AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Determinação da capacidade de adsorção de Cu, Mn e V em biomassa seca de macrófitas

ANTÔNIO MÁRCIO SILVA GOMES

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de Mestre
em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear -
Aplicações**

**Orientador:
Prof. Dr. Paulo Sergio Cardoso da Silva**

**São Paulo
2019**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Determinação da capacidade de adsorção de Cu, Mn e V em biomassa seca de
macrófitas**

ANTÔNIO MÁRCIO SILVA GOMES

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Aplicações**

Orientador:

Prof. Dr. Paulo Sergio Cardoso da Silva

**Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN**

**São Paulo
2019**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

GOMES, A. M. S. G. ***Determinação da capacidade de adsorção de Cu, Mn e V em biomassa seca de macrófitas***. 2019. 98 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Gomes, Antônio Márcio Silva Gomes

Determinação da capacidade de adsorção de Cu, Mn e V em biomassa
seca de macrófitas / Antônio Márcio Silva Gomes Gomes; orientador
Paulo Sergio Cardoso da Silva Silva. -- São Paulo, 2019.

98 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares, São Paulo, 2019.

“Se fosse para ser fácil... não seria para mim.”
Aprender, crescer e se desenvolver,
requer muita dedicação,
disciplina e uma ótima mentoria,
sem a qual não há desenvolvimento pessoal.”

AGRADECIMENTOS

Ao criador e idealizador de tudo que há no universo, à força cósmica criadora, a quem me refiro como Deus, às propriedades magníficas que possui a natureza e os elementos deste trabalho, água, plantas e elementos (metais).

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Cardoso da Silva, ter me aceitado em seu grupo de orientandos, por seu comprometimento e cuidados na orientação deste trabalho, os ensinamentos que me fizeram progredir na busca do conhecimento, sua incansável dedicação, sua capacidade aos estudos e a produção de resultados voltados ao desenvolvimento da ciência com qualidade.

Aos professores doutores com quem tive a oportunidade de conviver e aprender durante a execução dos créditos e trabalhos em laboratório, Ana Maria Graciano, Casimiro Munita, Edson Moreira, Frederico Antonio Genezini, Guilherme Soares Zahn, José Antônio Seneda, Maria José (Tata), Marina Vasconcelos, Mitiko Saiki, Nilce Ortiz, Olívio Pereira de Oliveira Junior, Renato Semmler, Vera Akiko Maihara, pela colaboração, pelo incentivo e pelos preciosos momentos de conversa e ensinamentos que me ajudarão em minha vida acadêmica.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e ao IPEN pela oportunidade de realização deste trabalho.

Aos amigos, funcionários do Centro do Reator de Pesquisa (CRPq), Dr. Claudio Domienikan, Fábio Toledo, Dr. Carlos Alberto Loyola, que por tantas vezes me ajudaram com uma palavra de incentivo e com belas risadas.

Àqueles que me ajudaram durante as aulas e em práticas de laboratório, Bruno Tappiz, Caroline Theodoro, Dione, Dr. Iberê Ribeiro Jr, Juliana Oliveira e Regina Beck

Ticianelli, pela dedicação e compartilhamento de seus conhecimentos durante as práticas de laboratório, Layla Badia Soufia pela amizade que levarei até o fim de meus dias. Aos parceiros de sala e risadas, Glauber Mauch, Lucas Sanzaneze, Thales Salvador e João Pedro.

Ao meu pai Geraldo, minha mãe Márcia, meu irmão Jailson, que sempre me incentivaram, minha companheira Vânia que me ajudou com palavras de apoio, mantendo a calma muitas vezes, mesmo desconhecendo a realidade do trabalho, minha filha Karina Faria Gomes, a quem deixarei o meu legado.

RESUMO

GOMES, Antônio Márcio S. Determinação da Capacidade de adsorção de Cu, Mn e V em biomassa seca de macrófitas, São Paulo – SP, Brasil. 2019. (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Os corpos hídricos sempre foram expostos a todos os tipos de contaminação, sejam eles naturais ou antropogênicos, desde erupções vulcânicas até a liberação deliberada de esgoto químico sem qualquer tratamento. Nesse contexto, as macrófitas possuem grande importância para os ambientes aquáticos, embora ainda desconhecida para muitos. Dada a importância de pesquisas relacionadas as formas de minimizar os efeitos nocivos causados pela descarga de poluentes, o objetivo deste trabalho foi determinar a capacidade de adsorção, de elementos em soluções aquosas, por biomassa seca obtida de macrófitas (*Eichhornia crassipes*, *Egeria densa*, *Pistia stratiotes* e *Salvinia auriculata*), como forma de contribuir para a remoção de contaminantes de efluentes, e também, como forma de utilização da matéria orgânica produzida por estas plantas. Os elementos analisados foram o cobre, manganês e vanádio, este último com poucos trabalhos relatados em literatura. A metodologia utilizada consistiu no cultivo de plantas em um ambiente livre de cargas poluidoras, produção da biomassa, determinação de características físico-químicas, determinação da capacidade de adsorção em função da variação do pH, tempo de contato e concentração dos elementos de interesse na solução. Os métodos analíticos empregados foram análise por ativação neutrônica e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Os resultados indicaram que as biomassas secas produzidas não adsorveram o cobre. A biomassa de *S. auriculata* foi a que apresentou a maior capacidade de remoção de Mn e *E. Crassipes* foi a que apresentou a maior capacidade de remoção de V em soluções aquosas, nas condições em que foram realizados os procedimentos neste trabalho.

Palavras chave: Macrófitas, capacidade de adsorção, biomassa seca, metais, Cu, Mn e V.

ABSTRACT

GOMES, Antônio Márcio S. Determinação da Capacidade de adsorção de Cu, Mn e V em biomassa de macrófitas, São Paulo – SP, Brasil. 2019. (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Water bodies have always been exposed to all types of contaminants, whether natural or anthropogenic, from volcanic eruptions to the deliberate release of untreated chemical sewage. In this context, macrophytes are of great importance to aquatic environments, although still unknown to many. Given the importance of research related to ways of minimizing the harmful effects caused by the pollutant discharges, the objective of this work was to determine the adsorption capacity of metallic elements in aqueous solutions by macrophyte biomass (*Eichhornia crassipes*, *Egeria densa*, *Pistia stratiotes* and *Salvinia auriculata*), as a way to contribute to the removal of contaminants from effluents, and also as a way of using the organic matter produced by these plants. The elements analyzed were copper, manganese and vanadium, the latter with few studies reported in the literature. The methodology used consisted of cultivating the plants in an environment free of polluting loads, dry biomass production, determination of physicochemical characteristics, determination of adsorption capacity as a function of pH, contact time and concentration of the elements of interest variation in the solution. The analytical methods employed were neutron activation analysis and graphite furnace atomic absorption spectrometry. The results indicated that the dry biomass produced did not adsorb the copper. *S. auriculata* biomass presented the highest removal capacity of Mn and *E. Crassipes* showed the highest removal capacity of V in aqueous solutions under the conditions in which the procedures were performed in this work.

Key words: Macrophytes, adsorption capacity, dry biomass, metals Cu, Mn and V.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Água.....	13
1.1.1	Fontes de contaminação por Cu, Mn e V	15
1.1.1.1	Cobre (Cu)	15
1.1.1.2	Manganês (Mn).....	16
1.1.1.3	Vanádio (V)	17
1.1.2	Formas de tratamento de água	18
1.2	Adsorção.....	19
1.2.1	Tipos de adsorvente	20
1.2.2	Ativação química e física do adsorvente	20
1.2.3	Adsorção em biomassa	21
1.3	Macrófitas	23
1.3.1	Problemas causados por macrófitas	25
1.3.2	<i>Egeria densa</i> , <i>Eichhornia crassipes</i> , <i>Pistia stratiotes</i> e <i>Salvinia auriculata</i>	25
1.3.2.1	<i>Eichhornia crassipes</i> (aguapé) – Família: Pontederiaceae	25
1.3.2.2	<i>Egeria densa</i> (Elódea) – Família: Hydrocharitaceae.....	27
1.3.2.3	<i>Pistia stratiotes</i> (Alface d'água) – Família: Araceae.....	29
1.3.2.4	<i>Salvinia auriculata</i> (Orelha-de-onça) - Família Salviniaceae.....	30
2	OBJETIVOS.....	32
2.1	Objetivos gerais	32
2.2	Objetivos específicos	32
3	JUSTIFICATIVA.....	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	Obtenção da biomassa	34
4.2	Ativação química com HCl e NaOH	35

4.3	Caracterização físico-química das amostras	39
4.3.1	Determinação do teor de umidade	39
4.3.2	Determinação do teor de cinzas	40
4.3.3	Determinação da área superficial específica	41
4.4	Preparo das soluções dos íons metálicos	42
4.5	Estudo dos parâmetros de adsorção para o Cu, Mn e V.	43
4.5.1	Determinação da influência do pH.....	43
4.5.2	Determinação da influência do tempo de contato	44
4.5.3	Procedimento para análise por GF-AAS	44
4.5.4	Determinação da influência da concentração inicial.....	44
4.5.5	Resumo esquemático do procedimento de adsorção e análise	45
4.6	Análise por ativação neutrônica	47
4.6.1	Princípios do método	48
4.6.2	Procedimento para análise por INAA	51
	Fonte: Autor da dissertação.....	54
4.7	Análise por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite ...	54
4.7.1	Princípios do método	55
4.7.2	Parâmetros da técnica GF-AAS	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1	Teor de cinzas	58
5.2	Teor de umidade	59
5.3	Área superficial específica (S)	59
5.4	Estudo dos Parâmetros de Adsorção.....	60
5.4.1	Cobre.....	60
5.4.1.1	Efeito do pH	61
5.4.2	Manganês.....	62
5.4.2.1	Efeito do pH	63

5.4.2.2	Efeito do tempo de contato	67
5.4.2.3	Efeito da concentração inicial	70
5.4.3	Vanádio	72
5.4.3.1	Efeito do pH	72
5.4.3.2	Efeito do tempo de contato	77
5.4.3.3	Efeito da concentração inicial	81
5.5	Isotermas de adsorção.....	85
6	CONCLUSÕES.....	87
6.1	Recomendações	88
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentrações das soluções utilizadas	43
Tabela 2 - Radionuclídeos usados na irradiação curta (INAA e GF-AAS)	51
Tabela 3 - Teor de cinzas nas amostras de biomassa	58
Tabela 4 - Teor de umidade nas amostras de biomassa seca e moída	59
Tabela 5 - Resultados para área superficial, em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, das biomassas avaliadas.	59
Tabela 6 - Resultados obtidos nos testes de adsorção do cobre em diferentes valores de pH e 30 minutos de agitação, analisados por GF-AAS.....	60
Tabela 7 - Valores para concentrações de cobre em biomassa de macrófitas apresentados em literatura.....	61
Tabela 8 - Valores para concentrações de manganês obtidos em biomassa de macrófitas apresentados em literatura	63
Tabela 9 - Testes de adsorção do Mn em biomassas em função da variação do pH da solução	63
Tabela 10 - Testes de adsorção do Mn em biomassas em função do tempo de contato	67
Tabela 11 - Testes de adsorção do Mn em biomassas em função de concentrações variadas	70
Tabela 12 - Testes de adsorção do V em biomassas em função da variação do pH da solução.....	73
Tabela 13 - Testes de adsorção do V em biomassas em função das variações nos tempos de contato.....	78
Tabela 14 - Testes de adsorção do V em biomassas em função de variações nos valores de concentração	81
Tabela 15 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para as biomassas estudadas nas condições desse trabalho	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema mostrando partículas (soluto) adsorvidas (adsorvato) sobre a superfície do adsorvente.	19
Figura 2 - Tipos biológicos de macrófitas.....	24
Figura 3 - Macrófitas, a) <i>Eichhornia crassipes</i> ; b) <i>Egeria densa</i> ; c) <i>Pistia stratiotes</i> ; d) <i>Salvinia auriculata</i>	26
Figura 4 - <i>Eichhornia crassipes</i>	27
Figura 5 - <i>Egeria densa</i> com flor.	28
Figura 6 - <i>Pistia stratiotes</i>	29
Figura 7 - <i>Salvinia auriculata</i> . a: tanque de cultivo da macrófita, b: detalhe das plantas.	30
Figura 8 - Cultivo das macrófitas. Plantas jovens (1,3); Plantas adultas (2,4).	34
Figura 9 - Secagem das plantas em estufa ventilada.	35
Figura 10 - Plantas moídas. 1. <i>Eichhornia</i> ; 2. <i>Egeria</i> ; 3. <i>Pistia</i> ; 4. <i>Salvinia</i>	35
Figura 11 - Ativação ácida e alcalina de <i>Egeria</i> e <i>Salvinia</i> em solução de HCl 0,1 mol L ⁻¹ e NaOH 0,1 mol L ⁻¹	36
Figura 12 - Ativação ácida e alcalina de <i>Eichhornia</i> e <i>Pístia</i> em solução de HCl 0,1 mol L ⁻¹ e NaOH 0,1 mol L ⁻¹	36
Figura 13 - Instrumentos utilizados no processo de preparação das biomassas (moagem e caracterização por granulometria). Almofariz, pistilo, peneiras (Tamiz) de 100 mesh (150 µm), espátula em aço inoxidável.	37
Figura 14 - Comportamento das biomassas após ativação química (alcalina) e secagem em estufa ventilada (formação de blocos compactos).....	37
Figura 15 - Biomassa moída após ativação com solução ácida. 1. <i>Eichhornia</i> ; 2. <i>Egeria</i> ; 3. <i>Pistia</i> ; 4. <i>Salvinia</i>	38
Figura 16 - Biomassa moída após ativação com solução alcalina. 1. <i>Eichhornia</i> ; 2. <i>Egeria</i> ; 3. <i>Pístia</i> ; 4. <i>Salvinia</i>	38
Figura 17 - Amostras de biomassa moída e armazenada em sacos de polietileno.	38
Figura 18 - Fluxograma dos processos e etapas de produção e tratamento das biomassas.....	39
Figura 19 - Pesagem das amostras em balança analítica.	40

Figura 20 - Sequência de tratamento de amostras para determinação do teor de cinzas.....	41
Figura 21 - Equipamentos utilizados em laboratório para a determinação da área superficial específica.....	42
Figura 22 - Esquema dos procedimentos de experimentação para determinar a capacidade de adsorção.	46
Figura 23 - Ilustração da sequência de eventos para uma reação (n, γ).	49
Figura 24 - Secagem das amostras da solução contendo os íons Mn ou V para irradiação.	52
Figura 25 - Estação pneumática para envio de amostras ao núcleo do reator IEA-R1.	53
Figura 26 - Ilustração do procedimento para preparação das amostras para irradiação: acondicionamento das amostras em saquinhos de polietileno (etapa 1) e cápsulas de polietileno (etapa 2) para irradiação, e colocadas nos suportes para contagem por espectrometria (etapa3).	53
Figura 27 - Ilustração do sistema com detector de germânio hiperpuro e eletrônica associada do Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica, a esquerda da imagem, o detector com o sistema de resfriamento por N ₂ líquido.....	54
Figura 28 - GF AAS modelo AAnalyst 800 da Perkin Elmer do Laboratório de Absorção Atômica do LAN/IPEN-SP.....	56
Figura 29 - Curva de calibração para análise de amostras nos testes de adsorção para o elemento cobre.	56
Figura 31 - Diagrama de Pourbaix para o Cobre e água	62
Figura 32 - Diagrama de Pourbaix para o Manganês e água.	64
Figura 34 - Capacidade de adsorção (q _e , mg/kg) e eficiência de remoção (%) de íons Mn em função do tempo de contato em biomassa de <i>E. crassipes</i> , <i>P. stratiotes</i> e <i>S. auriculata</i>	68
Figura 35 - Capacidade de adsorção (q _e , mg/kg) e eficiência de remoção (%) em função da concentração para o íon manganês em biomassa de <i>P. stratiotes</i> e <i>S. auriculata</i>	71
Figura 36 - Diagrama de Pourbaix para o Vanádio em água a 25 °C	74

Figura 37 - Capacidade de adsorção (q_e , mg/kg) eficiência de remoção (%) em função do pH para o íon de vanádio em biomassa de <i>E. crassipes</i> , <i>E. densa</i> , <i>P. stratiotes</i> e <i>S. auriculata</i>	74
Figura 38 - Capacidade de adsorção (q_e , mg/kg) Eficiência de remoção (%) em função do tempo de contato para o íon de vanádio em biomassa de <i>E. crassipes</i> , <i>E. densa</i> , <i>P. stratiotes</i> e <i>S. auriculata</i>	78
Figura 39 - Capacidade de adsorção (q_e , mg/kg) e Eficiência de remoção (%) em função da concentração para o íon de vanádio em biomassa de <i>E. crassipes</i> , <i>E. densa</i> , <i>P. stratiotes</i> e <i>S. auriculata</i>	82

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS – Atomic Absorption Spectrometry
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
CERPq – Centro do Reator de Pesquisas
Cu - Cobre
DPR – Desvio Padrão relativo
DQO – Demanda Química de Oxigênio
GF AAS – Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry
HPGe – High Purity Germanium
IAEA – International Atomic Energy Agency
INAA – Instrumental Neutron Activation Analysis
IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LAN – Laboratório de Ativação Neutrônica
MMA – Ministério do Meio Ambiente
Mn - Manganês
NT – Não testado
OD – Oxigênio dissolvido.
pH – Potencial Hidrogeniônico
SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
V - Vanádio
VMP – Valor Máximo Permitido
WHO – World Health Organization

1 INTRODUÇÃO

1.1 Água

A água é essencial à vida e todos os organismos vivos, inclusive o homem, que dependem dela para sua sobrevivência. Pode ser encontrada em variadas formas e estados de agregação necessários à sua renovação, para que mantenha e desenvolva a vida. Ao longo do tempo e do desenvolvimento das civilizações humanas os usos múltiplos da água produziram muitos problemas como a sua degradação e poluição (TUNDISI, 2005).

