.

MUFARREGE, M.M.; HADAD, H.R.; DI LUCA, G.A.; MAINE, M.A. **Metal dynamics and tolerance of *Typha domingensis* exposed to high concentrations of Cr, Ni and Zn.** Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 105, p. 90-96, 2014.

NAJA, G.; MURPHY, V.; VOLESKY, B. **Biosorption metals.** Journal: Wiley Encyclopedia of Industrial Biotechnology, (2010), p. 1-47.

NASCIMENTO, R.F. **Adsorção dos corantes têxteis violeta brilhante remazol e turquesa remazol por aguapé (*Eichhornia crassipes*).** São Luiz, Maranhão. 2011. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Maranhão. Programa de Pós-Graduação em Química.

NGUYEN, T.A.H.; NGO, H.H.; GUO, W.S.; ZHANG, J. LING, S.; YUE, Q.Y.; NGUYEN, T.V. **Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater.** Bioresource Technology, 148, (2013), p. 574-585.

NURCHI, V. M.; VILLAESCUSA, I. **Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals.** Coordination Chemistry Reviews, v. 252, p. 1178-1188, 2008.

OLIVEIRA, A.F. **Avaliação de desempenho de fibras lignocelulósicas na sorção de óleos diesel e biodiesel.** Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônomicas, Botucatu-SP, 2010.

OLIVEIRA, A.M.B.M. **Paligorsquita como adsorvente para íons de metais de transição – Estudos cinéticos e de equilíbrio.** Tese de Doutorado. Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química. UFPB-Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB, 2011.

OLIVEIRA, E.A. **Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffa cylindrica* na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis.** Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, 2007.

PAULING, L. **Química Geral.** Editora da Universidade de São Paulo, 1ª Edição, 1966.

PEREIRA, R.G. **Síntese de carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e sua aplicação na adsorção de proteínas do soro do leite.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2012.

PERLINGEIRO, C.A.G. **Engenharia de processos: análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos.** Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1ª Edição, 2005.

PEZOTI JUNIOR, O.; CAZETTA, A.L.; GOMES, R.C.; BARIZÃO, E.O.; SOUZA, I.P.A.F.; MARTINS, A.C.; ASEFA, T.; ALMEIDA, V.C. **Synthesis of ZnCl₂-activated carbon from macadamia nut endocarp (*Macadamia integrifolia*) by microwave-assisted pyrolysis: Optimization using RSM and methylene blue adsorption.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. v 105, p. 166–176, 2014.

PIETROBELLI, J.M.T.A. **Avaliação do potencial de biossorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela macrófita *Egeria Densa*.** (Tese Mestrado). UNIOESTE – Universidade Estadual do Centro Oeste, 2007.

PIETROBELLI, J.M.T.A.; CORRÊA, A.R.; LEICHTWEIS, W.A.; PIETROBELLI, S.; MÓDENES, A.N.; TRIGUEROS, D.E.G.; QUINONES, F.R.E.; RAVAGNANI, M.A.S. **Avaliação da capacidade de remoção dos íons Cd (II) e Zn (II) pela macrófita *Egeria Densa*.** Revista Brasileira de Ciências Ambientais, nº 28, p. 1-8, junho 2013.

PINO, G.A.H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (cocos nucifera).** Rio de Janeiro- RJ, 2005. Dissertação de Mestrado. PUC -Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia.

PODSTAWCZYK, D.; WITEK-KROWIAK, A.; CHOJNACKA, K.; SADOWSKI, Z. **Biosorption of malachite green by eggshells: Mechanism identification and process optimization.** Bioresource Technology, 160, (2014), p. 161-165.

POTT, A.; POTT, Y. J. **Plantas aquáticas do pantanal.** Embrapa, Brasília, 2000.

POZEBON, D.; DRESSLER, V.L.; CURTIUS, A.J. **Análise de cabelo: uma revisão dos procedimentos para a determinação de elementos traço e aplicações.** Química Nova, n. 22, 1999.

PRAHAS, D.; KARTIKA, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S.; **Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization,** Chemical Engineering Journal, v. 140, p. 32-42, 2008.

