

# CAPÍTULO 9

## ESTUDOS SIMULADOS DE ADSORÇÃO DE CHUMBO COM A MACRÓFITA AQUÁTICA CABOMBA CAROLINIANA COMO BIORSORVENTE

**Adriano Cosme Pereira Lima**  
**Tahise Neiva Campodonio**  
**José Luiz Cunha Cordeiro**  
**Taise Bomfim de Jesus**  
**Suzana Modesto de Oliveira Brito**

### RESUMO

Dentre os elementos que contaminam os corpos hídricos, o chumbo se destaca pois pode se dissolver na coluna d'água, acumular nos sedimentos e ser incorporado na matéria orgânica em suspensão ou pela biota aquática. Este trabalho estuda a adsorção de chumbo pela da biomassa de Cabomba caroliniana, para viabilizar seu potencial como biossorvente no tratamento de áreas contaminadas. O material foi coletado manualmente e seco em estufa, triturado e peneirado para ajuste de granulometria. A caracterização do material foi feita por difratometria de raios x, análise térmica, acidez e basicidade superficial e pH de carga zero. Os testes de adsorção foram feitos em batelada, variando-se a concentração inicial, o tempo de contato e a temperatura. A cabomba se mostrou um adsorvente promissor para Pb(II), com capacidade de adsorção de Langmuir de 0,18 mg de Pb(II) por grama de adsorvente. A cinética do processo é descrita pela equação de pseudo-segunda ordem e a difusão na solução é a etapa limitante da velocidade do processo. O processo é exotérmico, ocorre com diminuição de entropia e as energias livres de Gibbs obtidas indicam que o processo é espontâneo em temperaturas próximas a ambiente. Os resultados termodinâmicos também indicam um processo de adsorção física.

**PALAVRAS-CHAVE:** Bioadsorção. Macrófitas Aquáticas. Adsorção de Chumbo.

### 1. INTRODUÇÃO

A água tem diversos usos desde o surgimento da humanidade e sempre foi determinante não só para a sobrevivência dos seres vivos, como também para o desenvolvimento econômico. Contudo, diversos estudos têm revelado que nos últimos anos a qualidade ambiental das bacias hidrográficas tem sido comprometida pelas atividades antrópicas sem planejamento, o que tem contribuído para a degradação da qualidade e disponibilidade de água (ALMEIDA-FURANO, 2010; TORRES, 2013; SILVA, 2015).

Análises de compartimentos aquáticos têm constatado elementos químicos acima dos limites permitidos pela legislação nos ecossistemas aquáticos (RAI, 2010; TRINDADE, 2012; DE JESUS, 2015). Os maiores problemas de alguns elementos químicos nos diferentes compartimentos ambientais são a toxicidade e permanência no ambiente, podendo ser transferidos e acumulados dentro da cadeia trófica.

Dentre os elementos químicos que desaguam nos corpos hídricos, provenientes das atividades antrópicas, o chumbo se destaca pelo poder de se dissolver na coluna d'água,

acumular nos sedimentos, ser incorporado na matéria orgânica em suspensão ou pela biota aquática, podendo ser transferido para a cadeia alimentar, prejudicando a saúde, a segurança e o bem-estar da população e dos organismos aquáticos (RAI, 2010; ESPINOZA-QUIÑONES, 2009; WU, 2012).

A biorremediação de metais pesados é uma das tecnologias mais promissoras para purificação de corpos d'água, com a vantagem do uso de biomateriais de baixo custo e ambientalmente sustentáveis. Dentro do grupo dos vegetais aquáticos, encontram-se as macrófitas, que exercem grande importância ambiental e ecológica, tanto em ambientes aquáticos como terrestres, pois funcionam como refúgio de aves e predadores, servem de substrato para algas e invertebrados, são fornecedores de alimentos para peixes e anfíbios, além de participar do equilíbrio dos ciclos biogeoquímicos (SHABANI, 2012).

Entretanto, a grande produção de biomassa vegetal gerada por essas espécies pode gerar efeitos negativos para o corpo d'água, como a formação de lodo, redução da profundidade, aumento da demanda de oxigênio, liberação de mau cheiro, redução da circulação das águas e falta de luminosidade, contribuindo com isso para a eutrofização, inviabilizando a navegação, a pesca e as atividades recreativas (BRANCO, 1986). O uso dessa biomassa como adsorvente em processos de adsorção externos ao meio aquático pode ser uma forma interessante de aproveitar o excesso de plantas no ambiente e ainda remover metais pesados de efluentes poluídos.

Diversos métodos têm sido propostos na literatura para remoção de chumbo de soluções aquosas, como adsorção, fotocatalise, filtração com membranas, eletrólise, entre outros. A adsorção é considerada uma das melhores técnicas para remoção de metais pesados, mas o alto custo de alguns adsorventes limita o uso deste procedimento (SILVA, 2018).

Para ser considerado como de baixo custo, um adsorvente deve ter alta seletividade, facilitar a separação rápida, possuir cinética e termodinâmica favoráveis ao processo de adsorção e estar disponível como subproduto de processos agrícolas ou industriais, ou como material natural em grande quantidade (TRIPATHI, 2015; BABEL, 2003).

Materiais lignocelulósicos parecem se comportar como bons adsorventes para diversos poluentes e diferentes tratamentos físicos e/ou químicos têm sido aplicados a esses materiais para melhorar sua capacidade de adsorção (SABA, 2016). Esses biossorventes são de origem natural e geralmente estão disponíveis em grande quantidade, o que torna o processo de biossorção atraente do ponto de vista econômico (JACQUES, 2007).