Sua importância para a vida está no fato de que nenhum processo metabólico ocorre sem sua ação direta. Se comparada a outros compostos, ela se comporta de maneira totalmente diferente, principalmente do ponto de vista físico-químico sendo que suas propriedades específicas também lhe garantem características únicas (ESTEVES, 2011), diante disto, torna-se cada vez maior o nível de preocupação de ONGs que defendem o ambiente aquático, instituições de pesquisas e órgãos governamentais envolvidos no controle e redução dos níveis de poluição (OLIVEIRA, 1998; ZEMAN et al., 2006).

A escassez de água isenta de qualquer agente potencialmente contaminante está cada vez mais acentuada devido às ações antrópicas, à agricultura, pecuária, aquicultura, crescimento urbano e a descarga de efluentes domésticos e industriais, que podem ser apontados como os principais lançadores de agentes contaminantes (TUNDISI, 2005). Todavia, existem ainda outras fontes de inserção de elementos potencialmente tóxicos em cursos d'água e reservatórios. Dentre elas podem ser citadas, defensivos agrícolas usados de maneira incorreta e indiscriminada, captação de águas de regiões sujeitas a erosão, áreas de mineração e com grandes indústrias capazes de dispersar grandes quantidades destes elementos na atmosfera que retornam aos cursos hídricos por meio das chuvas e lixiviação (FOSTER, 1996; HOROVITZ, 1996). Problemas ambientais, governamentais, socioeconômicos relacionados à escassez de água própria para consumo nos seus mais variados usos, sejam eles industriais, agropecuários, piscicultura, lazer e recreacionais, ecoturismo, domésticos, tendem a ser aumentados e agravados pela demanda.

A disponibilidade de água de qualidade é um problema limitante em regiões em que a quantidade de mananciais com características de potabilidade é reduzida, diante destes fatores, a valoração econômica dos recursos hídricos tem aumentado consideravelmente (TUNDISI et al., 1999). O desenvolvimento de ações e técnicas que auxiliem no tratamento de recursos hídricos torna-se urgente e necessário, pois muitas são as fontes de contaminação e eutrofização, e entre estas formas está o reuso da água (OLIVEIRA e COSTA, 2002; TUNDISI, 2005).

O monitoramento de cursos e da qualidade da água visa minimizar os problemas causados pela poluição, reduzir o seu comprometimento e que sejam garantidas as características mínimas de usos. Também, são necessários sistemas de monitoramento e dados confiáveis, disponíveis aos gestores, atualizados e com custos reduzidos (TUNDISI et al., 1999). O monitoramento pode ser realizado por meio de equipamentos ou até de plantas aquáticas que, de maneira controlada pode reduzir os custos, e ajudar na tomada de decisões. Os indicadores de qualidade da água utilizados no monitoramento no Estado de São Paulo são: temperaturas, pH, resíduos totais (filtráveis e não filtráveis), oxigênio dissolvido, coliformes totais e fecais, nitrogênio, nitrito, nitrato, amoniacal, fósforo total, ortofosfato solúvel, ferro total, manganês, cloreto, surfactante, demanda química de oxigênio (DQO), bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo total, níquel, mercúrio, zinco e fenol (CETESB, 1988; TUNDISI, 1999; WHO, 2000).

Os valores de Fe e Mn podem aumentar principalmente no fundo de reservatórios, interferindo na qualidade da água. Quando os teores de oxigênio dissolvido se encontram na faixa de valores necessários para que suas concentrações permaneçam em níveis aceitáveis, valores de até 200mg/L de Fe e 100mg/L de Mn podem, por vezes, ser atingidos e ainda serem considerados normais. Quando esses valores são ultrapassados se apresentam dificuldades no processo de tratamento (STRASKRABA, 2000).

1.1.1 Fontes de contaminação por Cu, Mn e V

O lançamento de esgotos sem tratamento adequado e necessário pode inserir em corpos de águas, elementos (nutrientes) que, em algumas situações, são potencialmente tóxicos e, em outras, essenciais ao desenvolvimento de organismos aquáticos. Muitos destes elementos receberam por tempos consideráveis a denominação de metais pesados. Esses metais ocorrem na natureza sem promover alterações nas comunidades aquáticas ou nos corpos de águas. Todavia, quando presentes em elevadas concentrações, são tóxicos ao meio aquático e à vida humana (OLIVEIRA, 2003).

1.1.1.1 Cobre (Cu)

Elemento metálico que ocorre naturalmente, compõem vários minerais, pode ser encontrado como um metal livre ou associado a outros metais. Tem peso atômico de 63,546 g/mol, densidade de 8,920 g/cm³ e raio atômico 145 pm. O cobre metálico é usado puro ou em ligas para compor materiais como latão e bronze (GRAY, 2011).

O sulfato de cobre é usado como suplemento alimentar mineral, algicida e largamente utilizado na agricultura como fungicida (ATSDR, 2004). Material particulado contendo cobre também é liberado na atmosfera por erupções vulcânicas, poeira de materiais ferrosos com cobre na composição como ocorre em fundições e processamento de minério de cobre. Cursos d'água, podem sofrer contaminação por este elemento através de processos naturais como desgaste de rochas, distúrbios do solo e atividades como estações de tratamento de efluentes domésticos e industriais. As concentrações de Cu em águas destinadas ao abastecimento nos EUA sofrem alterações em função das variações de pH e dureza da água de alguns µg/L a 10 mg/L. Nos solos de regiões dos EUA, as concentrações médias variam de 5 a 70 mg/kg (ATSDR, 2004). Dados da Agência Internacional de Pesquisa em Câncer informam ser o cobre um agente classe 3, ou seja, não é classificável quanto sua carcinogenicidade para humanos (IARC, 2010). No Brasil, valores de referência para este metal em água são encontrados na resolução CONAMA 357/2005, (alterada pelas resoluções nº 370, de 2006, nº 397, de 2008, complementada pela Resolução nº 393, de 2009, nº 410, de 2009, e nº 430, de 2011), que regulamenta

a concentração máxima permitida pela legislação de 0,009 mg/L para lançamento de efluentes em águas doce da Classe I.

O Cu é essencial para todos os organismos, é cofator em enzimas redox e no transporte de O₂, possui propriedades antimicrobianas (GRAY, 2011).

O aporte de cobre em recursos hídricos pode ter origem antrópica e ocorre por meio do uso de algicidas e fungicidas, que possuem o elemento em sua formulação. Estudo feito no lago Fairmount, Minnesota, EUA, mostrou que, ao longo de 58 anos, o uso de sulfato de cobre, trouxe desequilíbrios para a população de fitoplâncton e zooplâncton. Além de muitos efeitos colaterais negativos à sua aplicação, o estudo mostrou ainda que o emprego de produtos químicos potencialmente tóxicos, mesmo em baixas concentrações deve ser evitado na captação de água para tratamento, devido ao acúmulo do metal no sedimento, o que pode ocasionar a morte de organismos de fundo. A frequência de aplicações e as dosagens interferem nos custos para o tratamento final da água (HANSON e STEFAN, 1984).

As fontes industriais de contaminação de cobre (Cu) são as indústrias metalúrgicas, químicas, de produção de plásticos, petróleo, de madeira, farmacêutica, mecânica, têxtil, hospitalares, componentes e cabos elétricos, adesivos, eletrônicos, tintas e vernizes e tubulações para água aquecida. A exposição em níveis elevados pode causar náuseas e dores musculares (VON SPERLING, 2005; MARMIROLI e MAESTRI, 2008).

1.1.1.2 Manganês (Mn)

Elemento químico largamente utilizado na sociedade moderna, está presente na produção de ligas metálicas com cobre, alumínio, níquel, ferro entre outras, na fabricação de partes mecânicas e equipamentos pesados da indústria metal mecânica, ligas de alta resistência como os aços, pilhas e até medicamentos como o KMnO₄. Tem peso atômico 54,938049 g/mol, densidade 7,470 g/cm³ e raio atômico 161pm (SCHAEFER, 2006).

O Mn é um elemento essencial para todos os organismos, funciona como cofator em muitas enzimas, está diretamente envolvido na reação de quebra da água na fotossíntese. A concentração máxima permitida, de acordo

com a resolução Conama, para águas da Classe I, é da ordem de 0,1 mg/L (CONAMA 357/2005, alterada pela 430/2011). O comportamento do Mn nas águas é muito semelhante ao do ferro, desenvolvendo coloração negra na água (CARIS et al., 2008).

Fontes de manganês (Mn) em cursos d'água podem ter as mais variadas formas de contaminação, desde plantas mineradoras até queima de combustíveis, passando por plantas industriais e metalúrgicas. Os estados oxidativos mais importantes para o meio ambiente e a biologia são Mn^{2+} , Mn^{4+} e Mn^{7+} . O manganês ocorre naturalmente em muitas águas superficiais e fontes de água subterrânea, particularmente em condições anaeróbicas ou de baixa oxidação. Efluentes contendo Mn podem, inicialmente, ser lançados na atmosfera com potencial para migração para corpos hídricos (RYBICA, 1989; WHO, 2003).

1.1.1.3 Vanádio (V)

O vanádio ocorre no solo em concentrações de cerca de 150 mg/kg, tem peso atômico 50,9415 g/mol, densidade de 6,110 g/cm³ e raio atômico de 171 pm. É um metal cuja coloração vai do branco ao cinza geralmente encontrado como cristal vanadita $Pb_5(VO_4)_3Cl$ e não possui odor específico. Sua ocorrência natural pode ser encontrada em óleos combustíveis e carvão mineral. Suas combinações naturais geralmente ocorrem com elementos como oxigênio, sódio, enxofre ou cloro. É empregado na indústria, geralmente para fabricação de aço e ligas para fabricação de ferramentas. Quantidades menores são usadas para fabricação de produtos químicos, plásticos e cerâmicos. Na forma elementar de metal, o vanádio é liberado para o meio ambiente quando rochas contendo este elemento são fragmentadas pelo intemperismo e dispersadas pelo vento e chuva, estabelecendo assim uma rota para o solo, às águas superficiais e subterrâneas (ASTDR, 1992).

A queima de combustíveis fósseis forma a principal rota de entrada de vanádio no ecossistema. As cinzas e os materiais particulados da queima de combustíveis ou outros resíduos de processamento de minérios contendo vanádio podem ser dispersas no ambiente pelo vento e chuvas (ATSDR, 1992). Segundo a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer o pentóxido de vanádio é um agente classificado como 2B, ou seja, possivelmente carcinogênico para humanos

(IARC, 2010). No Brasil, os valores de referência para este metal encontrados na resolução CONAMA 357/2005, alterada pela 430/2011, que para águas da classe I são da ordem de 1,0 mg/L.

Como função biológica é requerido pelas algas verdes, provavelmente envolvido na fixação de N_2 , é constituinte da porfirina e da proteína heme (ASTDR, 1992).

Outras fontes de contaminação por vanádio são as indústrias metalúrgicas, químicas, produção de pesticidas, tintas, pigmentos, vernizes, lâmpadas de mercúrio, inibidores de corrosão e material fotográfico. O consumo deste elemento em concentrações elevadas pode causar problemas gastrointestinais e lesões renais (VON SPERLING, 2005; MARMIROLI e MAESTRI, 2008).

1.1.2 Formas de tratamento de água

As fontes de contaminação dos corpos hídricos podem ser naturais ou artificiais. As fontes naturais ocorrem de maneira lenta e, também, são conhecidas como envelhecimento do ambiente, já as fontes antrópicas podem causar muitos prejuízos ambientais e financeiros e em curto espaço de tempo (ESTEVES, 2011). Inúmeros efeitos podem ocorrer, como o desenvolvimento intenso e desordenado do fitoplâncton, a degradação da qualidade da água que sofre alterações em suas características como a cor, turbidez, odores provocados pela redução do oxigênio dissolvido, ocasionado pela decomposição orgânica podendo levar a anoxia, produção de substâncias tóxicas como o gás sulfídrico e metano (POMPÊO, 2008).

Muitas são as formas de tratamento de água, dependendo de quais sejam suas fontes de captação e para quais finalidades se destina. As principais formas de tratamento são: pré alcalinização, coagulação, floculação, decantação, filtração, pós-alcalinização, desinfecção e fluoretação (SABESP, 2019). Outras formas de tratamento de águas para consumo foram propostas por KAWAMURA (1985) como o método de filtração dupla, que apresenta inovações em relação aos procedimentos tradicionais. Íons metálicos podem ser removidos de soluções aquosas por processos como troca iônica, extração com solvente, flotação, coagulação, eletrodeposição, precipitação química, separação por membranas e

adsorção (DEMIRBAS, 2008), separação magnética e ultracentrifugação (TUNDISI, 1999).

Quanto ao tratamento de efluentes, a complexidade e a necessidade variam de acordo com o corpo receptor. Os efluentes líquidos devem atender requisitos mínimos antes de serem despejados em corpos d'água receptores de acordo com a resolução CONAMA nº 357/2005 (nº 430, 2011) de forma a atender as concentrações permitidas para água doce de classe 1 (MMA, 2017). Dentre os requisitos de lançamento é estabelecido um valor máximo permitido (VMP) para cada elemento, que não deve ser ultrapassado.

1.2 Adsorção

A adsorção é um processo em que uma substância fica acumulada no limiar de duas fases que podem ser líquido-sólido, líquido-líquido ou ainda gás-líquido. É chamada de adsorvente a fase na qual fica acumulado o adsorvato. A adsorção ocorre na superfície entre as fases, promovendo um aumento localizado da concentração da substância (adsorvato), devido ao comportamento dos átomos posicionados na superfície (do adsorvente), sujeitos, portanto, a interações de atração com esta superfície (Figura 1). Existem dois tipos de adsorção: a física, também chamada de fisissorção, que ocorre geralmente pela ação de forças intermoleculares com intensidade baixa; e a química, também chamada de quimissorção, que ocorre com a formação de pontes químicas entre a superfície do adsorvente e as moléculas do adsorvato. Segundo NOLL et al. (1992) é relativamente difícil fazer a caracterização de uma ou outra forma, devido ao fenômeno poder apresentar simultaneamente características de adsorção física e química.

Figura 1 - Esquema mostrando partículas (soluto) adsorvidas (adsorvato) sobre a superfície do adsorvente.

Fonte: (HYPOLITO et al., 2011)

A adsorção ocorre através de um processo passivo devido a interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. Pode ocorrer de maneira relativamente rápida, podendo ser revertida, o que indica que pode ser adequadamente utilizada para remoção de íons metálicos em solução (VOLESKY, 2004). No caso de biossorventes, como é o caso das macrófitas que acumulam em seus tecidos, a retenção dos íons metálicos em sua superfície pode ocorrer por diversos tipos de processos, podendo-se citar a complexação, adsorção-complexação nos poros, troca iônica, microprecipitação, condensação de hidróxidos na superfície (KURNIAWAN, 2006; DEMIRBAS, 2008) a depender dos grupos químicos funcionais existentes no material (BROOKS, 1998).