PROENÇA, A.P. **Desenvolvimento de membranas íon-seletivas com poliestireno sulfonado e polianilina dopada para a aplicação em eletrodialise.** 2009. (Tese de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

REZIC, I. **Cellulosic fibers – biosorptive materials and indicators of heavy pollution.** Microchemical Journal, 107 (2013), p. 63-69.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucária angustifolia* como bioissorvente**. 2008. (Tese de Mestrado). Mestrado em Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

RUSSELL, J.B. **Química Geral**. Editora Makron Books, São Paulo, 2ª Edição, Volume 2, 1994.

SAEED, A.; IQBAL, M.; AKHTAR, M.W. **Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk)**. Journal of Hazardous Materials, v. 117, p.65-73, 2005.

SALEM, N.; AWWAD, A.M. **Biosorption of Ni (II) from electroplating wastewater by modified (*Eriobotrya japonica*) loquat bark**. Journal of Saudi Chemical Society, 18 (2014), p. 379-386.

SANTOS, F.A.; QUEIRÓZ, J.H.; COLODETTE, J.L.; FERNANDES, S.A.; GUIMARÃES, V.M.; REZENDE, S.T. **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol**. Química Nova, vol.35, nº5, p.1004-1010, São Paulo, 2012.

SARDELLA, F.; GIMENEZ, M.; NAVAS, C.; MORANDI, C. DEIANA, C.; SAPAG, K. **Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium**. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, (2015), p.253-260.

SCHNEIDER, I.A.H. **Biossorção de metais pesados com a biomassa de macrófitos aquáticos**. Tese de Doutorado. 1995. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia.

SHARAIN-LIEW, Y.; JOSEPH, C.G.; HOW, S. **Biosorption of lead contaminated wastewater using cattails (*Typha angustifolia*) leaves: kinetic studies**. Journal the Serbian Chemical Society, v. 76, (2011), p. 1037-1047.

SILVA, A.P.O.; MELO, J.V.; MELO, J.L.D.; PEDROZA, M.M. **Remoção de íons chumbo (Pb²⁺) de efluentes sintéticos através da adsorção em vermiculita revestida com quitosana**. Revista Liberado, Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p. 01-106, jan/jun, 2011.

SILVA, D.S.; MARQUES, E.E.; LOLIS, S.F. **Macrófitas aquáticas: “vilãs ou mocinhas”?** Revista Interface, v 4, p. 17-27, maio 2012.

SILVA, F.M.; SANTANA, S.A.A.S.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.A.S. **Adsorção do corante têxtil azul de remazol por pseudocaule da bananeira (*Musa sp.*)**. Cad. Pesq., São Luís, v. 17, n. 3, set/dez, 2010.

SILVA, P.D.G.; JUNIOR, A.A.S.; FREITAS, S.S. **Uso de *Typha angustifolia* como bioadsorvente para a remoção do corante têxtil azul turquesa remazol G 133% de meio aquoso**. Departamento de Química – Universidade Federal de Goiás, 2006. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos.

SILVA, C.F. **Avaliação da eficácia de *Typha domingensis pers* (Taboa) e *Operciçona hamiltonii* (G. Don) D.F. Austin & Spales) (Batata de purga), in natura, sobre infecções**

helmínticas gastrointestinais em caprinos naturalmente infectados em clima semi-árido. Patos, PB. 2009. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Campina Grande. Centro de Saúde e Tecnologia Rural. Programa de Pós-Graduação em Zootecnia.

SILVEIRA, T.C.L.; SOUZA, G.C.; RODRIGUES, G.G. **Crescimento, produção primária e regeneração de *Typha domingensis Pers.*: Elementos para avaliação do uso sustentável da espécie.** Revista Brasileira de Biociências, Porto Alegre. v 5, supl. 1. p. 678-680. Julho 2007.

SIMATE, G.S.; NDLOVU, S. **The removal of heavy metals in a packed bed column using immobilized cassava peel waste biomass.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.031>.

SOUSA, F.W. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado.** Fortaleza, Ceará-CE. 2007. Dissertação de Mestrado. Universidade federal do Ceará. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental Mestrado em engenharia Civil-Saneamento Ambiental.

SOUSA NETO, V. O. **Modificação química da casca do coco bruto (*Cocos nucifera*) para remoção de Cu(II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo.** Fortaleza, Ceará-CE. 2012. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Ceará. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental Mestrado em engenharia Civil-Saneamento Ambiental.

STACHIW, R. **Modelagem e simulação do processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de fcc e carvão ativado em pó** Curitiba – PR, 2008. Tese de Doutorado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M.P. **Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review.** Bioresource Technology, 99 (2008), 6017-6027.