Para Espinoza-Quiñones *et al.* (2009), a técnica de adsorção de metais pesados por plantas aquáticas não vivas é uma alternativa viável para a remoção de poluentes de ambientes aquáticos. O uso de macrófitas aquáticas como adsorvente para metais pesados é considerado eficiente por diversos autores (MÓDENES, 2009). Além disso, reduz custos e gera menos rejeitos, com a grande vantagem de controlar o excesso de plantas nos ecossistemas aquáticos, minimizando os impactos negativos sobre a pesca, geração de energia, navegação e lazer.

A *Cabomba caroliniana* é uma espécie de macrófita aquática pertencente à família Cabombaceae, que é produzida em grandes quantidades em águas doces e ambientes lênticos, ocorrendo desde as regiões de climas temperados até as de climas tropicais. Descrita por A. Gray é a mais cultivada no continente americano, sendo conhecida popularmente como cabomba-verde. Segundo Lima *et al.* (2014) a cabomba é uma espécie capaz de absorver e acumular chumbo nos seus tecidos vegetais vivos.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção de chumbo pela da biomassa inativa de *Cabomba caroliniana*, em ambiente simulado de bancada para viabilizar seu potencial como biossorvente no tratamento de áreas contaminadas.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Coleta e preparação do bioadsorvente

O material foi coletado manualmente e acondicionado em sacos plásticos perfurados para proporcionar o escoamento da água e evitar a decomposição anaeróbica. As amostras foram inicialmente lavadas em água corrente para a eliminação de detritos e matéria orgânica. Após a lavagem, foram colocadas para secar ao sol, em temperatura ambiente. Em seguida, foram secas em estufa com circulação de ar a 65 C° por 48 horas. Após esse período, todo o material foi triturado em moinho do tipo IKA A11 Basic S32 e peneirado em malha de 2,0 mm. Não foram feitos outros tratamentos no material.

### 2.2. Caracterização física do adsorvente

Os difratogramas de Raios-X das amostras foram obtidos com um equipamento Shimadzu XRD-6000, operando com radiação CuK $\alpha$  em voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA e monocromador de grafite, na região de 5 – 80° 2 $\theta$  com velocidade de 2°.min<sup>-1</sup>.

As análises de TG e DTA foram feitas em um equipamento Shimadzu TGA-60H, de 25 a 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> sob fluxo de ar sintético de 50 mL/min.

### 2.3. Reagentes e soluções

Para os testes de adsorção foram preparadas soluções contendo íons  $\text{Pb}^{2+}$  na faixa de concentrações de  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , a partir de solução padrão de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  Specsol. Essas soluções foram usadas tanto para os testes de adsorção como para as curvas de calibração.

### 2.4. Testes de adsorção

Alíquotas de 25 mL das soluções de  $\text{Pb}^{2+}$  de concentração variando entre  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  foram colocadas em erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se 0,5 g do biossorvente. As amostras foram então submetidas à agitação à temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , por períodos de 2, 6, 12 e 24 horas.

Após cada período, as soluções foram filtradas e a concentração final de  $\text{Pb}^{2+}$  foi determinada por espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS) em equipamento Avanta GBC, modelo HG-3000 com chama ar-acetileno e com lâmpada de cátodo-oco de Pb, no comprimento de onda de 217 nm.

### 2.5. pH das suspensões de adsorvente

O procedimento foi o mesmo adotado por Al-Degs *et al* (2000). As amostras foram agitadas em água destilada numa proporção de 10% (m/v) por 3 horas a temperatura ambiente e o pH foi medido com um potenciômetro MARTE MB-10 e um eletrodo de vidro.

### 2.6. Acidez e basicidade superficiais

Os estudos de acidez e basicidade superficiais foram feitos de acordo com Al-Degs *et al*. (2000). Para determinação da acidez superficial as amostras foram agitadas em 10 mL de uma solução  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de hidróxido de sódio por 24 horas a temperatura ambiente. Após esse período as amostras foram filtradas e o NaOH remanescente na solução foi titulado com ácido clorídrico  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  utilizando um potenciômetro MARTE MB-10 e um eletrodo de vidro. A basicidade da superfície foi determinada de modo similar, usando uma solução de HCl  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  para agitação. O ácido residual foi titulado com NaOH  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . Os resultados foram expressos em mmol de  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  por grama de adsorvente.

### 2.7. pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )

O pH de carga zero das amostras foi determinado conforme descrito em Brito *et al* (2010). Doze frascos contendo soluções de pH na faixa de 2 a 13 ( $\text{pH}_0$ ) e 0,1g de adsorvente foram agitados por 24 horas a temperatura ambiente e o pH final foi medido com um potenciômetro MARTE MB-10 e um eletrodo de vidro. A diferença entre o pH final e o pH

inicial ( $\Delta\text{pH}$ ) foi plotada versus o pH inicial e o ponto onde  $\Delta\text{pH} = 0$  foi tomado como pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ).