1.2.1 Tipos de adsorvente

Entre os adsorventes comerciais, o mais conhecido é o carvão ativado devido ao seu largo uso para o tratamento de água para abastecimento (PERRICH, 2018). Suas propriedades e sua área superficial lhe garantem condições ideais para a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos de natureza sintética ou natural, responsáveis por alterações na cor, no sabor e no odor da água (SNOEYINK, SUMMERS, 1999). Muitos outros tipos de adsorvente têm sido estudados, como as biomassas (SOUZA et al., 2016, PEREIRA, 2017), nanotubos de carbono (XU et al., 2008), bactérias, algas, leveduras, fungos e vermicompostos (MUDHOO et al., 2012), escamas de peixe (MOURA et al., 2012), quitosana (PENG et al., 2012), entre outros.

1.2.2 Ativação química e física do adsorvente

Para os estudos de adsorção, é comum o uso de um procedimento conhecido como ativação química ou física do adsorvente, que tem a finalidade de aumentar a sua quantidade de sítios de adsorção, proporcionando um aumento de sua porosidade e superfície de contato (HUSSEIN et al., 2004).

O tratamento de ativação química geralmente utiliza soluções ácidas com HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ ou alcalinas, com NaOH, com concentrações definidas, visando tornar favorável o processo de adsorção (BERTELLA et al., 2010).

A ativação física consiste no tratamento térmico do material utilizado como adsorvente, geralmente realizado a altas temperaturas e por longos períodos de aquecimento (SAI e KRISHNAIAH, 2005; BERTELLA et al., 2010; FOO e HAMED, 2011).

1.2.3 Adsorção em biomassa

Muitos estudos para remoção de íons metálicos com adsorção em biomassa de subprodutos vegetais estão sendo realizados, como por exemplo, a utilização de casca de amendoim (RANDALL et al., 1978), mesocarpo de maracujá (COSTA et al., 2015), pó de casca de coco verde (PINO.,2005), casca de pequi (NASCIMENTO et al., 2014), casca de laranja (FENG et al., 2009), serragem de madeira (RODRIGUES et al., 2006), biomassa de fungos (MATHEICKAL, YU, 1998; BURATTO et al., 2012), bactérias (CHANG et al., 1997; ÖZTÜRK e AYAR, 2004), algas (YU et al., 1999; KAEWSARN, 2002), pó de casca de arroz (MIMURA et al., 2010) biomassa de macrófitas (SCHNEIDER et al., 1995, MÓDENES et al., 2009 a; MÓDENES et al., 2009b), entre outros.

A seletividade e a eficiência de biomassas, obtidas a partir de diferentes matérias primas, em concentrar e imobilizar íons metálicos, mesmo em altas concentrações, depende de fatores como o tipo de biomassa, a natureza do efluente, tipo de preparação e tratamento da biomassa, ambiente físico-químico do processo e presença de outros íons na solução (GARCIA-SANCHEZ e ALVAREZ-AYUSO, 2002).

A capacidade de adsorção (q_e) (g do metal por Kg do adsorvente) e a eficiência de remoção ($E_{ad}\%$) do adsorvente podem ser calculadas a partir das seguintes equações 1 e 2, respectivamente.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad \text{Eq(1)}$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\% \quad \text{Eq(2)}$$

Sendo

C_0 é a concentração inicial do íon metálico (mg L^{-1});

C_e é a concentração no equilíbrio do íon metálico (mg L^{-1});

V é o volume da solução aquosa (L);

m é a massa do adsorvente usado (g).

O estudo da capacidade adsorvente de um material é feito através das isotermas de adsorção. Os modelos mais utilizados para descrever os processos de adsorção em estudos de remoção de metais em solução são os de Langmuir e de Freundlich. O primeiro propõe que existe uma cobertura de monocamada na superfície do adsorvente e considera que todos os íons são adsorvidas em sítios definidos nesta superfície; que cada sítio pode ser ocupado por um único íon; que a energia de adsorção é igual em todos os sítios e que quando as moléculas adsorvidas ocupam sítios vizinhos, estas não interagem entre si. A forma linearizada da isoterma de Langmuir é descrita pela equação 3.

$$C_{eq}/Q_{eq} = 1/(Q \times K_L) + C_{eq}/Q \quad \text{Eq (3)}$$

sendo:

C_{eq} : a concentração de equilíbrio do íon metálico em solução, em mg L^{-1} ;

Q_{eq} : a quantidade de íon metálico adsorvido por unidade de massa do adsorvente, em mg g^{-1} ;

K_L : a constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção em g mg^{-1} ;

Q : a capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1} .

Segundo o modelo de Langmuir a adsorção aumenta linearmente com a concentração do soluto até atingir um valor constante.

O segundo modelo mais utilizado é o de Freundlich, segundo o qual os íons metálicos são infinitamente acumulados na superfície do adsorvente e é descrito pela equação 4 linearizada:

$$\log Q_{eq} = \log K_f + 1/n \cdot \log C_{eq} \quad \text{Equação 4}$$

sendo:

K_f : a capacidade de adsorção dada em $L \cdot g^{-1}$;

$1/n$: a intensidade de adsorção (adimensional).

Segundo este modelo, se $1/n < 1$ a adsorção é energeticamente favorecida e se $1/n = 1$ a isoterma é idêntica à isoterma linear.

Devido ao crescente interesse na capacidade de adsorção das plantas aquáticas para a remediação de efluentes contaminados, bem como a necessidade de uma aplicação para estas plantas, atualmente consideradas como pragas em muitos reservatórios, são importantes os estudos que visam determinar a viabilidade de sua utilização como adsorventes por meio da determinação de suas isotermas de adsorção. O uso de biomassa de plantas aquáticas como adsorvente pode contribuir para a melhoria da qualidade dos corpos hídricos, tanto pela sua remoção do meio aquático quanto pela sua utilização como agentes adsorventes.

1.3 Macrófitas

Macrófitas são plantas que possuem seus corpos parcial ou totalmente emersos, submersos ou ambos, podendo ser flutuantes ou enraizadas (POMPÊO e MOSCHINI, 2003; LIMONS, 2008).

O grau de adaptação ao meio aquático e o biótipo destes vegetais permitem uma classificação que, segundo ESTEVES (2011), seguem uma ordem de ocupação e características de cada tipo de macrófita (Figura 2)

Figura 2 - Tipos biológicos de macrófitas.

Fonte: (Esteves, 2011).

- a) Emersas: definidas como plantas enraizadas no sedimento e com as folhas fora da água. Ex.: *Typha spp.*, *Pontederia spp.* e *Eleocharis spp.*;
- b) Com folhas flutuantes: plantas com raízes fixas no sedimento e com folhas flutuando na superfície da água, conectadas aos rizomas e raízes por meio de pecíolos longos e flexíveis. Ex.: *Nymphaea sp*, *Victória sp.* e *Nymphoydes sp.*;
- c) Submersas enraizadas.: plantas enraizadas no sedimento que crescem totalmente sob a superfície exceto sua parte reprodutiva, que situa-se acima da lâmina d'água. Ex.: *Egeria sp.*;
- d) Submersas livres: plantas com rizoides pouco desenvolvidos e que permanecem na superfície da água, geralmente presas aos pecíolos e talos de outras macrófitas, ou outras estruturas submersas. Em sua maioria emitem flores emersas. Ex: *Utricularia sp.* e *Ceratophyllum sp.*;
- e) Flutuantes livres: plantas que flutuam livremente e cujas raízes permanecem na superfície, porém, sem se fixarem a nenhum substrato, ocorrem em locais protegidos do vento ou de pouca correnteza. Ex: *Eichhornia sp.*, *Pistia sp.* e *salvinia sp.*

As macrófitas podem ser encontradas em praticamente todas as regiões do planeta (CHAMBERS et al., 2008). As mais comuns no território brasileiro são as dos gêneros *Eichhornia*, *Pistia*, e *Egeria*.

1.3.1 Problemas causados por macrófitas

Os resultados da inserção de nutrientes N e P no meio aquático (eutrofização) podem fazer com que macrófitas se propaguem de maneira desordenada e sem controle, o que pode gerar mais problemas para a qualidade da água (ESTEVES, 2011; POMPÊO, 2017). Quando ocorre esta situação, o processo recebe o nome de bioindicação, devido ao rápido crescimento da população de macrófitas e de sua capacidade de ganho de massa em pouco tempo. Quanto mais eutrofizada a água, maior pode ser seu desenvolvimento.

As macrófitas flutuantes, em especial, são capazes de produzir grande quantidade de biomassa, que pode ser utilizada devido à facilidade de sua retirada de lagoas e pelas amplas possibilidades de aproveitamento (ESTEVES, 1998; POMPÊO, 2008).

Diante desta possibilidade, nesse trabalho, a biomassa obtida a partir da *Eichhornia crassipes*, *Egeria densa*, *Pistia stratiotes* e *Salvinia auriculata* (Figura 3), comumente encontradas em todo o território brasileiro e em cursos d'água no Canadá, países da Europa e África (HENDERSON, 2001) foram testadas sem tratamento químico para ativação, ativadas com solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹ e ativadas com solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ para remoção do cobre, manganês e vanádio de soluções aquosas.

1.3.2 *Egeria densa*, *Eichhornia crassipes*, *Pistia stratiotes* e *Salvinia auriculata*

1.3.2.1 *Eichhornia crassipes* (aguapé) – Família: Pontederiaceae

Eichhornia crassipes, também conhecida regionalmente como Aguapé, Aguapé-de-flor-roxa, jacinto d'água, é uma erva, ereta, 10-25 (100) cm, flutuante livre ou enraizada em águas rasas, carnosa e succulenta, com tecido aerenquimatoso, possui raízes abundantes e azuladas quando novas, estoloníferas e submersas. Inflorescência em espiga, multiflora, escapo de 15 cm, guarnecido por brácteas. Libera flores vistosas, zigomorfas com 6 pétalas

esverdeadas no tubo e lilases a azuladas nos lobos, pétala superior com nervuras violáceas e mancha amarela no centro, margem inteira, 6 estames de anteras, violáceas, os filetes podem ser curtos, médios ou longos em cada indivíduo. Pode ser identificada pelas flores vistosas, cápsula com muitas sementes (HENDERSON, 2001; POMPÊO, 2017).

Figura 3 - Macrófitas, a) *Eichhornia crassipes*; b) *Egeria densa*; c) *Pistia stratiotes*; d) *Salvinia auriculata*.

Fonte: autor da dissertação

Nativa do Brasil, mas introduzida em muitas áreas tropicais e temperadas do mundo, como na Argentina, Perú, Venezuela e, também na África. No Brasil ocorre nas regiões norte, sul, sudeste e centro-oeste (POMPÊO, 2017).

Quando introduzida em ambientes de água não eutrofizada tem crescimento limitado (POMPÊO, 2008b), ocasionando um aumento no tamanho das raízes em busca de nutrientes (Figura 4).

Considerada bioindicadora de ambientes eutrofizados, serve de alimento e abrigo para algumas espécies (RODRIGUES, 2011). Considerada

planta invasora em muitas regiões, foi declarada como planta invasiva pelo ministério da agricultura da África do Sul (HENDERSON, 2001). O controle de infestações por esta e outras plantas aquáticas é efetuado com compostos a base de cobre (CuSO_4) (POMPÊO, 2017).

Tem bastante aplicação como planta decorativa em aquários e tanques para criação de carpas. O uso da biomassa seca desta macrófita para biorremediação de efluentes químicos foi sugerido por SCHEIDER E RÚBIO em 1999. MONDARDO et al. (2006) avaliaram que a *E. crassipes* é eficiente na remoção cobre e zinco encontrado em biofertilizante de origem suína, sendo as maiores concentrações encontradas no sistema radicular do que na parte aérea.

Figura 4 - *Eichhornia crassipes*

Fonte: Autor da dissertação.

1.3.2.2 *Egeria densa* (Elódea) – Família: Hydrocharitaceae

Classificada como macrófita submersa enraizada, a *Egeria densa* possui caule relativamente delgado de até 3 metros de comprimento, suas folhas podem alcançar de 5 a 30 mm de extensão, possuem serrilhas nas extremidades, eventualmente despontam flores de até 5 mm de cor amarelo claro (Figura 5). É nativa da América do Sul. No Brasil ocorre no nordeste, sudeste e sul. Facilmente reconhecida por ser submersa fixa com folhas tenras, verticiladas e de margem serrilhada.

Planta com grande desenvolvimento vegetativo em áreas eutrofizadas, sendo boa indicadora de ambientes poluídos (POMPÊO, 2017). Espalhou-se pelo mundo devido a sua utilização decorativa em aquários, da aquacultura e prevenção de malária através da aeração de tanques (COOK e URMI-KÖNIG, 1984). Estudos já realizados com esta planta demonstraram a sua tolerância a ambientes com elevada turbidez e alcalinos, exigindo pouca radiação subaquática (BINI et al., 1999). Esta espécie possui elevada produtividade primária e crescimento acelerado (HENDERSON, 2001; CHAGAS, 2005), apresentando, em ambientes favoráveis, a formação de bancos de macrófitas monoespecíficos, podendo comprometer a diversidade do local (HARAMOTO & IKUSIMA, 1988). Apresenta elevada capacidade fotossintética, alta capacidade de dispersão de fragmentos vegetativos e alta sobrevivência (KAHARA & VERMAAT, 2003).

Possui a capacidade de infestar o ambiente e impedir o desenvolvimento de outra macrófitas (COOK & URMI-KÖNIG, 1984). O aumento da eutrofização da água propicia grande desenvolvimento vegetativo dessa planta (LORENZI, 1991). Foi descrita em detalhes por POMPÊO (2017). Não foi encontrado registro de frutos a partir desta planta, tem sua propagação realizada por meio da fragmentação da planta mãe, se desenvolve em águas com pH de 5,0 a 9,0 e temperatura de 10 a 28°C.

Figura 5 - *Egeria densa* com flor.

Fonte: Autor da dissertação.

1.3.2.3 *Pistia stratiotes* (Alface d'água) – Família: Araceae

Macrófita classificada como flutuante livre, a planta adulta pode chegar de 10-15 cm de diâmetro, se multiplica pela liberação de estolões, possui folhas simples, em roseta, séssil a subséssil, lâmina, 9 x 6 cm, esponjosa, hispida, com nervuras evidentes. Inflorescência com espata branca e pilosa externamente, duas flores unissexuadas, a masculina no ápice e feminina na base. Distribuição cosmopolita tropical e subtropical. Considerada originária do Brasil, ocorre em quase todo o território. Facilmente identificada pela semelhança com plantas de alface (Figura 6), mas com folhas carnosas e esponjosas (POMPÊO, 2017). Também pode ser encontrada em lagos temporários como o parque nacional de Luangwa na Zambia, onde serve de abrigo para muitas espécies de seres aquáticos.

A *Pistia stratiotes* é considerada bioindicadora de poluição em ambientes eutrofizados, onde se desenvolve rapidamente e de maneira agressiva. Consta na literatura que serve de alimento para peixes, insetos e aves e é usada para decoração de ambientes como tanques de criação de peixes ornamentais, suas folhas têm uso medicinal (POMPÊO, 2008b; RODRIGUES, 2011; POMPÊO, 2017). Seu controle é feito por meio de algicida ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), esta espécie é considerada invasora e em algumas regiões é perene (HENDERSON, 2001).

Figura 6 - *Pistia stratiotes*.

Fonte: autor da dissertação.

1.3.2.4 *Salvinia auriculata* (Orelha-de-onça) - Família Salviniaceae

A *Salvinia auriculata* é uma macrófita classificada como livre e flutuante, muito comum em água doce, sendo, sob condições favoráveis com abundância de nutrientes, rapidamente disseminada por propagação vegetativa; ela coloniza extensas superfícies de água em um tempo reduzido e apresenta ampla distribuição geográfica. Suas folhas possuem pelos (tricomatos) que repelem a água quando submersas forçosamente, impedindo a água de se acumular ou molhar as folhas; suas raízes alcançam até 3 cm de comprimento, funcionando como um filtro para nutrientes, serve de abrigo para organismos aquáticos e para oxigenação da água, ajudando na regeneração (POMPÊO, 2008b). Possui tricomatos da lâmina sobre as papilas na face adaxial unidos no ápice, frondes flutuantes variando de oblongas a suborbiculares, com a base cordada (Figura 7) (PRADO J, 2006).