TABARAKI, R.; NATEGHI, A.; AHMADY-ASBCHIN, S. **Biosorption of lead (II) ions on *Sargassum ilicifolium*: Application of response surface methodology.** International Biodeterioration & Biodegradation, 93 (2014), p. 145-152.

TANG, Y.; CHEN, L.; WEI, X.; YAO, Q.; LI, T. **Removal of lead ions from aqueous solution by the dried aquatic plant, *Lemna perpusilla* Torr.** Journal of Hazardous Materials, 244-245, (2013), p. 603-612.

TARLEY, C. R. T. **Concentração de Cd (II) e Pb (II) em materiais alternativos empregando sistemas em fluxo e espectrometria de absorção atômica.** 2004. (Tese de Doutorado). Instituto de Química. Unicamp - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil.

THEVANNAN, A.; MUNGROO, R.; NIU, C.H. **Biosorption of nickel with barley straw.** Bioresource Technology. 101, (2010), p. 1180-11776.

TOIGO, J.A.; SANTOS, M.C.; COELHO, T.M. **Estudo sobre destinação adequada aos resíduos líquidos, sólidos e gasosos gerados no processo de galvanoplastia da indústria I.T.**

2009. IV EPCT Encontro de Produção Científica e Tecnológica. Fecilcam – Faculdade Estadual de Ciência e Letras de Campo Mourão – PR.

THOMAZ, S.M.; BINI, L.M. **Ecologia e manejo de macrófitas aquáticas**. Editora EDUEM. Maringá, 341 pp.. (ed.) 2003.

TRINDADE, C.R.T.; PEREIRA, S.A.; ALBERTONI, E.F.; PALMA-SILVA, C. **Caracterização e importância das macrófitas aquáticas com ênfase nos ambientes límnicos do Campus Carreiros - FURG, RIO GRANDE, RS**. Cadernos de Ecologia Aquática 5 (2), p.1-22, 2010.

VAGHETTI, J.C.P. **Utilização de biossorbentes para remediação de efluentes contaminados por íons metálicos**. 2009. (Tese de Doutorado) Doutorado em Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

VALENTIM, M.A.A. **Uso de leitos cultivados no tratamento de efluentes de tanque séptico modificado**. Campinas-SP, 1999. Dissertação Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola.

VARGAS, A. M. M.; GARCIA, C. A.; REISA, E. M.; LENZI, E.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V.C. **NaOH-activated carbon from flamboyant (*Delonix regia*) pods: Optimization of preparation conditions using central composite rotatable design**. *Chemical Engineering Journal*, 162, 43-50, 2010.

VAZ, L.G.L. **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento de efluente líquido gerado na galvanoplastia**. Dissertação Mestrado. Toledo, PR. 2009. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

VIJAYARAGHAVAN, K., PADMESH, T.V.N., PALANIVELU, K., VELAN, M. **Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two parameter and three-parameter isotherm models**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 304-308, 2006.

VOLESKY, B., HOLAN, Z.R. **Biosorption of heavy metals**. American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers, 1995. p. 235-251.

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

VYMAZAL, J. **Emergent plants used in free water surface constructed wetlands: A review**. *Ecological Engineering*, 61P p. 582-592, 2013.

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

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R.G.; MODELSKI, S. **Biosorption of heavy metals from aqueous solution onto peanut shell as a low-cost biosorbent**. *Desalination*, v. 265, p. 126-134, 2011.

WUZELLA, G.; MAHENDRAN, A.R.; BATGE, T.; JURY, S.; KANDELBAUER, A. **Novel, binder-free fiber reinforced composites based on a renewable resource from the reed-like plant *Typha sp.*** *Industrial Crops and Products*, 33 (2011), 683-689.

YEN LING, S., COLLIN, G.J., SIEW-ENG, H. **Biosorption of lead contaminated wastewater using cattails (*Typha angustifolia*) leaves: Kinect studies.** *J. Serb. Chem. Soc.* 76(7), p. 1037-1047, 2011.

ZHANG, X., TAPIA, M., WEBB, J.B., HUANG, Y., MIAO, S. **Molecular signatures of two cattail species, *Typha domingensis* and *Typha angustifolia* (Typhaceae), in South Florida.** *Molecular Phylogenetics and Evolution*. v. 49, p. 368-376, 2008.