## 2.8. Efeito do pH da solução na adsorção

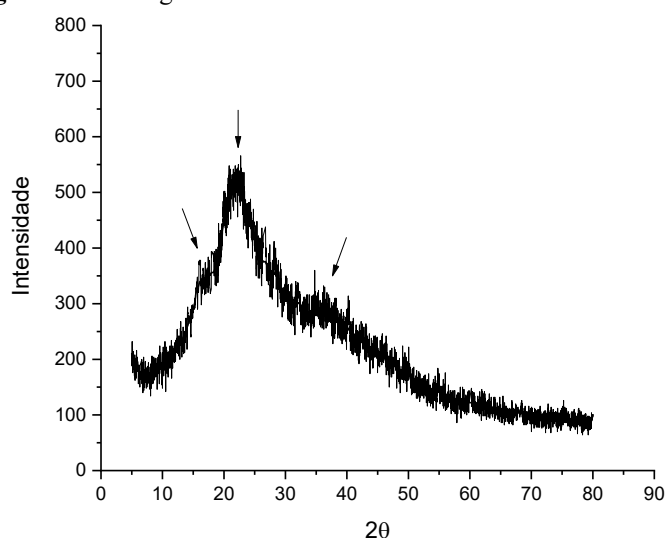
Para estudar o efeito do pH na adsorção, o pH das soluções de íons  $\text{Pb}^{2+}$  foi ajustado na faixa de 2 a 12 através da adição de  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ou  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . As soluções, com concentração inicial de  $0,1$  a  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , foram então agitadas com  $0,5 \text{ g}$  de adsorvente, à temperatura ambiente por 24 horas. As concentrações finais foram medidas por espectrometria de absorção atômica de chama em equipamento Avanta GBC, modelo HG-3000 com chama ar-acetileno e lâmpada de cátodo-oco de  $\text{Pb}$ , no comprimento de onda de  $217 \text{ nm}$ . O pH foi medido usando um potenciômetro MARTE MB-10 com eletrodo de vidro.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Difratoograma de raios-X

O difratograma de raios x da cabomba é mostrado na figura 1. O difratograma é típico de materiais vegetais, com baixa cristalinidade.

**Figura 1:** Difratoograma de Raios X da amostra de Cabomba-verde.



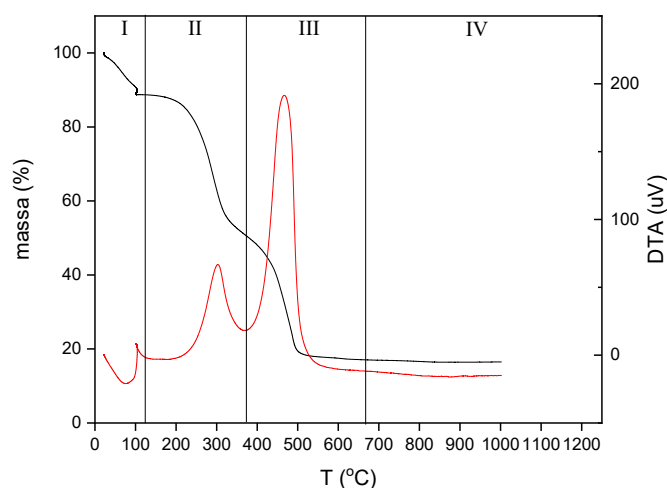
Fonte: Autoria própria (2022).

O ombro a cerca de  $16^\circ 2\theta$  pode ser atribuído a sobreposição dos picos correspondentes aos planos  $(1,-1,0)$  e  $(1,1,0)$  da celulose em amostras com alto conteúdo de material não cristalino, como lignina e hemicelulose, conforme já reportado por Tserki *et al* (2005) e Ghali *et al* (2009) [24]. Os picos a  $22^\circ 2\theta$  e  $34,9^\circ 2\theta$  correspondem aos planos  $(0,0,2)$  e  $(0,4,0)$  da celulose, respectivamente (MARTIN, 2009; PARK, 2010). Esses resultados mostram que o material é formado principalmente por lignina e celulose, como esperado de material vegetal.

### 3.2. Análise Termogravimétrica

A figura 2 mostra o resultado da análise termogravimétrica da cabomba-verde em atmosfera de ar sintético.

**Figura 2:** Análise termogravimétrica da cabomba verde em atmosfera de ar sintético.



**Fonte:** Autoria própria (2022).

Pode-se observar a presença de quatro regiões de perda de massa no gráfico. A região I, até aproximadamente 120°C pode ser atribuída a evaporação de água. A região II, que vai de 120 a 370°C, com um máximo em 300°C, pode ser atribuída a decomposição da celulose e hemicelulose em ar (SILVA, 2016; YANG, 2007). A região III, que vai de aproximadamente 370°C até 670°C, com um máximo em 470°C, pode ser atribuída à decomposição da lignina (PATHAK, 2016). A região IV do gráfico corresponde ao material totalmente transformado em cinzas.

### 3.3. Estudos de acidez e basicidade da superfície

A tabela 1 mostra os resultados de acidez e basicidade superficiais para a amostra de cabomba-verde.

**Tabela 1:** Acidez e basicidade da superfície da amostra de cabomba-verde.

<b>Acidez (mmolH<sup>+</sup>/g)</b>	0,82
<b>Basicidade (mmolOH<sup>-</sup>/g)</b>	0,58

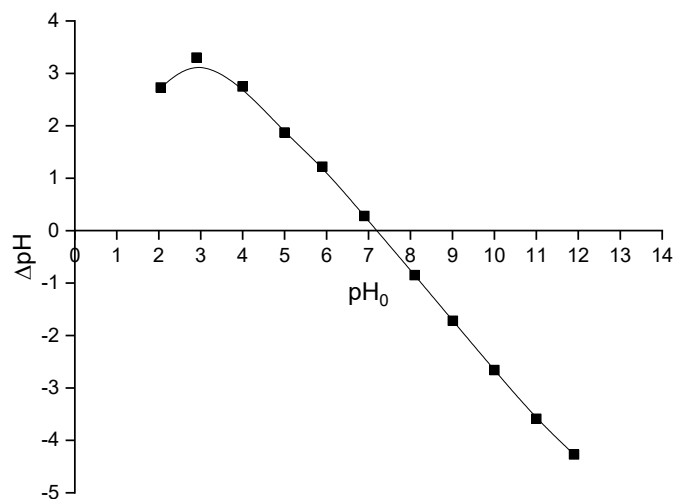
**Fonte:** Autoria própria (2022).