Figura 7 - *Salvinia auriculata*. a: tanque de cultivo da macrófita, b: detalhe das plantas.

Fonte: autor da dissertação.

Pode ser considerada planta daninha, por crescer e se proliferar de forma indesejada em diversos ecossistemas aquáticos (HENRY-SILVA et al., 2006). Devido ao rápido e vigoroso crescimento e a sensibilidade dessas plantas a diferentes agentes potencialmente tóxicos são usadas como bioindicadores de poluição em ecossistemas aquáticos (SUNE et al., 2007).

Devido a suas características, há grande interesse pela utilização não somente para detectar possíveis contaminações, como também viabilizar e

identificar meios que possibilitem a recuperação dos recursos hídricos (OLIVEIRA et al., 2001). Assim, várias descobertas reforçam a ideia de se testar um grande número de macrófitas pertencentes a grupos diferentes, a fim de obter conhecimento mais significativo da bioacumulação de metais e seus íons por biomassa (ESTEVES, 1998). Além destas aplicações, consta na literatura que pode ser utilizada como forragem para animais (POMPÊO, 2008b).

Sua proliferação ocorre por fragmentos, possui status de invasiva em muitas regiões como rios, lagos, reservatórios, é muito usada em decoração de aquários e tanques para criação de peixes ornamentais, na literatura consta como originária da América do Sul (HENDERSON, 2001).

Pode ser encontrada, assim como outras espécies de *Salvinia*, em países além do Brasil, no Paraguai e Uruguai (RODRIGUES, 2011). Se a temperatura da água atingir 32°C as plantas começam a morrer (Autor da dissertação, 2019).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Este trabalho tem como objetivo a determinação da capacidade de adsorção da biomassa seca de quatro espécies de macrófitas comumente encontradas nos reservatórios do Estado de São Paulo: *E. densa*, *E. crassipes*, *P. stratiotes* e *S. auriculata* para adsorção de cobre, vanádio e manganês.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Determinar a capacidade de adsorção da biomassa seca das macrófitas *E. crassipes*, *E. densa*, *P. stratiotes* e *S. auriculata* em soluções contendo os metais cobre, manganês e vanádio, elementos encontrados regularmente como poluentes tanto na água quanto em sedimentos das represas e cuja concentração está regulamentada na resolução 357 do CONAMA, atualizada pela resolução 430 CONAMA.
- ✓ Caracterizar as macrófitas quanto a sua área superficial específica, teores de umidade e cinzas.
- ✓ Determinar a capacidade de bioadsorção da biomassa seca das macrófitas *E. crassipes*, *E. densa*, *P. stratiotes* e *S. auriculata* em soluções contendo os metais cobre, manganês e vanádio, em testes de adsorção em função do pH, tempo de contato, concentração e isothermas de bioadsorção pelos modelos de Langmuir e de Freundlich.

3 JUSTIFICATIVA

Os elementos selecionados encontram-se entre aqueles regularmente encontrados como poluentes tanto na água quanto no sedimento das represas e cuja concentração está regulamentada pela resolução CONAMA 357/2005 alterada pela Resolução CONAMA 430/2011, para água doce da classe I.

As macrófitas selecionadas estão entre as mais abundantes em quantidade de regiões que apresentam clima tropical e subtropical, em muitas regiões pelo globo são consideradas invasoras e daninhas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção da biomassa

As biomassas das macrófitas foram obtidas por meio de cultivo em aquários e recipientes plásticos, em ambiente controlado com água de abastecimento a partir de mudas adquiridas no comércio especializado (Figura 8). Após um período de crescimento e multiplicação, entre um e oito meses, as plantas foram retiradas dos aquários, lavadas com água deionizada, secas em estufa ventilada em temperatura entre 50 e 65 °C, (Figura 9). Foram trituradas com auxílio de um liquidificador com copo de processador de alimentos, e o restante das fibras não transformadas em pó foi triturado com almofariz e pistilo até atingir uma granulometria de 100 mesh (150 µm), (Figura 10). As amostras foram acondicionadas e armazenadas em sacos de polietileno.

Figura 8 - Cultivo das macrófitas. Plantas jovens (1,3); Plantas adultas (2,4).

Fonte: autor da dissertação

Figura 9 - Secagem das plantas em estufa ventilada.

Fonte: autor da dissertação

Figura 10 - Plantas moídas. 1. *Eichhornia*; 2. *Egeria*; 3. *Pistia*; 4. *Salvinia*.

Fonte: autor da dissertação

4.2 Ativação química com HCl e NaOH

Foram testadas as capacidades adsorptivas da biomassa seca, sem tratamento químico, da biomassa seca tratada com solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e da biomassa seca tratada com solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Este tratamento, conhecido como ativação química do adsorvente, visa alterar o número de sítios de adsorção aumentando sua área superficial específica (FOO e HAMEED, 2011). Em ambos os casos, a biomassa seca foi tratada com as soluções propostas, na proporção de 1:30 (m/V), e deixada em repouso por um período de 24 horas a temperatura ambiente. Nas Figuras 11 e 12 são mostradas as amostras após o tratamento com as soluções ácida e básica. Em seguida, a biomassa seca foi separada do sobrenadante utilizando-se uma centrífuga, por 20

minutos em uma rotação de 3500 rpm. Após a separação, a amostra foi levada a estufa para uma nova secagem, com temperatura entre 60° e 70° C por 48 horas até peso constante. Após este processo, cada amostra moída foi passada em peneira de 150 μm (Figura 13), armazenadas em sacos de polietileno para os testes de adsorção e cinética de adsorção a serem realizados. Na Figura 13 também são mostrados alguns dos materiais utilizados no pré-tratamento e preparação das amostras das biomassas para moagem e peneiramento: almofariz, pistilo, peneiras de 100 mesh e espátula em aço inoxidável.

Figura 11 - Ativação ácida e alcalina de *Egeria* e *Salvinia* em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Fonte: autor da dissertação

Figura 12 - Ativação ácida e alcalina de *Eichhornia* e *Pistia* em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹

Fonte: Autor da dissertação

Figura 13 - Instrumentos utilizados no processo de preparação das biomassas (moagem e caracterização por granulometria). Almofariz, pistilo, peneiras (Tamiz) de 100 mesh (150 μm), espátula em aço inoxidável.

Fonte: Autor da dissertação

A ativação com solução ácida de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou condições de manipulação mais favoráveis ao processo de moagem, formando um resíduo não compacto, enquanto que as amostras tratadas com ativação química alcalina com solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ resultaram num resíduo compacto, conforme mostrado na Figura 14.

Figura 14 - Comportamento das biomassas após ativação química (alcalina) e secagem em estufa ventilada (formação de blocos compactos).

Fonte: Autor da dissertação.

Nas Figuras 15 e 16 são apresentadas as amostras de biomassa obtidas após a moagem, enquanto na Figura 17, são mostradas as amostras de biomassa moída armazenadas em sacos de polietileno. A Figura 18 resume esquematicamente o procedimento realizado nesta etapa.

Figura 15 - Biomassa moída após ativação com solução ácida. 1. *Eichhornia*; 2. *Egeria*; 3. *Pistia*; 4. *Salvinia*.

Fonte: Autor da dissertação

Figura 16 - Biomassa moída após ativação com solução alcalina. 1. *Eichhornia*; 2. *Egeria*; 3. *Pistia*; 4. *Salvinia*.

Fonte: Autor da dissertação

Figura 17 - Amostras de biomassa moída e armazenada em sacos de polietileno.

Fonte: Autor da dissertação.

Figura 18 - Fluxograma dos processos e etapas de produção e tratamento das biomassas

4.3 Caracterização físico-química das amostras

Para a caracterização físico-química foram determinados o teor umidade na planta, na biomassa, de cinzas e área superficial específica por titulação com hidróxido de sódio nas amostras sem tratamento, com tratamento químico por ativação ácida com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e com tratamento químico por ativação básica com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

4.3.1 Determinação do teor de umidade

Para determinação do teor de umidade, foram seguidos os procedimentos descritos a seguir. Os cadinhos de porcelana foram lavados e secos em estufa por uma hora, em seguida foram pesados e, adicionou-se a cada um 0,5000g ± 0,004g de biomassa de cada macrófita. Os cadinhos contendo a biomassa foram deixados em estufa a 110° C por 72 horas. Após este período, foram retirados da estufa, colocados em dessecador para equilíbrio térmico e

pesados novamente, para determinação do teor de umidade que foi calculado pela diferença de massa antes e após a secagem na estufa.

Figura 19 - Pesagem das amostras em balança analítica.

Fonte: autor da dissertação.

4.3.2 Determinação do teor de cinzas

Para a determinação do teor de cinzas, as amostras de biomassa, após a determinação do teor de umidade, foram transferidas para cadinhos de porcelana previamente secos a 110°C , por uma hora e pesados. Em seguida, foram levados à mufla com temperatura de 450°C por 4 horas, retirados, colocados em dessecador para equilíbrio térmico e pesados novamente (Figura 20). O teor de cinzas foi determinado pela diferença de massa após secagem na estufa e calcinação em mufla. A literatura apresenta resultados para estes testes com temperatura de 550°C por quatro horas (HENRY SILVA e CAMARGO, 2006) devido a possibilidade de a calcinação não se completar em toda a matéria orgânica.

Figura 20 - Sequência de tratamento de amostras para determinação do teor de cinzas.

Fonte: Autor da dissertação

4.3.3 Determinação da área superficial específica

A análise da área superficial específica foi feita de acordo com o método proposto por SEARS (1956). Alíquotas de 1,5 g de amostra seca e moída foram adicionados a 50 mL de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, em seguida foram adicionados 30 gramas de NaCl e água ultrapura até completar o volume de 150mL. Foram realizados testes com a biomassa sem tratamento para ativação química, ativadas com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e ativadas com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. O pH foi ajustado para 4 com uma solução de 2 mol L⁻¹ de NaOH. Essa solução foi titulada, com o auxílio de uma bureta de 50 mL, com solução padronizada de NaOH de 0,1 mol L⁻¹ até o pH ir de 4 a 9 e ficar estável (Figura 21). O cálculo foi efetuado utilizando a equação 5.

$$S=32.V-25$$

Eq (5)

Sendo:

S, superfície específica em metro quadrado por grama (m²/g);

V, volume em mililitros (mL) de hidróxido de sódio gasto na titulação.

Figura 21 - Equipamentos utilizados em laboratório para a determinação da área superficial específica.

Fonte: Autor da dissertação

4.4 Preparo das soluções dos íons metálicos

As amostras das soluções contendo os íons metálicos utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir da diluição de soluções padrão (SPEX Certiprep) com concentrações de 1000 mg L^{-1} .

As concentrações das soluções testadas são mostradas na Tabela 1. Estas concentrações correspondem à concentração permitida para água doce de classe 1, de até seis vezes a concentração permitida pela legislação pra o

manganês e até nove vezes para o vanádio, de acordo com a resolução CONAMA 357/2005, alterada pela resolução CONAMA 430/2011.

Tabela 1 - Concentrações das soluções utilizadas

Elemento	Concentrações (mg.L ⁻¹)								
	CONAMA *	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
Cu	9,0x10 ⁻³	9,0x10 ⁻³	4,0x10 ⁻³	8,0x10 ⁻³	1,2x10 ⁻²	1,6x10 ⁻²	2,0x10 ⁻¹	-	-
Mn	1,0x10 ⁻¹	1,5x10 ⁻¹	2,0x10 ⁻¹	3,0x10 ⁻¹	4,0x10 ⁻¹	5,0x10 ⁻¹	6,0x10 ⁻¹	-	-
V	1,0x10 ⁻¹	1,4x10 ⁻¹	2,0x10 ⁻¹	3,3x10 ⁻¹	4,2x10 ⁻¹	4,6x10 ⁻¹	5,8x10 ⁻¹	7,1x10 ⁻¹	9,4x10 ⁻¹

* CONAMA 357/2005

4.5 Estudo dos parâmetros de adsorção para o Cu, Mn e V.

Os estudos da otimização dos parâmetros de adsorção foram aplicados ao adsorvente que apresentou maior área superficial específica entre a biomassa não ativada, ativada com HCl e ativada com NaOH.

4.5.1 Determinação da influência do pH

Para o estudo do efeito do pH, os testes foram realizados com soluções ajustados a valores de pH 2, 4, 6, 8, 10. Em cada teste, 0,5000 ± 0,0005 g de amostra foi adicionado a 30 mL de uma solução contendo individualmente os elementos Cu, Mn e V. Como o pH varia após a adição da biomassa à solução, este foi novamente ajustado ao valor desejado. A mistura foi então mantida sob agitação por 30 minutos e, após este tempo, foi transferida para um tubo falcon e centrifugada por 20 minutos a 3500 rpm. Em seguida, o sobrenadante foi separado. O procedimento está descrito no fluxograma da figura 22.

Para a análise de Mn e V, uma alíquota de 1,00 ± 0,01 mL de cada, da solução sobrenadante foi pipetada em papel de filtro, seca sob luz infravermelho, até que todo indicativo de umidade fosse removido, em seguida foram acondicionadas em sacos de polietileno e inseridos em capsulas de polietileno para análise por INAA. Para o elemento cobre o sobrenadante foi armazenado em tubos de polipropileno para a análise por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF-AAS).

4.5.2 Determinação da influência do tempo de contato

Para avaliação do efeito do tempo de contato, $0,5000 \pm 0,0005$ g de cada amostra foram adicionados a $30,0 \pm 1,0$ mL de solução contendo os íons Mn e V, ajustada para o pH que tenha resultado na maior capacidade de adsorção e agitadas pelos tempos de 5, 15, 30, 60 e 120 min. Após o período de agitação, as amostras foram centrifugadas por 20 min a 3500 rpm. Em seguida, uma alíquota de $1,000 \pm 0,001$ mL da solução sobrenadante foi pipetada em papel de filtro, seca sob luz infravermelha, acondicionados em sacos de polietileno e inseridos em cápsula de polietileno (coelho) para análise por INAA.

Não foram realizados testes neste parâmetro para o cobre devido aos baixos valores obtidos na etapa da influência do pH.

4.5.3 Procedimento para análise por GF-AAS

Para as análises por GF AAS foram pesados $0,5000 \pm 0,0005$ g de amostras de biomassa sem e com tratamento de ativação química, adicionados a 30ml de solução contendo cobre, previamente preparada em concentração de $9,0 \times 10^{-3}$ mg.L⁻¹, conforme consta na Resolução CONAMA 357/2005, alterada pela Resolução 430/2011. O pH foi ajustado conforme proposto no plano de trabalho para este projeto. Os testes foram realizados em pH 2, 4, 6, 8 e 10. Após a adição da biomassa a cada solução o pH foi novamente ajustado e a solução foi mantida sob agitação por 30 minutos. Após este tempo, a solução foi transferida para um tubo falcon e centrifugado por 20 minutos a 3500 rpm. Em seguida, o sobrenadante foi armazenado em tubos de polipropileno para a análise. O processo foi feito em duplicata para cada amostra.

4.5.4 Determinação da influência da concentração inicial

Para a determinação do efeito da concentração inicial separou-se $0,5000 \pm 0,0005$ g de biomassa de cada macrófita, agitado pelo tempo e pH que apresentaram os maiores resultados na etapa de determinação da influência do tempo de contato e do pH, Para o elemento cobre, testou-se as concentrações de

0,004, 0,008, 0,012, 0,016 e 0,20 mg.L⁻¹. Este elemento foi analisado em GF-AAS.

Para o elemento manganês, testou-se as concentrações 0,10 , 0,15, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50 e 0,60 mg.L⁻¹. Para o vanádio foram testadas as concentrações 0,14, 0,20, 0,33, 0,42, 0,46, 0,58, 0,71, e 0,94 mg.L⁻¹. Após o período de agitação, as amostras foram centrifugadas por 20 min a 3500 rpm. Em seguida, uma alíquota de 1,00 ± 0,01 mL da solução sobrenadante foi pipetada em papel de filtro, seca sob luz infravermelha, acondicionados em sacos de polietileno e inseridos em cápsula de polietileno (coelho) para análise por INAA.

4.5.5 Resumo esquemático do procedimento de adsorção e análise

Na Figura 22 é mostrada esquematicamente a sequência de procedimentos utilizados para os testes de adsorção e análises realizadas nesse trabalho.

Figura 22 - Esquema dos procedimentos de experimentação para determinar a capacidade de adsorção.

C_i (Concentração inicial); $[i] \neq$ (concentrações iniciais diferentes); $pH \neq$ (pH iniciais diferentes); V (volume 30 mL)

Fonte: Adaptado de Volesky, (2004)

4.6 Análise por ativação neutrônica

A análise por ativação neutrônica (NAA) foi proposta inicialmente em 1936 por Von Hevesy & Levi, baseada no processo conhecido como captura de nêutrons, descoberto em 1934, como o uso da “atividade artificial” com a finalidade de complementar a metodologia química existente na época para determinar elementos de terras raras (DE SOETE et al., 1972). O pouco conhecimento dos processos de absorção de nêutrons, no entanto, limitava a metodologia. Outro agente limitante foi a falta de tecnologia e equipamentos que permitissem a emissão de feixes de nêutrons com diferentes faixas de energia.

Em 1949 Brown & Goldberg fizeram a determinação da concentração de elementos químicos em meteoritos com o uso de um reator nuclear com emissão de um fluxo de nêutrons da ordem de $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Após a segunda guerra mundial, rapidamente foram construídos reatores nucleares com a finalidade de pesquisa. Com os processos de separação radioquímica também se desenvolvendo na época, surgiram os contadores Geiger, muito necessários ao desenvolvimento da técnica de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA), o que ocorreu entre as décadas de 40 e 50.

O desenvolvimento de detectores de cintilação de estado sólido e da eletrônica associada, além de analisadores com capacidade de resolução elevada, também foram essenciais ao desenvolvimento e aperfeiçoamento da espectroscopia gama e consequentemente da técnica de INAA.

Os detectores de germânio hiperpuros (HP-Ge) surgiram na década de 1960, sendo os primeiros eram dopados com lítio, com resolução melhor do que os detectores de cintilação. Nos anos 1980 a técnica foi consolidada como um método analítico de alta resolução no campo da espectroscopia gama, possibilitando análises cada vez mais precisas e multielementares (ALFASSI, 1990).

Na atualidade a técnica possui relevante importância e aplicações para os reatores nucleares de pesquisa, largamente utilizado no IPEN-CNEN/SP com o Laboratório de Análises por Ativação com Nêutrons (LAN). Análises de diversas matrizes são realizadas no LAN, destacando-se as matrizes geológicas e

biológicas, tais como rochas, água, alimentos, plantas e ambientais (MOREIRA et al, 2013, SILVA et al, 2015, MUNITA et. Al, 2019).

As vantagens da técnica proporcionam uma multiplicidade de aplicações como (COSTA, 2007):

- I – Permitir a obtenção de resultados com exatidão e precisão e baixas incertezas;
- II – Capacidade e análise de múltiplos elementos de uma única vez;
- III – Determinação de elementos traço;
- IV – Não depende da condição química da amostra uma vez que as reações ocorrem no núcleo do elemento de interesse;
- V – Não apresenta problemas de contaminação após o processo de irradiação;
- VI – Facilidade na preparação das amostras para irradiação, não necessita de dissolução, caracterizado a técnica como método primário;
- VII – Possibilita a determinação de cerca de 70% dos elementos da tabela periódica;

Todavia, como as demais técnicas analíticas, a INAA apresenta desvantagens (COSTA, 2007):

- I – Reações nucleares de interferência podem causar problemas;
- II – Elementos como o chumbo, carbono, hidrogênio e lítio não podem ser determinados, pois não apresentam características nucleares favoráveis;
- III – Não permite a identificação da forma química do elemento, somente nuclear.

4.6.1 Princípios do método

Quando o nêutron colide com um núcleo, diversos tipos de reações podem ocorrer, tais como: espalhamento elástico (n, n), espalhamento inelástico (n, n'), captura radioativa (n, γ), reações com liberação de partículas (n, α), (n, p) e ($n, 2n$), e reações de fissão (n, f). Contudo, os nêutrons térmicos e epitérmicos são os que possuem maior probabilidade de induzirem reações de captura radioativa (n, γ), e por esse motivo são considerados os mais importantes para INAA (IAEA, 2004).

A sequência de eventos que ocorrem numa reação nuclear (n, γ) típica, utilizada na análise por ativação com nêutrons, se inicia quando um nêutron interage com um núcleo alvo por meio de uma colisão inelástica, formando um

núcleo composto num estado excitado, conforme mostrado na Figura 23. A energia de excitação do núcleo composto é devida à energia de ligação do nêutron com o núcleo. O núcleo composto formado quase que instantaneamente adquire uma configuração mais estável, por meio da emissão de raios gama prontos. Em muitos casos, esta nova configuração produz um núcleo radioativo que também sofre um decaimento por emissão de raios gama retardados, mas a uma velocidade mais lenta, de acordo com o tempo de meia vida do núcleo radioativo (ALFASSI, 1990).

Figura 23 - Ilustração da sequência de eventos para uma reação (n, γ).

A intensidade da radiação emitida é proporcional à concentração do nuclídeo na amostra e como cada radioisótopo, produzido no processo de ativação possui características próprias de emissão (meia vida e energia da radiação gama emitida) é possível efetuar determinações de concentração por meio de comparação com a concentração dos elementos em padrões certificados.

O cálculo da concentração de um elemento desconhecido na amostra em relação ao padrão de comparação é feito utilizando-se a equação 6.

$$C_{ai} = \frac{(A_{ai} m_p C_{pi}) e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_{pi} m_a} \quad \text{Eq(6)}$$

Sendo

C_{ai} : concentração do elemento i na amostra (mg kg^{-1} ou %)

C_{pi} : Concentração do elemento i no padrão (mg kg^{-1} ou %)

A_{ai} : Atividade do elemento i na amostra (cps)

A_{pi} : Atividade do elemento i no padrão (cps)

m_a e m_p : massas da amostra e do padrão, respectivamente (g)

λ : Constante de decaimento do radioisótopo (t^{-1})

$t_a - t_p$: diferença de tempo (t) entre as contagens da amostra e padrão.

A espectrometria de raios gama é feita primariamente por um detector de radiação gama que consiste em um sistema contendo um cristal de germânio hiperpuro em alto vácuo, refrigerado a temperatura do nitrogênio líquido e um pré-amplificador de baixo ruído. Estes detectores são sensíveis a uma ampla faixa de energias gama e apresentam alta eficiência e resolução. Na Tabela 2 estão apresentados os elementos participantes deste estudo com a utilização dos métodos analíticos de Ativação neutrônica (INAA) e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF-AAS), a meia vida e o modo de produção de cada radionuclídeo, além do tempo de irradiação e contagem para os padrões pipetados e para as amostras das biomassas em estudo.

Como padrões, foram utilizados padrões sintéticos provenientes de soluções padrão (SPEX Certiprep), pipetados em papel de filtro para determinação das concentrações dos elementos nas amostras e para o controle da qualidade analítica.

Tabela 2 - Radionuclídeos usados na irradiação curta (INAA e GF-AAS)

Elemento	Modo de produção	Energia (KeV)	Meia Vida ($T_{1/2}$)	Tempo de irradiação	Tempo de contagem	Modo de análise
Cu	-	-	-	-	-	GF-AAS
Mn	$^{56}\text{Mn} (n,\gamma) ^{55}\text{Mn}$	847,76	2,58 horas	20 s	1800 s	INAA
Mn	$^{56}\text{Mn} (n,\gamma) ^{55}\text{Mn}$	1810,72	2,58 horas	20 s	1800 s	INAA
V	$^{51}\text{V} (n,\gamma) ^{52}\text{V}$	1434,08	3,75 minutos	20 s	180 s	INAA

4.6.2 Procedimento para análise por INAA

A análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) foi utilizada para a determinação das concentrações dos elementos Mn e V nas amostras da biomassa não ativada e ativada. Aproximadamente 50 mg de amostra foram pesados, empacotados em sacos plásticos de polietileno, previamente descontaminados e selados.

Posteriormente as amostras foram colocadas em cápsulas cilíndricas, também de polietileno (denominadas “coelhos”) e foram irradiadas juntamente com um padrão sintético de concentração já conhecida para irradiação no reator IEA-R1 por um tempo de 20 segundos, retornados do núcleo do reator as amostras aguardam decaimento por um período de 60 a 90 minutos para início de contagem da atividade da amostra por 30 minutos e do padrão por igual tempo, para o manganês. Para o elemento vanádio, a contagem ocorreu imediatamente após retorno do núcleo do reator.

O tempo de irradiação das amostras depende dos elementos que se desejam analisar, no caso dos elementos de interesse desse trabalho, as amostras foram irradiadas por períodos de 20 segundos, sob um fluxo de $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ no Reator Nuclear de Pesquisa IAE-R1 do IPEN/CNEN-SP. A contagem da atividade gama induzida foi feita após um período de decaimento de 1 minuto para o vanádio e 1 hora e 30 minutos para o manganês.

Após a irradiação, todas as amostras foram contadas em detectores de Ge hiperpuros para determinação das concentrações desejadas.

Para as determinações da concentração de Mn e V, por ativação neutrônica, nas soluções após a realização do procedimento de adsorção, a biomassa foi separada do sobrenadante por centrifugação e desse foram pipetados aproximadamente $1,00 \pm 0,01$ mL em tiras de papel de filtro, secas sob luz ultravioleta (Figura 24).

Figura 24 - Secagem das amostras da solução contendo os íons Mn ou V para irradiação.

Fonte: Autor da dissertação.

As irradiações foram feitas na estação pneumática do Centro do Reator de Pesquisa, que consiste em um sistema pneumático para transporte da amostra até o núcleo do reator (Figura 25). Na Figura 26 estão ilustrados os procedimentos realizados nesta etapa.

A contagem da atividade gama induzida nas amostras e nos padrões sintéticos foi feita utilizando um detector de Ge hiperpuro, EG&G Ortec e equipamentos eletrônicos associados, com resolução de 0,88 keV e 2,09 keV para os picos de 122 keV e 1332 keV do ^{57}Co e ^{60}Co , respectivamente. Na Figura 27 está ilustrado o sistema de detecção gama utilizado neste trabalho.

Figura 25 - Estação pneumática para envio de amostras ao núcleo do reator IEA-R1.

Fonte: Autor da dissertação.

Figura 26 - Ilustração do procedimento para preparação das amostras para irradiação: acondicionamento das amostras em saquinhos de polietileno (etapa 1) e cápsulas de polietileno (etapa 2) para irradiação, e colocadas nos suportes para contagem por espectrometria (etapa3).

Fonte: Autor da dissertação

Figura 27 - Ilustração do sistema com detector de germânio hiperpuro e eletrônica associada do Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica, a esquerda da imagem, o detector com o sistema de resfriamento por N₂ líquido.

Fonte: Autor da dissertação

Para determinação da concentração dos elementos de interesse deste trabalho, foram realizadas análises em triplicata, os dados foram tratados e são mostradas a média e o desvio padrão.

A análise dos espectros foi feita utilizando-se o programa CAX e os cálculos foram feitos em planilha de Microsoft Excel®.

4.7 Análise por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite

A análise pela técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, GF AAS, tem por objetivo a determinação da concentração do elemento Cu nas amostras de biomassa não ativada e ativada, antes e após a sua utilização como adsorvente.

A espectrometria de absorção atômica é um método sensível para determinações quantitativas, a partir da medida da intensidade da radiação transmitida convertida em um sinal analítico por um detector (SKOOG et al., 1998).

4.7.1 Princípios do método

Nesta técnica, a amostra é exposta à radiação de comprimento de onda específico emitida por uma lâmpada, cuja energia dos fótons é exatamente a mesma que pode ser absorvida pelos átomos livres do elemento de interesse. A luz dirigida através da nuvem do elemento atomizado em uma chama ou cubeta de forno de grafite passa por um monocromador até atingir o detector. A quantidade de energia absorvida naquele comprimento de onda específico é diretamente proporcional à concentração do elemento na amostra (WELZ, 1999).

As amostras de biomassa, antes e após o tratamento, foram digeridas em HNO_3 e H_2O_2 , (Figura 30) e analisadas no equipamento de GF AAS modelo AAnalyst 800 da Perkin Elmer no Laboratório de Absorção Atômica do LAN/IPEN-SP (Figura 28). Para tanto foram preparadas soluções de Cu, a partir de soluções estoque deste elemento em HNO_3 0,2% (v/v) (Merck), usado como diluente, para construção da curva de calibração do equipamento. Este equipamento é acompanhado do programa Winlab 32 para AAS versão 6.2.0.0079 (Perkin Elmer) utilizado na construção da curva analítica e na leitura das amostras. As concentrações de Cu foram determinadas a partir da área do pico de absorção, utilizando-se o modo de regressão linear para o ajuste da curva. A linearidade das curvas de calibração pode ser checada tanto de forma visual no momento das medidas, como também pelo coeficiente de correlação linear das curvas (r) (Figura 29).

Figura 28 - GF AAS modelo AAnalyst 800 da Perkin Elmer do Laboratório de Absorção Atômica do LAN/IPEN-SP

Fonte: Autor da dissertação.

Figura 29 - Curva de calibração para análise de amostras nos testes de adsorção para o elemento cobre.

Fonte: Autor da dissertação (GF-AAS AAnalyst 800 da Perkin Elmer do Laboratório de Absorção Atômica do LAN/IPEN-SP).

Após os procedimentos de preparação do material, o mesmo foi colocado em cilindros apropriados para análise no equipamento AAnalyst 800 da Perkin Elmer do Laboratório de Absorção Atômica do LAN/IPEN-SP.

Para análise das amostras sólidas, separou-se $0,3002 \pm 0,0050$ g de amostra de biomassa seca, para digestão ácida em $10,0 \pm 0,5$ ml de HNO_3 concentrado durante pré-digestão por 15 horas e aquecimento em micro-ondas específico, após este procedimento, alíquotas do material digerido foram analisadas no GF-AAS.

4.7.2 Parâmetros da técnica GF-AAS

As amostras foram digeridas em forno de microondas MARS6 com o programa de aquecimento que segue:

Potência 1030 – 1800W, Tempo de rampa de 20 – 25 minutos, tempo de espera de 15 minutos e temperatura de 200°C.

Figura 30 – Forno de microondas para digestão ácida das biomassas para medida de concentração inicial para o cobre

Fonte: Autor da dissertação

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Teor de cinzas

Na Tabela 3 estão apresentados os teores de cinza encontrados para as amostras de biomassa analisadas neste trabalho. O teor de cinzas é um indicativo da quantidade de resíduo que será gerado no caso de queima da biomassa após o seu uso como adsorvente. Outros valores em literatura informam valores de partes das plantas *E. crassipes*, caule e folhas 18%, raiz 25%, folhas 16% e caule 22% (OLIVEIRA, 2018). Gomez (2016) apresenta valores integrais de 23,4 % no teor de cinzas para macrófitas. Os valores apresentados neste trabalho (Tabela 3) são das macrófitas moídas em sua totalidade. Os valores podem ser inferiores devido ao ambiente onde foram cultivadas e os valores de literatura mencionam coleta em reservatórios.

Outras possibilidades para utilização da biomassa seca de macrófitas, poderia ser a construção civil como agregado em argamassa ou concreto, cerâmica vermelha (DELAQUA, 2016) produção de etanol de segunda geração (TEIXEIRA et., al, 2019; SAMPAIO et., al, 2005) produção de energia e biogás por sua queima (MAHESH et., al, 2007), tomando os devidos cuidados com a geração de resíduos. A depender dos elementos presentes nos resíduos, poderia ser utilizada também como suplemento em adubos e fertilizantes orgânicos para correção de solos degradados (SAMPALIO e OLIVEIRA, 2005).

Tabela 3 - Teor de cinzas nas amostras de biomassa

Macrófita	% cinzas
<i>E. crassipes</i>	12,7
<i>E. densa</i>	10,7
<i>P. stratiotes</i>	10,2
<i>S. auriculata</i>	11,7

5.2 Teor de umidade

Os teores de umidade das amostras secas da biomassa das macrófitas analisadas são mostrados na Tabela 4. Estes valores variaram de 1,4 a 1,7% indicando que a secagem e moagem realizada com as plantas apresentou um produto com baixo conteúdo de água.