A amostra apresenta maior quantidade de sítios ácidos, indicando que pode ser um bom adsorvente para poluentes catiônicos como sugerido por Pathak *et al.* (2016).

### 3.4. pH do ponto de carga zero

O pH do ponto de carga zero dá indicações sobre o grau de ionização da superfície do adsorvente e sua possível interação com o adsorbato. A Figura 3 mostra os resultados da determinação do pH do ponto de carga zero para a amostra de cabomba-verde.

Figura 3: Determinação do pH do ponto de carga zero para a amostra de cabomba-verde.



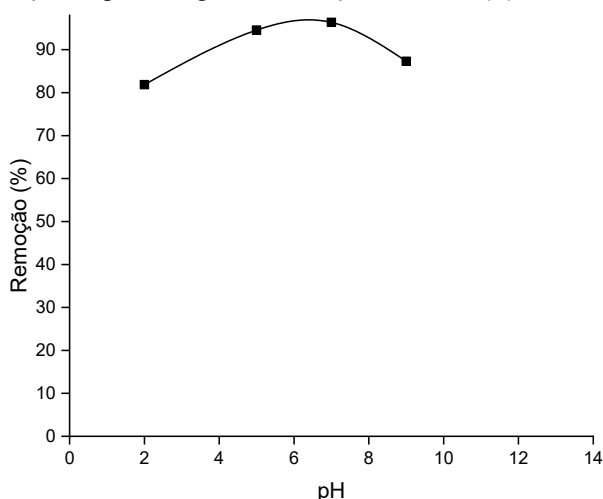
Fonte: Autoria própria (2022).

Geralmente a superfície do adsorvente se torna positiva se aceitar prótons da solução ou negativa se perder prótons para a solução. O pH onde a superfície do adsorvente é neutra é representado como  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (CEROVIC, 2007). O pH do ponto de carga zero para a cabomba verde é foi encontrado como sendo 7,20. Isso significa que em  $\text{pH} > 7,20$  a superfície da cabomba verde é negativamente carregada e em  $\text{pH} < 7,20$  a superfície se torna carregada positivamente. Dessa forma, um aumento no pH da solução deve favorecer a adsorção de íons  $\text{Pb(II)}$ .

### 3.5. Efeito do pH da solução na adsorção

A variação da remoção de chumbo com o pH é mostrada na Figura 4. Pode-se observar que ocorre um aumento na remoção com o aumento do pH até aproximadamente  $\text{pH} = 7,00$  quando a remoção começa a diminuir. Este comportamento está de acordo com os resultados de pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 7,20$ ), que indicam que a adsorção de chumbo deve aumentar com o aumento do pH. Em baixos valores de pH os sítios de adsorção podem estar ocupados pelos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ , o que reduz as vacâncias para adsorção de chumbo (KUMAR, 2014), enquanto a diminuição da adsorção acima de  $\text{pH} = 7$  pode ser atribuída à formação de hidróxidos de chumbo (KUMAR, 2014; NOVAIS, 2016). Para os experimentos posteriores, adotou-se o  $\text{pH} = 7,0$  como parâmetro de controle.

**Figura 4:** Variação da porcentagem de remoção do íon Pb(II) da solução com o pH.

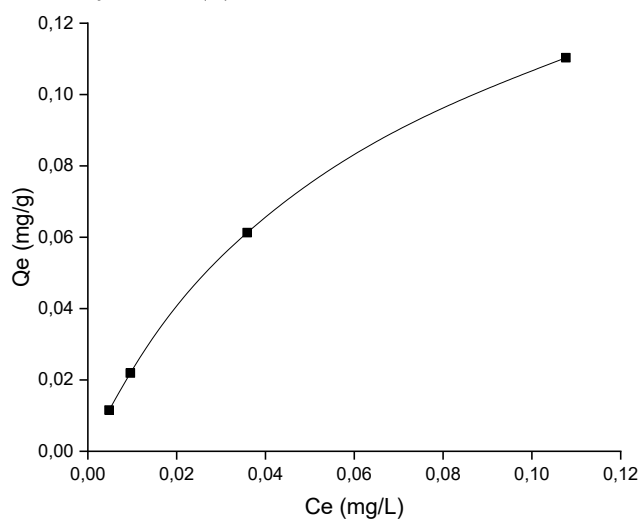


Fonte: Autoria própria (2022).

### 3.6. Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção de Pb(II) sobre cabomba verde para um tempo de contato de 24 horas, à temperatura ambiente e pH = 7,00 é mostrada na Figura 5.

**Figura 5:** Isoterma de adsorção de Pb(II) sobre cabomba verde. T = 298K, t = 24 horas, pH = 7,00.



Fonte: Autoria própria (2022).