Tabela 4 - Teor de umidade nas amostras de biomassa seca e moída

Macrófita	% umidade
<i>E. crassipes</i>	1,4
<i>E. densa</i>	1,5
<i>P. stratiotes</i>	1,4
<i>S. auriculata</i>	1,7

5.3 Área superficial específica (S)

As análises para determinação de área superficial específica foram feitas em triplicata para todas as biomassas avaliadas neste estudo (*E. crassipes*, *E. densa*, *P. stratiotes*, *S. auriculata*), sem tratamento e ativadas quimicamente com HCl 0,1 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹. Os resultados estão apresentados na Tabela 5. Observa-se nesta tabela que a biomassa com os maiores valores foi a da *S. auriculata*.

Tabela 5 - Resultados para área superficial, em m² g⁻¹, das biomassas avaliadas.

Macrófita	Sem tratamento		Ativada c/ HCl		Ativada c/NaOH	
	Média	DP	média	DP	média	DP
<i>E. crassipes</i>	257	±4	277	±10	292	±0
<i>E. densa</i>	269	±4	364	±3	378	±54
<i>P. stratiotes</i>	333	±5	340	±68	369	±14
<i>S. auriculata</i>	484	±3	479	±10	503	±14

Com os resultados obtidos nas análises de área superficial verificou-se que as biomassas tratadas com solução NaOH apresentaram aumento deste parâmetro. Portanto, este tratamento foi o escolhido para as próximas etapas de testes de adsorção.

5.4 Estudo dos Parâmetros de Adsorção

5.4.1 Cobre

Na Tabela 6 são apresentados os valores de concentração de Cu (C_i^*) obtidos nas análises da biomassa seca das amostras de macrófitas, sem tratamento. Para comparação, na Tabela 7 são apresentados valores de concentração do cobre em biomassa de macrófitas encontrados na literatura, com os valores de referência estabelecidos para plantas aquáticas vasculares, não especificaram partes das plantas, (FVPs, do inglês Freshwater Vascular Plants), OUTRIDGE e NOLLER, (1991), HENRY SILVA e CAMARGO, (2006) e COUTINHO, (2018).

Verifica-se que os valores encontrados na biomassa das amostras analisadas neste estudo estão ligeiramente acima do valor de referência bem como dos valores de literatura, porém uma ordem de grandeza abaixo do valor máximo permitido.

Tabela 6 - Resultados obtidos nos testes de adsorção do cobre em diferentes valores de pH e 30 minutos de agitação, analisados por GF-AAS.

Cobre C_{i1} [14mg L ⁻¹]								
<i>E. Crassipes</i>			<i>E. Densa</i>		<i>P. Stratiotes</i>		<i>S. Auriculata</i>	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
C_i^*	18,00	±0,268	23,76	±0,01	23,62	±0,18	19,65	±1,48
pH	Média[Cf]	DP	Média [Cf]	DP	Média [Cf]	DP	Média [Cf]	DP
2	14	±2	22	±0,6	19	±0,71	14	±2
4	14	±2	12	±0,6	13	±0,2	12	±1
6	20	±1	17	±3	18	±1	15	±1
8	22,2	±0,1	16	±4	20	±3	19	±1
10	13,9	±0,3	17	±7	22	±1	20	±2

C_i^* Concentração inicial de Cu na biomassa

C_{i1} Concentração inicial de Cu na solução para adsorção

Cf Concentração final de Cu após teste de adsorção

5.4.1.1 Efeito do pH

Para os testes de adsorção do Cu em função do pH da solução, foi utilizado o tempo de contato de 30 minutos de agitação. Foram testadas as faixas de pH 2, 4, 6, 8 e 10 com concentração inicial de $9,0 \times 10^{-3} \text{ mg.L}^{-1}$, determinadas por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Os resultados apresentados demonstraram que as biomassas das macrófitas testadas para o cobre não se mostram eficazes no processo de remoção deste elemento em águas cujos valores de pH se encontram nas faixas de pH testadas. Conforme demonstra o diagrama de Pourbaix (Figura 31), o cobre existe como íon positivo em solução em valores baixos de pH e potencial oxidante, podendo indicar que a biomassa tratada com NaOH tenha formado um trocador aniônico. Complexos aniônicos do cobre são verificados apenas em valores mais elevados de pH.

Em vista desses resultados, os demais testes para o cobre não foram realizados.

Tabela 7 - Valores para concentrações de cobre em biomassa de macrófitas apresentados em literatura

[Cu] em biomassas de macrófitas (mg kg^{-1})(Literatura)					
	<i>E. crassipes</i>	<i>E. densa</i>		<i>P. stratiotes</i>	<i>S. auriculata</i>
	19*	25,83**	18**	13*	9,17**
Valores de referencia FVPs***				9,1	
Valores máximos FVPs***				190	

* COUTINHO, 2018.

** HENRY SILVA e CAMARGO, 2006.

*** OUTRIDGE e NOLLER, 1991.

Figura 30 - Diagrama de Pourbaix para o Cobre e água a 25 °C

Fonte: POURBAIX, 1974

5.4.2 Manganês

Na Tabela 8 são apresentados os valores de concentração de Mn obtidos nas análises da biomassa seca das amostras de macrófitas, sem tratamento (Ci*). Também são apresentados os valores de referência e encontrados em literatura sobre o assunto. Coutinho (2018) determinou por métodos diferentes aos aplicados neste trabalho, as concentrações de Mn em biomassa de macrófitas coletadas em reservatório para abastecimento que variaram entre 1130 a 3542 mg kg⁻¹ (Neste estudo, foram realizados testes com as plantas inteiras). Outridge e Noller (1991) determinaram como valores de referência e os valores máximos de concentração para o Mn, 370 e 8730 mg kg⁻¹ , respectivamente para plantas vasculares.

Verifica-se que todas as espécies analisadas apresentam valores maiores que os de referência. Comparados aos valores da literatura, observa-se uma grande variação entre esses valores, o que pode ter ocorrido devido ao

tratamento da água de abastecimento utilizada na etapa de desenvolvimento das macrófitas para produção das biomassas.

Tabela 8 - Valores para concentrações de manganês obtidas em biomassa de macrófitas apresentados em literatura

Mn Ci* nas biomassas secas (mg kg ⁻¹)							
<i>E. crassipes</i>		<i>E. densa</i>		<i>P. stratiotes</i>		<i>S. auriculata</i>	
Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza
4384	±110	550	±14	987	±3	413	±3
1130*		570**		788*		1070**	
1233****		4724***		2146****			
Valores de referencia FVPs**				370			
Valores máximos FVPs**				8730			

* COUTINHO, 2018 (mínimo).

** OUTRIDGE e NOLLER, 1991

*** CORREA, et al., 2002.

**** HENRY SILVA e CAMARGO, 2006

(Ci*) Concentração inicial

5.4.2.1 Efeito do pH

Na Tabela 9 são apresentados os resultados com as respectivas incertezas para os testes de adsorção do elemento manganês em biomassa seca de macrófitas, em função da variação do pH da solução contendo o elemento.

Tabela 9 - Testes de adsorção do Mn em biomassas em função da variação do pH da solução

Solução Mn [Ci 0,101 mg L ⁻¹]								
<i>E. crassipes</i>			<i>E. densa</i>		<i>P. stratiotes</i>		<i>S. auriculata</i>	
pH	Média (Cf)	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza
pH 2	2,5	±0,1	4,2	±0,1	1,19	±0,06	0,32	±0,05
pH 4	0,08	±0,01	0,217	±0,008	0,053	±0,007	0,016	±0,003
pH 6	0,086	±0,006	0,196	±0,008	0,074	±0,005	-	
pH 8	-		0,71	±0,06	0,07	±0,01	0,09	±0,02
pH 10	0,09	0,01	-		0,077	±0,009	0,015	±0,005

(-) Não determinado

Figura 33 - Capacidade de adsorção (q_e , mg/kg) e eficiência de remoção (%) em função do pH para o íon de manganês em biomassa de *E.crassipes*, *P. stratiotes* e *S.auriculata*.

A biomassa de *E. crassipes* foi a que apresentou a menor capacidade de adsorção e porcentagem de remoção enquanto que a biomassa de *S. auriculata* foi a que demonstrou maior potencial para ter sua biomassa utilizada para adsorção de íons de Mn em solução aquosa com porcentagem de remoção superior a 90% em pH 4.

É importante ressaltar que os resultados indicaram que a adição da biomassa à solução causa um aumento no seu pH. Observou-se que com o pH inicial ajustado para 4, após a adição da biomassa, elevou-se para valores próximos de 8, valor no qual o manganês está presente na solução predominantemente na forma do íon permanganato, corroborando a hipótese de que a biomassa tornou-se um trocador aniônico após o tratamento com NaOH.

5.4.2.2 Efeito do tempo de contato

Na Tabela 10 são apresentados os resultados para os testes de adsorção do Mn em biomassa seca das macrófitas em função dos tempos de contato propostos para este estudo e na Figura 34 são mostradas a capacidade de adsorção (q_e , mg kg⁻¹) e eficiência de remoção (%) de íons Mn em função do tempo de contato para as biomassas de *E. crassipes*, *P. stratiotes* e *S. auriculata*.

Tabela 10 - Testes de adsorção do Mn em biomassas em função do tempo de contato

Solução Mn [Ci 0,101 mg L ⁻¹] pH 4 em tempos variados						
	<i>E. crassipes</i>		<i>P. stratiotes</i>		<i>S. auriculata</i>	
Tempo	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza
5 min	0,056	±0,006	0,045	±0,007	0,007	±0,004
15 min	0,049	±0,004	0,051	±0,004	0,003	±0,004
30 min	0,08	±0,01	0,053	±0,007	0,016	±0,003
60 min	0,069	±0,004	0,051	±0,007	0,015	±0,002
120 min	0,059	±0,004	0,05	±0,02	0,013	±0,003

Os íons de Mn apresentaram valores mais altos para a capacidade de adsorção e porcentagem de remoção nos tempos iniciais de 5 a 15 minutos e verificou-se que a porcentagem de remoção tende a diminuir com o tempo,

indicando que a adsorção de Mn sofre alterações dependendo do tempo de contato, conforme mostrado nos gráficos da Figura 34.

A biomassa de *E. crassipes* foi a que apresentou os menores valores de capacidade de adsorção e eficiência de remoção, com valores de “qe” inferiores a 3 mg kg⁻¹ e de porcentagem, inferiores a 50%. A biomassa *S. auriculata* foi a que demonstrou maior efetividade para remoção de íons Mn da solução com valores de “qe” em torno de 6 mg kg⁻¹ e porcentagem de remoção próximos a 100%.

Figura 324 - Capacidade de adsorção (qe, mg/kg) e eficiência de remoção (%) de íons Mn em função do tempo de contato em biomassa de *E. crassipes*, *P. stratiotes* e *S. auriculata*.

5.4.2.3 Efeito da concentração inicial

Na Tabela 11 são apresentados os resultados para os testes de adsorção em função da variação da concentração inicial de manganês na solução em pH 4 para o tempo de contato de 5 e 15 min para as biomassas de *P. stratiotes* e *S. auriculata*, respectivamente. Na Figura 35 são mostradas a (q_e , mg/kg) e eficiência de remoção (%).

Tabela 11 - Testes de adsorção do Mn em biomassas em função de concentrações variadas

Solução Mn [Ci 0,101 mg L ⁻¹]			
<i>P. stratiotes</i>		<i>S. auriculata</i>	
5 min		15 min	
Média [Cf]		Média [Cf]	
Ci	Incerteza	Ci	Incerteza
0,15	0,25 ±0,04	0,16	±0,04
0,20	0,6 ±0,1	0,14	±0,04
0,30	0,71 ±0,08	0,10	±0,03
0,40	0,35 ±0,04	0,09	±0,02
0,50	0,34 ±0,07	0,14	±0,05
0,60	0,38 ±0,08	0,03	±0,01

Figura 335 - Capacidade de adsorção (q_e , mg/kg) e eficiência de remoção (%) em função da concentração para o íon manganês em biomassa de *P. stratiotes* e *S. auriculata*.

Neste teste a biomassa de *P. stratiotes* apresentou capacidade de adsorção e eficiência de adsorção positivas apenas a partir da concentração 0,4 mg kg⁻¹. Conforme dito anteriormente, após a adição da biomassa, verificou-se que o pH sofreu um aumento significativo. Neste teste, após a adição da biomassa à solução o pH foi novamente ajustada para 4, o que pode ter refletido nos resultados observados.

A biomassa de *S. auriculata* apresentou aumento tanto da capacidade de adsorção e na eficiência de remoção com o aumento da concentração.

5.4.3 Vanádio

5.4.3.1 Efeito do pH

Na Tabela 12 são apresentados os resultados com as respectivas incertezas para os testes de adsorção do elemento vanádio em biomassa seca das macrófitas, em função da variação do pH da solução contendo o elemento.

Tabela 12 - Testes de adsorção do V em biomassas em função da variação do pH da solução

Vanádio C ₁ [0,11mg L ⁻¹] na solução								
	<i>E. crassipes</i>		<i>E. densa</i>		<i>P. stratiotes</i>		<i>S. auriculata</i>	
	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza
Ci*	0,13	±0,10	0,010	±0,005	0,174	±0,004	0,009	±0,002
pH	Média[Cf]	Incerteza	Média [Cf]	Incerteza	Média [Cf]	Incerteza	Média [Cf]	Incerteza
2	0,55	±0,06	0,08	±0,03	0,06	±0,01	0,02	±0,07
4	0,033	±0,009	0,10	±0,03	0,10	±0,02	0,03	±0,01
6	0,020	±0,007	0,08	±0,02	0,09	±0,01	0,03	±0,01
8	0,061	±0,006	0,07	±0,01	0,09	±0,01	0,04	±0,01
10	0,104	±0,010	0,10	±0,01	0,10	±0,01	0,11	±0,03

Ci* Concentração inicial de V na biomassa

Ci₁ Concentração inicial de V na solução para adsorção

Cf Concentração final de V após teste de adsorção

Nota-se ao observar a Tabela 12 que ocorreu adsorção nos testes com o vanádio nas soluções na faixa de pH 2, também ocorreu, com exceção da *E. crassipes*, de 4 a 8, sendo a faixa do pH 6 a que apresentou os maiores valores para todas as biomassas, indicando o potencial uso deste recurso para a remoção do vanádio presente em soluções, embora valores relativamente altos de desvio padrão tenham sido observados em vários testes. Na Figura 37 são apresentados os gráficos para os testes de capacidade de adsorção e q_e (mg/kg) e eficiência de remoção (%) realizados.

Os baixos valores de adsorção em pH dois devem refletir a forma química do vanádio presente na solução conforme mostrado no diagrama da Figura 36. Verificou-se também uma diminuição da eficiência de remoção com o aumento do pH. Os testes realizados em pH 10 foram os que apresentaram os menores valores de adsorção do vanádio. Os valores não sofreram modificação em relação à concentração inicial.

Figura 346 - Diagrama de Pourbaix para o Vanádio em água a 25 °C

Fonte: POURBAIX, 1974

Figura 357 - Capacidade de adsorção (q_e , mg/kg) eficiência de remoção (%) em função do pH para o íon de vanádio em biomassa de *E. crassipes*, *E. densa*, *P. stratiotes* e *S. auriculata*.

5.4.3.2 Efeito do tempo de contato

Os resultados obtidos para os testes de adsorção em função do tempo de contato são mostrados na Tabela 13 e na Figura 38. Assim como observado nos testes de variação de adsorção em função do pH, também foram observados altos valores de incerteza nos testes para o tempo de contato. De maneira geral, todas as biomassas apresentaram sua maior capacidade de adsorção em 5 minutos de agitação. A eficiência de remoção, em média, foi maior para as biomassas de *E. crassipes* e *S. auriculata*, sendo que para a primeira os valores se mantiveram entre 80 e 90% para todos os tempos, enquanto que na segunda observa-se uma diminuição com o aumento do tempo de contato. O mesmo ocorre para a capacidade de adsorção, cujos valores ficaram entre 6,7 e 7,5 mg kg⁻¹.

Tabela 13 - Testes de adsorção do V em biomassas em função das variações nos tempos de contato

Vanádio C_1 [0,14mg L ⁻¹] na solução								
	<i>E. crassipes</i>		<i>E. densa</i>		<i>P. stratiotes</i>		<i>S. auriculata</i>	
	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza
C_i^*	0,13	±0,10	0,010	±0,005	0,174	±0,004	0,009	±0,002
Tempo	Média [Cf]	Incerteza	Média [Cf]	Incerteza	Média [Cf]	Incerteza	Média [Cf]	Incerteza
5 min	0,014	±0,007	0,08	±0,02	0,08	±0,02	0,03	±0,01
15 min	0,02	±0,01	0,1	±0,1	0,1	±0,1	0,05	±0,01
30 min	0,020	±0,007	0,08	±0,02	0,09	±0,01	0,03	±0,01
60 min	0,02	±0,01	0,117	±0,007	0,10	±0,01	0,08	±0,01
120 min	0,028	±0,007	0,09	±0,01	0,07	±0,01	0,07	±0,01

C_i^* Concentração inicial de V na biomassa

C_{i1} Concentração inicial de V na solução para adsorção

Cf Concentração final de V após teste de adsorção

Figura 368 - Capacidade de adsorção (q_e , mg/kg) Eficiência de remoção (%) em função do tempo de contato para o íon de vanádio em biomassa de *E. crassipes*, *E. densa*, *P. stratiotes* e *S. auriculata*.

5.4.3.3 Efeito da concentração inicial

Na Tabela 14 e na Figura 39 são apresentados os valores obtidos para os testes de adsorção em função da concentração inicial. Neste caso, as maiores porcentagens de remoção também foram obtidas para as biomassas de *E. crassipes* e *S. auriculata*. Nota-se também que há um aumento da capacidade de adsorção (q_e) com o aumento da concentração para todas as biomassas.

Tabela 14 - Testes de adsorção do V em biomassas em função de variações nos valores de concentração

Vanádio C ₁ [0,14mg L ⁻¹] na solução								
<i>E.Crassipes</i>			<i>E.Densa</i>		<i>P.Stratiotes</i>		<i>S.Auriculata</i>	
	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza
Ci*	0,13	±0,10	0,010	0,005	0,174	0,004	0,009	0,002
[≠]s	Média[Cf]	Incerteza	Média [Cf]	Incerteza	Média [Cf]	Incerteza	Média [Cf]	Incerteza
0,14	0,014	±0,007	0,079	±0,02	0,078	±0,019	0,026	±0,01
0,20	0,119	±0,026	0,096	±0,06	0,169	±0,028	0,10	±0,03
0,33	0,067	±0,017	0,168	±0,03	0,115	±0,025	0,097	±0,03
0,42	0,148	±0,030	0,282	±0,31	0,25	±0,026	0,11	±0,02
0,46	0,172	±0,030	0,214	±0,03	0,275	±0,065	0,0727	±0,01
0,58	0,257	±0,034	0,339	±0,04	0,348	±0,058	0,154	±0,04
0,71	0,442	±0,046	0,415	±0,04	0,391	±0,044	0,17	±0,03
0,94	0,389	±0,041	0,619	±0,06	0,491	±0,028	0,263	±0,04

C_i^* Concentração inicial de V na biomassa

C_1 Concentração inicial de V na solução para adsorção

Cf Concentração final de V após teste de adsorção

[≠]s Diferentes concentrações testadas

Figura 37 - Capacidade de adsorção (q_e , mg/kg) e Eficiência de remoção (%) em função da concentração para o íon de vanádio em biomassa de *E. crassipes*, *E. densa*, *P. stratiotes* e *S. auriculata*.

Os resultados apresentados permitem concluir que soluções que tenham o vanádio como efluente, podem ser tratadas com as biomassas secas das macrófitas utilizadas neste estudo.

5.5 Isotermas de adsorção

Com os resultados obtidos nos testes de efeito da concentração inicial foram calculadas as isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros dos modelos obtidos neste trabalho são apresentados na Tabela 15. Para a adsorção de Mn, os parâmetros das isotermas foram calculados apenas para a biomassa de *S. auriculata*, devido aos valores apresentados nos testes de adsorção.

Em cada caso os coeficientes de determinação obtidos foram avaliados por meio do teste t. Se o valor calculado (T) é maior que o valor tabelado (t), o coeficiente de determinação, a correlação é significativa a 95% de confiança ($p < 0,05$). Para todos os testes os valores de T calculados foram maiores que os valores calculados.

No modelo de isoterma de Longmuir, ocorre no processo de adsorção a formação de monocamada do adsorvato no adsorvente. Para o modelo de isoterma de Freundlich ocorre a formação de múltiplas camadas superficiais.

Tabela 15 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para as biomassas estudadas nas condições desse trabalho

	Langmuir				Freundlich		
	Q_0 (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R	K_F (mg g ⁻¹)	n	R
Isoterma de adsorção para Mn							
<i>S. auriculata</i>	0,0021	20,64	0,14	0,83	2663	0,81	0,86
Isoterma de adsorção para V							
<i>E. Crassipes</i>	0,015	30,81	0,09	0,86	47,89	3,17	0,82
<i>E. densa</i>	0,043	0,85	0,73	0,43	42,54	1,21	0,91
<i>P. stratiotes</i>	0,084	0,44	0,83	0,20	37,63	1,23	0,84
<i>S.auriculata</i>	0,075	2,14	0,53	0,51	13,15	1,31	0,93

Os coeficientes de correlação obtidos para o Mn foram bastante próximos para os dois tipos de isotermas. O valor de n, da isoterma de Freundlich, indica que a reação é favorável quando se encontra no intervalo de 1 a 10 (SPOSITO,1980), enquanto que o valor R_L indica uma reação favorável

quando seus valores ficam no intervalo entre 0 e 1 (DEBRASSI, et al, 2011). Desta forma, a adsorção do Mn, na biomassa de *S. auriculata*, pode ser melhor descrita como um modelo com cobrimento por monocamadas, cessando quando o valor máximo é atingido, isto é, quando todos os sítios de adsorção estiverem ocupados. O valor de K_L indica a energia de ligação soluto-substrato. Maior valor de K_L indica íons mais fortemente ligados ao adsorvente, sugerido predomínio do fenômeno de quimissorção (LIMA, 2013; KURNIAWAN, 2006).

Os parâmetros das isotermas de adsorção para o vanádio, por outro lado, descrevem melhor um modelo de sólido heterogêneo ($n=1-10$), (Modelo Freundlich) e ($R_L = 0-1$), (Modelo de Langmuir), visto que apresentam maiores valores de coeficiente de correlação. Neste caso ($R^2 > 0,84$), verifica-se uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. O coeficiente de adsorção K_F obtido indica a capacidade adsorvida, referente a medida da distribuição de equilíbrio entre as fases sólidas e líquidas; quanto maior o valor de K_F mais elevada será a capacidade máxima adsorvida. Os valores K_F obtidos neste estudo, comparados com valores de literatura para o carvão ativado, indicam que a capacidade de adsorção é relevante (CLAUDINO, 2003). Adicionalmente, os valores de n , da isoterma de Freundlich, para o V encontram-se no intervalo de 1 a 10, bem como os valores de R_L , da isoterma de Langmuir, encontram-se no intervalo de 0 a 1, ambos indicando que a reação de adsorção é favorecida, nas condições em que foram realizados estes experimentos.

6 CONCLUSÕES

Neste estudo, foram cultivadas macrófitas em aquários para produção de biomassa. A medida do teor de cinzas indicou que após a calcinação restam menos 13% da massa original. A determinação do teor de umidade indicou um baixo conteúdo de água no produto obtido.

A biomassa foi tratada com HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹ e os testes para determinação da área superficial específica indicaram que a biomassa tratada com NaOH 0,1 mol.L⁻¹ apresentou maior área superficial indicando que está deve apresentar maior capacidade de adsorção. Verificou-se que o pH a solução inicial é alterado pela adição da biomassa.

Verificou-se, entretanto, que o produto formado da ativação alcalina deve ter características de um trocador aniônico e não foi eficiente para remoção de cátions em solução, como se verificou para a adsorção do cobre.

Os testes de adsorção de cobre em função do pH mostraram que este elemento não é adsorvido na biomassa produzida nas condições desse trabalho. Dessa forma, não foram realizados os testes de efeito do tempo de contato e efeito da concentração inicial para este elemento. Uma sugestão de trabalho futuro é testar a adsorção de Cu com essas biomassas tratadas com solução ácida.

Os testes para determinação da eficiência da biomassa das macrófitas para remoção de manganês de soluções aquosas indicaram que a maior adsorção ocorre em pH 4 e tempo de contato entre 5 e 15 minutos. A biomassa *S. auriculata* foi a que demonstrou maior efetividade para remoção desse elemento.

A determinação dos parâmetros das isotermas indicou que a adsorção do Mn é melhor descrita pelo modelo de Langmuir, com uma capacidade máxima de adsorção de 15 mg kg⁻¹ e alta energia de ligação.

Os testes para determinação da eficiência da biomassa das macrófitas para remoção de vanádio de soluções aquosas indicaram que a maior adsorção ocorre em pH entre 2 e 6, sendo que o valor 6 foi o escolhido para os testes de efeito do tempo de contato e efeito da concentração inicial. Verificou-se que a partir dos primeiros 5 minutos de tempo de agitação as biomassas atingiram sua capacidade de adsorção. Os parâmetros das isotermas mostraram que a

adsorção na biomassa das macrófitas analisadas pode ser melhor descrita pelo modelo de Freundlich. Todas as amostras apresentaram espontaneidade para a reação com capacidade máxima de adsorção variando de 13 a 48 mg g⁻¹. A biomassa obtida de *E. Crassipes* foi a que apresentou a maior capacidade de adsorção para o vanádio. A biomassa da *E. densa* apresenta R²>90 indicando que ela pode ser utilizada para adsorção de vanádio em soluções com capacidade de 42,54 mg g⁻¹.

Os resultados obtidos nestes testes indicam que a biomassa de *Salvinia auriculata* pode ser utilizada como uma boa alternativa para remoção de íons Mn de soluções aquosas.

6.1 Recomendações

Para uma compreensão mais completa e trabalhos futuros relacionados as biomassas secas de macrófitas, sugere-se:

- ✓ A utilização de ativação ácida para tratamento e testes de adsorção.
- ✓ Testes de calorimetria com biomassa seca de macrófitas para produção de energia térmica.
- ✓ Produção de tijolos e argamassa com adição de biomassa de macrófitas.
- ✓ Realizar testes em tanques comm efluentes utilizando pellets confeccionados com as biomassas para adsorção em escala de produção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Vanadium and compounds**. Atlanta: 1992. 130p.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Copper**. Atlanta: 2004. 314p.

ALFASSI, Z. B. **Activation Analysis**. CRC Press. Florida, 1990.

BERTELLA, F, AJ SCHWANKE, C.W.W, LOPES, F.G, PENHA . **Estudo da ativação ácida de uma argila bentonita**, 2010 - Perspectiva, Erechim. v.34, n.127, p. 105-111, set/2010.

BINI, L.M., THOMAZ, S.M., MURPHY, K.J., CAMARGO, A.F.M.; 1999. **Aquatic macrophyte distribution in relation to water and sediment condition in the Itaipu reservoir**, Brazil. *Hydrobiologia*, 415: 147-154.

BRASIL. Resolução Conama nº 430, de 13 de maio de 2011. **Conama: O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 31 jul. 2017.

BURATTO, A. P.; Ferreira, E. S.; Rocha, R. D. C.; **Estudo da bio sorção de Cobre (II) utilizando Biomassa Fúngica de Pleurotus ostreatus**: Planejamento Fatorial. 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012.

CARIS, M. E.; ANDRADE, A. S. P.; PHILIPPI, L. S. **Determinação do potencial de biorremediação de nutrientes e bioindicação de águas residuárias da suinocultura por macrófitas flutuantes (Lemna minuta) - Efeito de altas taxas de nitrogênio amoniacal**. PESQUISA Evidência, Joaçaba, v. 8, n. 1-2, p. 85-102, jan./dez. 2008.

CHAGAS, G. G.; 2005. **Produção primaria da macrófita aquática submersa Egeria densa Planchon. na Lagoa do Campelo, RJ – Variação sazonal e produção diária**. Tese de Mestrado. Campos dos Goytacazes – RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 66p.

CHAMBERS P.A Lacoul P. Murphy, K.J, Thomaz, S.M (2008) **Global diversity of aquatic macrophytes infreshwater**. *Hidrobiologia* 579:1-13.

CHANG, J., A.R. Law and C.C. Chang, 1997. **Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of Pseudomonas aeruginosa PU21**. *Water Res.*, 31: 1651.

CETESB - **Relatório de Qualidade de Águas Interiores do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente/ Governo do Estado de São Paulo**, 1988. 166p.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**, Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis, 2003.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Publicada no DOU n.53, de 18 de março e 2005, seção 1, p. 58-63.

COOK, C. D. K.; URMI-KONIG, K. **A revision of the genus Egeria (Hydrocharitaceae)**. Aquatic Botany, v. 19, p. 73-96, 1984.

CORREA, M.R.; VELINI, E.D. e ARRUDA, D.P.. Teores de metais na biomassa de Egeria densa, Egeria najas e Ceratophyllum demersum. *Planta daninha* [online]. 2002, vol.20, n.spe, pp.45-49. ISSN 0100-8358. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-83582002000400005>. Acesso em 05 nov 2018.

COSTA, L. A. **Análise por ativação neutronica: estudo de interferências primárias nas determinações de alumínio, magnésio, manganês e sódio**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

COSTA, Yasmin.; SOUZA, Tiago.; REIS, Erivaldo.; SANTOS, Edilson. **Estudo cinético e de equilíbrio da bioadsorção de Cr(VI) de solução aquosas usando mesocarpo de maracujá-amarelo como bioadsorvente**. *Scientia Plena*, [s.l.], v. 11, n. 12, p.1-13, 4 dez. 2015. Mensal. Associação Sergipana de Ciência. <http://dx.doi.org/10.14808/sci.plena.2015.124201>. Disponível em: <<https://www.scientiaplena.org.br/sp/article/view/2637/1355>>. Acesso em: 03 out. 2017.

COUTINHO, Suellen Nobrega. **Estudo de bioacumulação de metais tóxicos e elementos traço em amostras de macrófitas aquáticas flutuantes do Reservatório Guarapiranga, São Paulo - SP, Brasil**. 2018. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018. doi:10.11606/D.85.2018.tde-13042018-162720. Acesso em: 2019-11-06.

C.S. MUNITA; GLASCOCK, M. D.; HAZENFRATZ.R. **Neutron Activation Analysis: An Overview**. Recent Advances in Analytical Technique. Atta-Ur-Rahman, S.A Ozkan, (Eds), vol. 3, 179-227, 2019

DEBRASSI, Aline; LARGURA, Maria Claudia Tonelli ; RODRIGUES, Clóvis Antonio. **Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados**. *Quím. Nova* [online]. 2011, vol.34, n.5, pp.764-770. ISSN 0100-4042. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422011000500007>.

DELAQUA, G.C.G. **Incorporação da biomassa seca de *salvinia auriculata* aubl. proveniente do processo de fitorremediação em cerâmica vermelha.** Dissertação (Mestrado) UENF, Campos dos Goytacazes – RJ (2016).

DEMIRBAS, A. (2008). **Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review.** J. Hazard. Mater., 157, 220-229, 2008.

DE SOETE, D.; GIBBELS, R.; HOSTE, J. **Neutron activation analysis.** London: John Wiley & Sons, 1972.

ESTEVES, Francisco de Assis. **Fundamentos de limnologia.** Rio de Janeiro: Interciência; FINEP, 1998.

ESTEVES, Francisco de Assis. **Fundamentos de Limnologia.** 3 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 626 p.

FENG, N. C.; Guo, X. Y.; Liang, S.; 2009. **Adsorption study of copper(II) by chemically modified orange peel.** J. Hazardous Materials, 164, 1286-1292.

FOO, K. Y., & HAMEED, B. H. (2011). **Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K₂CO₃ activation.** *Bioresource Technology*, 102(20), 9794–9799. doi:10.1016/j.biortech.2011.08.007

FOSTER I.O.L., S.M. CHARLSWORTH & S.B. PROFFITT. 1996. **Sediment-associated heavy metal distribution in urban fluvial and limnic systems, a case study of the River Sowe, U.K.** *Arch Hidrobiol., Beih Ergebn. Limnol.*, 47: 537-545.

GARCIA-SANCHEZ, A.; ÁLAVAREZ-AYUSO, E. **Sorption of Zn, Cd, and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters,** *Minerals Engineering*, v. 15, p. 539 -547, 2002.

GÓMEZ, F. E. et al. **Estudo comparativo entre lagoas de alta taxa de produção de algas e de macrófitas no tratamento secundário de esgoto sanitário.** 5º Congresso internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente, 2016.