A linearização das isotermas foi feita segundo os modelos de Langmuir e Freundlich e as figuras 6 e 7 mostram o resultado obtido. A isoterma de Langmuir e sua forma linearizada são descritas pelas equações 1 e 2, respectivamente. A isoterma de Freundlich e sua equação linearizada são representadas pelas equações 3 e 4, respectivamente.

$$\text{Equação 1} \quad Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

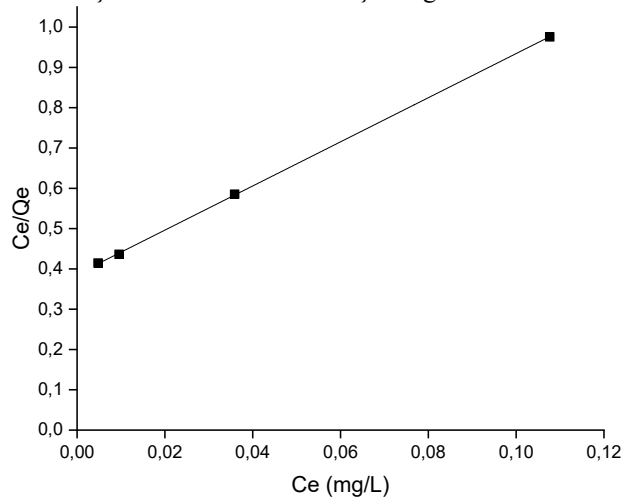
$$\text{Equação 2} \quad \frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{K_L Q_{\max}}$$



Equação 3 
$$Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

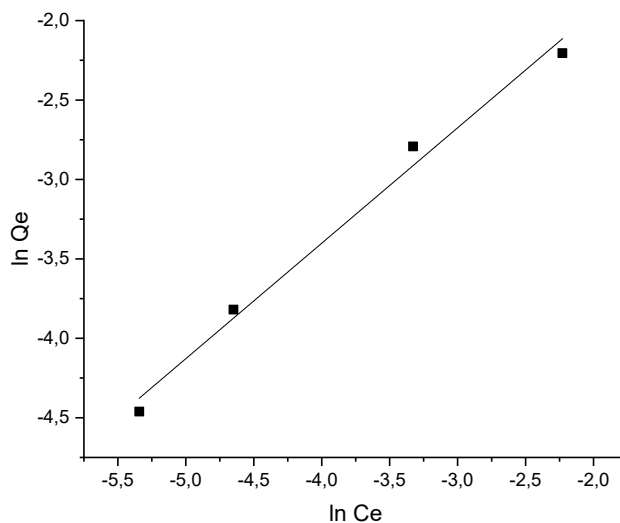
Equação 4 
$$\ln Q_e = \frac{1}{K_F} + \frac{1}{n} \ln C_e$$

**Figura 6:** Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de Langmuir.



Fonte: Autoria própria (2022).

**Figura 7:** Linearização da isoterma de adsorção segundo o modelo de Freundlich.



Fonte: Autoria própria (2022).

**Tabela 2:** Parâmetros das Isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de Pb(II) sobre cabomba verde.

Langmuir			Freundlich		
$Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_F$ (L.mg <sup>-1</sup> )	n	$R^2$
0,18	14,16	0,9999	-	1,38	0,9894

Fonte: Autoria própria (2022).

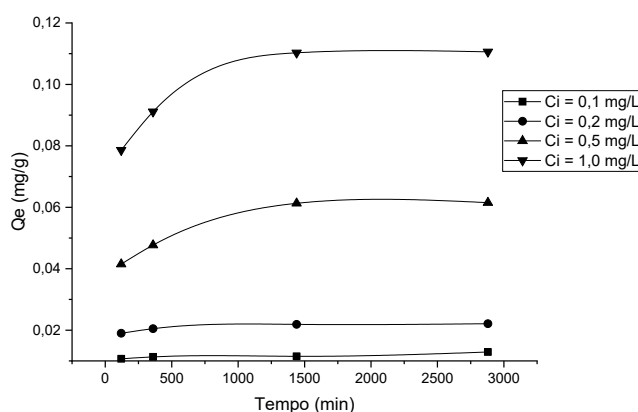
Apesar dos dois modelos apresentarem altos coeficientes de correlação com os dados experimentais, o modelo de Freundlich possui intersecção negativa, impossibilitando a

interpretação do valor (negativo) da constante de Freundlich. Desse modo, podemos concluir que o modelo que melhor descreve a adsorção de íons Pb(II) sobre cabomba verde é o modelo de Langmuir. A constante de Langmuir possui um valor alto, indicando que a adsorção é favorável, com capacidade máxima de 0,18 mg de Pb(II) por grama de adsorvente.

### 3.7. Estudos cinéticos

A adsorção de chumbo em cabomba verde foi estudada em função do tempo de contato para determinar o modelo cinético que descreve melhor o processo de adsorção. Os resultados de variação de quantidade adsorvida com o tempo e com as concentrações iniciais são mostrados na figura 8.

**Figura 8:** Variação da quantidade de chumbo adsorvida com o tempo de contato e com as concentrações iniciais. T = 298K, pH = 7,0.



Fonte: Autoria própria (2022).

Os resultados da Figura 8 mostram que a adsorção de chumbo atinge o equilíbrio em cerca de 24 horas para todas as concentrações iniciais. A quantidade adsorvida aumenta com o aumento da concentração inicial. A cinética deste processo de adsorção foi estudada pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

A equação 5 mostra o modelo de pseudo-primeira ordem proposto por Lagergren em sua forma linear (HO, 2003).

$$\text{Equação 5} \quad \log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_{ad}}{2,303} t$$

Onde: Q<sub>e</sub> e Q<sub>t</sub> são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t (mg/g); k<sub>ad</sub> é a constante de velocidade de adsorção (min<sup>-1</sup>) e t é o tempo (min).

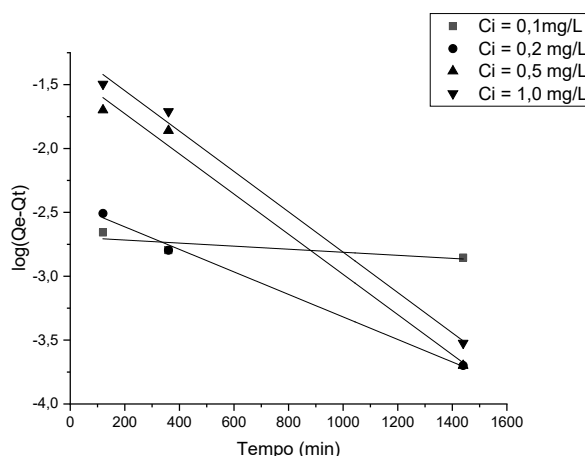
Ho *et al* (2003, 2004), propuseram que o modelo de pseudo-segunda ordem descreve melhor a adsorção de corantes sobre materiais de baixo custo. A equação 6 apresenta a forma linear deste modelo proposta por Ho *et al.* (2004).

Equação 6 
$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t$$

Onde  $Q_e$  e  $Q_t$  são as quantidades adsorvidas (mg.g<sup>-1</sup>) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min) e  $k$  é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

A figura 9 mostra o gráfico obtido para modelagem de pseudo-primeira ordem, à temperatura ambiente.

**Figura 9:** Plot de pseudo-primeira ordem para adsorção de negro de eriocromo sobre casca de maracujá.  $C_i = 100$  mg/L,  $T = 298$ K,  $pH = 6,8$ .

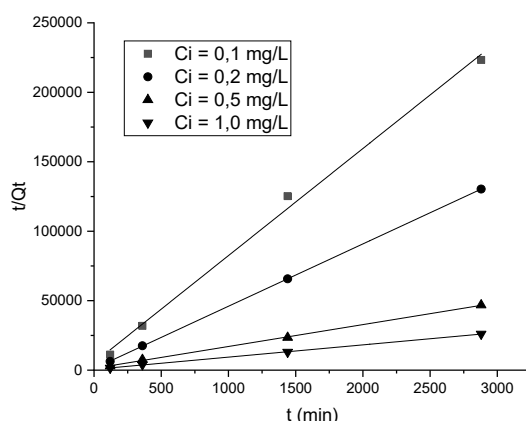


Fonte: Autoria própria (2022).

Os plots lineares de  $\log_{10}(Q_e - Q_t)$  versus  $t$  apresentaram coeficientes de correlação linear baixos, indicando que este modelo não descreve a cinética de adsorção do chumbo sobre a cabomba verde. Mesmo nas amostras em que o coeficiente de correlação linear se aproximou da unidade o cálculo da quantidade adsorvida no equilíbrio ( $Q_e$ ) apresentou resultados muito distantes dos obtidos experimentalmente, confirmando que o modelo de pseudo-primeira ordem não é adequado para descrever os resultados obtidos.

A figura 10 mostra o gráfico obtido para modelagem de pseudo segunda ordem para adsorção de chumbo sobre cabomba verde à temperatura ambiente.

**Figura 10:** Plot de pseudo-segunda ordem para adsorção de chumbo sobre cabomba verde, T = 298K, pH = 6,8.



**Fonte:** Autoria própria (2022).

Os resultados obtidos para os coeficientes de correlação foram maiores que 0,999 para todas as amostras testadas, indicando que o modelo de pseudo-segunda ordem descreve bem a adsorção de chumbo sobre cabomba verde. O modelo de pseudo-segunda ordem assume que pode existir troca iônica entre o adsorvato e o adsorvente. No entanto, os dados termodinâmicos, mostrados na próxima seção, não indicam que processos químicos estejam ocorrendo neste sistema. Assim, o modelo de pseudo-segunda ordem é uma boa descrição matemática do processo, mas não dá indicação sobre o mecanismo de adsorção que está ocorrendo.

A Tabela 3 mostra os parâmetros obtidos para essa modelagem.

**Tabela 3:** Parâmetros obtidos para a modelagem cinética da adsorção de chumbo sobre cabomba verde T = 298K, pH = 7,0.

MODELO CINÉTICO	PARÂMETROS	Ci (mg/L)			
		0,1	0,2	0,5	1,0
PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM	$k_{ad} \text{ (min}^{-1}) \times 10^3$	0,20	2,1	3,7	3,6
	$Q_e \text{ (mg/g)}$	0,002	0,004	0,072	0,058
	$Q_e \text{ EXP (mg/g)}$	0,0129	0,0221	0,0615	0,1106
	$R^2$	0,6959	0,9962	0,9902	0,9944
PSEUDO-SEGUNDA ORDEM	$k_2 \text{ (g/mg.min)} \times 10^2$	1,10	1,72	0,19	0,14
	$Q_e \text{ (mg/g)}$	0,0130	0,0223	0,0635	0,1134
	$Q_e \text{ EXP (mg/g)}$	0,0129	0,0221	0,0615	0,1134

**Fonte:** Autoria própria (2022).

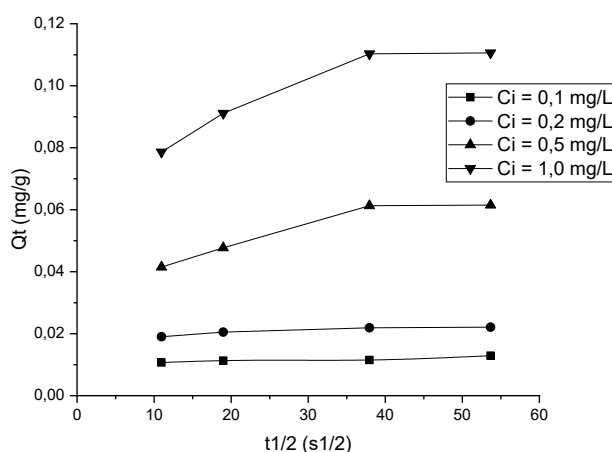
O mecanismo do processo de adsorção nem sempre fica claro a partir dos modelos utilizados neste trabalho. Além disso, a adsorção em fase líquida está sempre sujeita a etapas limitantes da velocidade, como a difusão no filme e a difusão intra-partícula. Para estudar a etapa limitante da velocidade deste processo, utilizou-se o modelo de Weber e Morris, como descrito por Tan (2017). A equação matemática do modelo está representada na equação 7:

Equação 7 
$$Q_t = k_i \sqrt{t} + c$$

onde  $k_i$  é a constante de velocidade de difusão intrapartícula ( $\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ). Um gráfico de  $Q_t$  versus  $t^{1/2}$  deve ser uma linha reta cuja inclinação dá o valor da constante de difusão. Se  $c \neq 0$  a difusão intrapartícula não é o único processo controlando a velocidade.

A Figura 11 mostra os gráficos de Weber-Morris para o processo de adsorção de chumbo sobre cabomba verde, em  $\text{pH} = 7,0$  e temperatura ambiente (298K).

**Figura 11:** Diagramas de Weber-Morris para adsorção de Pb(II) sobre cabomba verde,  $T = 298\text{K}$ ,  $\text{pH} = 7,0$ .



Fonte: Autoria própria (2022).

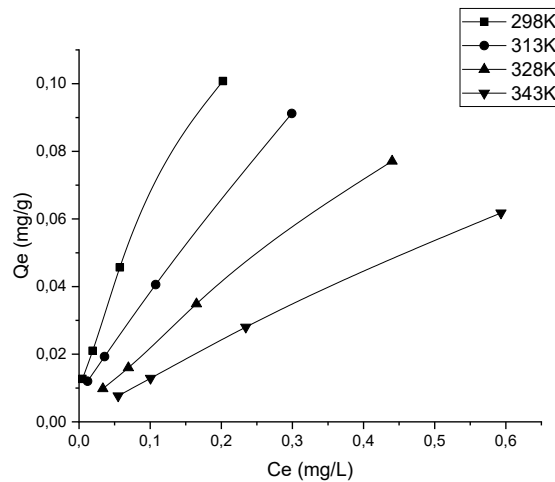
Pode-se observar que os gráficos são lineares, mas não passam pela origem, indicando que a difusão intrapartícula não é o principal fator determinante da velocidade de adsorção. Para concentrações mais baixas observa-se apenas uma etapa de difusão, indicando que apenas a difusão na solução está influenciando a velocidade de adsorção. Para as concentrações mais altas, no entanto, os gráficos mostram duas etapas de difusão, que podem ser atribuídas a difusão na solução e difusão no filme líquido que rodeia a partícula. O conjunto de resultados mostra que a etapa limitante do processo provavelmente foi a difusão na solução.

Os estudos cinéticos, portanto, indicam que a cinética do processo pode ser descrita matematicamente pelo modelo de pseudo-segunda ordem, mas que as limitações difusionais na solução, que podem ser devidas a velocidade de agitação utilizada nos experimentos, estão influenciando no processo.

### 3.8. Efeito da temperatura e variáveis termodinâmicas

A Figura 12 mostra as isotermas de adsorção de chumbo sobre cabomba verde nas temperaturas estudadas nesse trabalho.

**Figura 12:** Isotermas de adsorção nas temperaturas utilizadas neste trabalho.



Fonte: Autoria própria (2022).

A quantidade adsorvida decresce com o aumento da temperatura, como esperado para um processo exotérmico. Os valores dos parâmetros termodinâmicos, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, bem como as constantes de equilíbrio foram determinados utilizando-se as equações 8 a 10 e estão resumidos na Tabela 5.

Equação 8 
$$\log K_C = -\frac{\Delta H^0}{2,303RT} + \frac{\Delta S^0}{2,303R}$$

Equação 9 
$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C$$

Equação 10 
$$K_C = \frac{C_{ads}}{C_e}$$

**Tabela 5:** Parâmetros termodinâmicos obtidos para a adsorção de chumbo sobre cabomba verde  $C_i = 100 \text{ mg/L}$

AMOSTRA	T (°K)	$K_C$	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/K.mol)	$\Delta G^0$ (kJ/mol)
cabomba	298	26,46	-54,73	-163,75	-8,11
	313	9,98			-6,00
	328	2,93			-2,93
	343	1,40			-0,95

Fonte: Autoria própria (2022).

Os resultados dos estudos termodinâmicos indicam que o processo de adsorção é exotérmico para todas as amostras testadas, suportando os resultados de diminuição de capacidade de adsorção com o aumento da temperatura mostrado na Figura 12. O processo ocorre com diminuição de entropia, o que já era esperado visto que as moléculas estão mais organizadas quando adsorvidas sobre a superfície do que em solução.

Os resultados obtidos para energia livre de Gibbs indicam que a adsorção de chumbo sobre cabomba verde é espontâneo em todas as temperaturas testadas, se tornando cada vez menos espontâneo a medida em que a temperatura aumenta. Esse resultado confirma a suposição de que o processo é principalmente adsorção física.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A cabomba verde se mostrou um adsorvente promissor para o cátion Pb(II), com capacidade de adsorção de Langmuir de 0,18 mg de Pb(II) por grama de adsorvente, uma capacidade muito acima dos limites permitidos para a presença de chumbo em água.

A cinética do processo pode ser descrita matematicamente pela equação de pseudo-segunda ordem e os estudos de difusão mostraram que a difusão na solução está influenciando nos resultados, sendo a etapa limitante da velocidade do processo.