GRAY, THEODORE; **The elements: Uma exploração visual dos átomos conhecidos no universo** – São Paulo, 240p. Blucher, 2011

HENDERSON, L. (2001). **Alien weeds and invasive plants. A complete guide to declared weeds and invaders in South Africa.** Plant Protection Research Institute Handbook No. 12, 300pp. PPR, ARC South Africa

HANSON M.J. & H.G. STEFAN. 1984. **Dide effects of 58 years of copper sulphate treatment of the Fairmont Lakes, Minnesota.** *Water Res. Bull.*, 20: 889-900.

HARAMOTO, T. & IKUSIMA, I.; 1988. **Life cycle of *Egeria densa* Planch. , an aquatic Plant naturalized in Japan.** Aquatic Botany. 30:389-403.

HENRY-SILVA, G. G.; CAMARGO, A. F. M. **Composição química de macrófitas aquáticas flutuantes utilizadas no tratamento de efluentes de aquicultura. Planta Daninha**, v. 24, n. 1, p. 21-28, 2006a.

HENRY-SILVA, G. G.; CAMARGO, A. F. M. **Efficiency of aquatic macrophytes to treat nile tilapia pond effluents.** Scientia Agricola., v. 63, n. 5, p. 433-438, 2006b.

HOROVITZ A.J.. **Spatial and temporal variations in suspended sediment and associated trace elements – requirement for sampling, data interpretation, and the determination of annual mass transport.** Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol., 47: 515-536. 1996.

HUSSEIN H, Ibrahim S. F, Kandeel, K and Moawad, H. (2004): “**Biosorption of heavy metals from waste water using pseudomonas specie**”. Electronic Journal of Biotechnology. Vol. 7 pp 1 – 11.

HYPOLITO, R.; ANDRADE, S.; EZAKI, S. **Geoquímica da interação água, rocha, solo: Estudos preliminares.** São Paulo: All Print, 2011. 450p.

IAEA. International atomic Energy Agency. **Uncertainty evaluation in instrumental and radio-chemical neutron activation analysis.** Vienna, 2004
Disponível em: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:35085588
Acesso em: 10 outubro 2017.

IAEA. International Atomic Energy Agency – **Aspects of operating a neutron activation analysis laboratory** – TEC-DOC-564. IAEA, Vienna; 1990.

IARC, International Agency for Research on Cancer. **Agents Classified by the IARC Monographs**, Volumes 1–100, 2010.

JALALI, R., Ghafourian, H., Asef, Y., Davarpanah, S. J. and Sepehr, S. (2002). **Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae.** J. Hazard. Mater., 92, 253- 262.

KAEWSARN, P., 2002. **Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae *Padina* sp.** Chemosphere, 47: 1081-1085.

KAHARA, S. N.; VERMAAT, J. E., 2003. **The effect of alkalinity on photosynthesis-light curves and inorganic carbon extraction capacity of freshwater macrophytes.** Aquatic Botany, 75, 217-227.

KAWAMURA, S. (1985) **Two stage filtration.** Journal AWWA, Denver, v. 77, n.12, p. 42-47, dez. 1985.

KURNIAWAN, T. A. Tonni., CHAN, Gilbert ., LO, Wai-hung.,BABEL, Sandhya. Improving Environmetal through **The Use of Solid Waste as Low-Cost Materials for Heavy Metal Removal from Contaminated Wastewater** . Sci. Total Environ. 366, p. 409, 2006.

LIMA, L.C.C. Isotermas de adsorção no estudo do comportamento de Cu e Pb em solos originais e tratados para remoção de matéria orgânica. (Dissertação de Mestrado) 2013.

LIMONS, R. S. **Avaliação do Potencial de Utilização da Macrófita Aquática Seca *Salvinia* sp. no Tratamento de Efluentes de Fecularia.** 2008, 101f. Dissertação – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

LORENZI, H. **Plantas daninhas do Brasil: terrestres, aquáticas, parasitas e tóxicas.** 2. ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum de Estudos da Flora, 1991. 440 p.

MAHESH W. Jayaweera , Jayakodi A. T. Dilhani , Ranil K. A. Kularatne & Suren L. J. Wijeyekoon (2007) **Biogas production from water hyacinth (*Eichhorniacrassipes* (Mart.) Solms) grown under different nitrogen concentrations**, Journal of Environmental Science and Health, Part A, 42:7, 925-932, DOI: 10.1080/10934520701369842

MARMIROLI, N.; MAESTRI, E. **Health implications of trace elements in the environment and the food chain.** In: PRASAD, M. N. V. (Ed.) Trace elements as contaminants and nutrients. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008. p. 23-54.

MATHEICKAL, J.T., YU, Q., WOODBURN, G.M., 1998, "Biosorption of cadmium(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea Potatorum*", Water Research, v.33, n.32, pp.335-342.

MIMURA, A.M Simões, Vieira, T.V de A, Martelli, P.B, Gorgulho, H de F. **Aplicação de casca de Arroz na adsorção de íons Cobre, Alumínio, Níquel e Zinco.** Química Nova, vol 33, n6 279-1284, 2010.

MÓDENES, A. N.; Pietrobelli, J. M. T. A.; Espinoza-quñones, F. R.; **biosorption by non-living aquatic macrophytes *Egeria densa*.** Water Science Technology, v. 60, n. 2, p. 293-300. 2009a

MÓDENES, A. N.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., SUZAKI, P. Y. R.; ALFLEN, V. L.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; 2009b. **Potencial de biossorção do zinco pela macrófita *egeria densa*.** Engenharia Sanitária Ambiental, v. 14, p. 465-470.

MONDARDO, E.; GONÇALVES JUNIOR, A.C. & SACON, E. 2006. **Uso da macrófi ta aquática (*Eichhornia crassipes*) na remoção de cobre e zinco em biofertilizante de origem suína,** Revista PUBLICATIO UEPG - Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Estadual de Ponta Grossa, 12 (2): 13-20.

MOREIRA, E. G.; SEO, D., VASCONCELLOS, M. B. A.; SAIKI, M. (2013) **Trace element determination in a mussel reference material using short irradiation instrumental neutron activation analysis**, *J Radioanal Nucl Chem* v. 296 p. 251–254

MOURA, K. OLIVEIRA. – **Utilização de escamas de peixe corvina para adsorção de cromo (VI) em meio aquoso – cinética de termodinâmica por calorimetria isotérmica continua**. São Cristóvão. 201f. : Il. 2011.

MUDHOO, Ackmez; GARG, Vinod; WANG, Shaobin. **Removal of heavy metals by biosorption**. *Environmental Chemistry Letters*. v.10, n.2, p.109-117, jun. 2012.

NASCIMENTO, J.M.; Silva, B. S.; Chaves, M. D.; Oliveira, J. D.; 2014. **Biosorção de íons Cd²⁺ e Pb²⁺ utilizando a biomassa de casca de pequi (Caryocar brasiliense Camb) modificada com ácido cítrico**. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, 8(1), 57 – 69.

NOLL, K. E., GOUNARIS, V., HOU, W. (1992). **Adsorption technology for air and water pollution control**. Lewis Publishers: Michigan 1992.

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

OLIVEIRA, Juliana de Almeida Silva. **Uso de macrófitas para remoção de metais em efluentes líquidos**. 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo.

OLIVEIRA, J. A.; COSTA, C. C. **Resumo do VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, Brasil, 2002.

OLIVEIRA, J. A. et al. **Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de salvinia e aguapé**. *R. Bras. Fisiol. Vegetal*, v. 13, n. 3, p. 329-341, 2001.

OLIVEIRA, J. A. **Efeito do cádmio sobre a absorção, a distribuição e a assimilação de enxofre em aguapé (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms) e salvinia (*Salvinia auriculata* Aubl.)**. Tese de Doutorado, UFV. 1998. 93p.

OUTRIDGE, P. M., NOLLER, B. N. (1991). **Accumulation of Toxic Trace Elements by Freshwater Vascular Plants. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, 1–63. doi:10.1007/978-1-4612-3196-7_1

ÖZTÜRK, A.T. ; A. AYAR, 2004. **Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by *Streptomyces coelicolor* A3(2)**. *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, 34: 105-111.

PENG, Xin-Wen; ZHONG, Lin-Xin; REN, Jun-Li; SUN, Run-Cang. **Highly Effective Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Macroporous XylanRich Hemicelluloses-Based Hydrogel**. Journal of agricultural and food chemistry. v.60, n.15, p.3909-3916, abr. 2012.

PEREIRA, Jessyca Emanuela Saraiva. **Biossorção de cobre em solução aquosa de utilizando os pós de folha de cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) e da carnaúba (*Copernicia prunifera*)** – Natal, 2017. 87f.:il.

PERRICH, Jerry R. Activated Carbon Adsorption. In: **Activated Carbon Adsorption For Wastewater Treatment**. CRC Press, 2018. p. 41-60.

PINO, Gabriela Alejandra Huamán. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Puc-rio, Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <http://www.nima.puc-rio.br/cursos/pdf/036_gabriela.pdf>. Acesso em: 01 out. 2017.

POMPÊO, Marcelo Luiz Martins; MOSCHINI-Carlos, Viviane. **Macrófitas aquáticas e perifiton, aspectos ecológicos e metodológicos**. Marcelo Luiz Martins Pompêo, Viviane Moschini-Carlos – São Carlos : RiMa, 2003.

POMPÊO, M.L.M. **Monitoramento e manejo de macrófitas aquáticas**. 2008, 19p. Artigo Ecologia Australis. Disponível em: <<http://www.oecologiaaustralis.org/ojs/index.php/oa/article/viewArticle/114>>. Acesso em fev. 2016.

POMPÊO, M.L.M. (COORDENADOR). **Macrófitas: as plantas aquáticas da Guarapiranga e a qualidade de nossas águas**, Revista do projeto Yporã: Proliferação de plantas aquáticas na represa Guarapiranga. São Paulo: SOS Guarapiranga, 38p. 2008b.

POMPÊO, M.L.M. **Monitoramento e manejo de macrófitas aquáticas em reservatórios tropicais brasileiros** / Marcelo Pompêo. -- São Paulo ; Instituto de Bio- ciências da USP, 2017. 138 p. : il. ISBN 978-85-85658-67-0 DOI 10.11606/9788585658670

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. Houston : NACE, 2. ed., 1974.)

PRADO, J. **Criptógamos do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga**, São Paulo, SP. Pteridophyta: 18. Salviniaceae. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/257930783>, consultado em: 20/02/2019.

RANDALL, John M.; HAUTALA, Earl; MCDONALD, Gary. **Binding of heavy metal ions by formaldehyde-polymerized peanut skins**. Journal Of Applied Polymer Science, [s.l.], v. 22, n. 2, p.379-387, fev. 1978. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1978.070220207>.

RODRIGUES, R. F.; Trevenzoli, R. L.; Santos, L. R. G.; Leão, V. A.; Botaro, V. R.; 2006. **Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico**. Eng. sanit. ambient. 11(1), 21-26.

RODRIGUES, M.E.F. **Levantamento florístico e distribuição de macrófitas aquáticas na Represa Guarapiranga, São Paulo, Brasil**, 2011. 217f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, Departamento de Botânica. São Paulo, 2011.

RYBICKA, E. H. **Metals and their chemical and mineralogical forms in industrial pollutants of the atmosphere**. Environmental Technology (Letters), v.10, n10, p 921-8, Oct. 1989.

SABESP. Companhia de Saneamento de São Paulo. **Tratamento de água**. Disponível em <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=47> consultado em 20/06/2019.

SAI. P. M. Satya and KRISHNAIAH. K. - **Development of the Pore-Size Distribution in Activated Carbon - Produced from Coconut Shell Char in a Fluidized-Bed Reactor - Industrial & Engineering Chemistry Research** **2005** 44 (1), 51-60 DOI: 10.1021/ie0400090

SAMPAIO, E.V.S.B.; OLIVEIRA, N.M.B. **Aproveitamento da macrófita aquática Egéria densa como adubo orgânico**. Planta Daninha, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 169-174, 2005

SCHAEFER, J. **Terrestrial manganese-53 – A new monitor of Earth surface processes**. Earth and Planetary Science Letters, 2006, v. 251, n. 3-4, p. 334-345.

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

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. Misra, M.; Smith, R. W.; **Eichhornia crassipes as biosorbent for a heavy metal ions**. Miner. Eng., 8: 979-988. 1995.

SCHNEIDER, Ivo André Homrich. **Biossorção de Metais Pesados com a Biomassa de Macrófitas Aquáticas**. 1995. 158 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e dos Materiais (ppgemm), Escola de Engenharia, Q.I. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (ufrgs), Porto Alegre, 1995. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/96089/000202084.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.- **Principles of Instrumental Analysis**. Fifth edition. Saunders College Publishing, EUA. 0-03-002078-6, 1998.

SEARS, G.W., **Determination of Specific Surface Area of Colloidal Silica by Titration with Sodium Hydroxide**. Anal. Chem., 28, 1981 (1956).

SEO, D., Vasconcellos, M. B. A.; Catharino, M. G. M.; Moreira, E. G.; Sousa, E. C. P. M.; Saiki, M. (2013) **Vanadium determination in Perna perna mussels** (Linnaeus, 1758: Mollusca, Bivalvia) by instrumental neutron activation analysis using the passive biomonitoring in the Santos coast, Brazil, *J Radioanal Nucl Chem* v. 296, p. 459–463.

SILVA, P. S. C.; SAUEIA C. H. R., OLIVEIRA. J. P.; LAZZERINI. F. T., **“Effective dose assessment due to Águas de Lindóia water ingestion”**, International Conference Environmental Radioactivity, Greece (2015)

SNOEYINK, V.L., SUMMERS, R.S. (1999). **Adsorption of organic compounds**. In AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. LETTERMAN, R.D. (technical ed.) Water quality and treatment. A handbook of communitywater supplies. McGraw Hill, Nova Iorque, 5 ed.

SOUZA, I.A.V.B.; SILVA, T.P.B.; ABUD, A.K.S. **Remoção do azul de metileno em adsorventes oriundos de resíduos de coco, de milho e de camarão**. In: XI Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2016, Aracaju.

STRASKRABA, Milan e TUNDISI, José Galizia. **Gerenciamento da qualidade da água de represas**. São Carlos-SP, ILEC/IEE, 2000 (Diretrizes para o gerenciamento de lagos; v.1)

SUÑE. N.; SÁNCHEZ G, CAFFARATTI S, MAINE MA.- **Cadmium and chromium removal kinetics from solution by two aquatic macrophytes**. Environ. Poll., v. 145, p. 467-473, 2007.

TEIXEIRA, D. A.; * Santos, A. S.; Pantoja, L. A.; Brito, P. L.; Costa, A. S. V. - **Produção de Etanol de Segunda Geração a Partir de Aguapé: Uma Revisão** *Rev. Virtual Quim.*, 2019, 11 (1), 127-143.: disponível em HTTP://<http://rvq.sbg.org.br/imagebank/pdf/v11n1a10.pdf>

TUNDISI, José Galizia. **Água no século XXI: enfrentando a escassez**. – São Carlos: RiMa, IIE, 2. Ed., 2005.

TUNDISI, José Galizia. REBOUÇAS, Aldo da Cunha. BRAGA, Benedito. - **Águas Doces no Brasil: Capital Ecológico, uso e conservação** - São Paulo: Escrituras Editora, 1999. Pg 48-50, 261,351.

VOLESKY, B; **Sorption and biosorption**, BV-Sorbex, Inc., Quebec: St.Lambert, 2004. 326p.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos. vol. 1. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: UFMG, 2005. 452 p.

XU, DI., XIAOLI TAN, CHANGLUN CHEN, XIANGKE WANG. **Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes** / *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 407–416

YU, Q.; Matheical, J.T.; Yin, P.; Ksewsarn, P.; - **Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass**. *Water Res.*, 1534: 1534-1537. 1999

ZEMAN, C., RICH, M.; ROSE, J. **World water resources: Trends, challenges, and solutions**. *Reviews in Environmental and Science Bio/Technology*, v. 5, p. 333-346, 2006.

WELZ, B.; SPERLING M., **Atomic absorption Spectrometry**, 3^a ed., VCH, Weinheim, 1999.

WHO – World Health Organization. **Cooper**. Geneva: WHO, 1998. 360p (Environmental Health Criteria 2003). Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ech/ech/ech200.htm#SubsectionNumber:10.5.1>> Acesso em 15 jun. 2017.

WHO - **Manganese in drinking-water**. *Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. (2003) Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/104).