A adsorção de chumbo sobre cabomba verde é um processo exotérmico, que ocorre com diminuição de entropia e as energias livres de Gibbs obtidas indicam que o processo é espontâneo em temperaturas próximas a ambiente (298 K). Os resultados termodinâmicos também indicam um processo de adsorção física.

#### REFERÊNCIAS

ALMEIDA-FUNO, I. C.; PINHEIRO, C. U.; MONTELES, J. S. Identificação de Tensores Ambientais nos Ecossistemas Aquáticos da Área de Proteção Ambiental (APA) da Baixada Maranhense. **Revista Brasileira de Agroecologia**, Porto Alegre, 5(1), Jan, 2010. Disponível em: <https://revistas.aba-agroecologia.org.br/rbagroecologia/article/view/9794/6639>. Acessado em: Abr. 2023.

AL-DEGS, Y. *et al.* Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluente. **Water Research**. 34 (3), 927-935, Fev, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00200-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00200-6). Acessado em: Abr. 2023.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, **Journal of Hazardous Materials**. 97 (1-3), 219-243, Fev 2003. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389402002637>. Acessado em: Abr. 2023.

BRANCO, S. M. **Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária** (3 ed.), 1986, São Paulo: CETESB.

BRITO, S. M. *et al.* Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**. 174 (1-3), 84-92, Fev 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.020>. Acessado em: Abr. 2023.

CEROVIC, L. S. *et al.* Point of zero charge of different carbides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 297 (1–3), 1-6, Abril 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.10.012>. Acessado em: Abr. 2023.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R. *et al.* Study of the bioaccumulation kinetic of lead by living aquatic macrophyte *Salvinia auriculata*. **Chemical Engineering Journal**. 150 (2-3), 316-322, Ago, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.004>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894709000060?via%3Dihub>. Acessado em: Abr. 2023.

GHALLI, L. *et al.* Effect of pre-treatment of Luffa fibres on the structural Properties. **Materials Letters**. 63 (1), 61-63, jan. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.09.008>. Acessado em: Abr. 2023.

HO, Y. S. Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. **Water Research** 37 (10), 2323-2330, Maio 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00002-2). Acessado em: Abr. 2023.

HO, Y. S. Pseudo-Isotherms Using a Second Order Kinetic Expression Constant. **Adsorption** 10, 151-158, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/B:ADSO.0000039870.28835.09>. Acessado em: Abr. 2023.

JACQUES, R. A. *et al.* Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**. 57 (1), 193-198, Out 2007. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.01.018>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586607000615?via%3Dihub>. Acessado em: Abr. 2023.

JESUS, T. B. de. *et al.* Avaliação da Potencialidade de Utilização de Espécies de Macrófitas como Acumuladoras de Metais Pesados. **Revista Virtual de Química** 7 (4). 1102-1118, Mai, 2015. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150061>. Disponível em: <https://rvq.sbq.org.br/default.asp?ed=15>. Acessado em: Abr. 2023.

KUMAR, P. S. Adsorption of lead (II) ions from simulated wastewater using natural waste: A kinetic, thermodynamic and equilibrium study. **Environmental Progress & Sustainable Energy** 33, 55, Fev. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ep.11750>. Acessado em: Abr. 2023.

LIMA, L. K. S. *et al.* Removal of Chromium from Wastewater Using Macrophytes *Lemna Minor* as Biosorbent. **Chemical Engineering Transactions**. 25, 303-308, abr 2011. <https://doi.org/10.3303/CET1125051>. Disponível em: <https://www.cetjournal.it/index.php/cet/article/view/CET1125051>. Acessado em: Abr. 2023.

MARTIN, A. R. *et al.* Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana. **Polímeros**. 19 (1), 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282009000100011>. Acessado em: Abr. 2023.

MÓDENES, A. N. *et al.* Potencial de biossorção do zinco pela macrófita *egeria densa*. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**. 14, 465, dez, 2009. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522009000400006>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/63X7Cj43Fz9XPK3pQrcTCKr/?lang=pt>. Acessado em: Abr. 2023.



NOVAIS, R. M. *et al.* A. Novel porous fly-ash containing geopolymer monoliths for lead adsorption from wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**. 318, 631-640, Nov 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.059>. Acessado em: Abr. 2023.

PARK, S. *et al.* Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels and Bioproducts**. 3, 10,2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>. Acessado em: Abr. 2023.

PATHAK, P. D.; MANDAVGANE, S. A.; KULKARNI, B. D. Characterizing fruit and vegetable peels as bioadsorbents. **Current Science**. 110 (11), p. 2114-2123 jun 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.18520/cs/v110/i11/2114-2123>. Acessado em: Abr. 2023.

RAI, P. K. Seasonal monitoring of heavy metals and physicochemical characteristics in a lentic ecosystem of subtropical industrial region, India. **Environmental Monitoring and Assessment**. Jun. 2010, 165, 407-433. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-0956-z>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10661-009-0956-z>. Acessado em: Abr. 2023.

SABA, B.; CHRISTY, A. D.; JABEEN, M. Kinetic and Enzymatic Decolorization of Industrial Dyes Utilizing Plant-Based Biosorbents: A Review. **Environmental Engineering Science**. 33(9), 601-614, Set, 2016. <https://doi.org/10.1089/ees.2016.0038>. Disponível em: <https://www.liebertpub.com/doi/10.1089/ees.2016.0038>. Acessado em: Abr. 2023.

SHABANI, N.; SAYADI, M. H. Evaluation of heavy metals accumulation by two emergent macrophytes from the polluted soil: an experimental study. **The Environmentalist**.32, 91-98, Mar, 2012. <https://doi.org/10.1007/s10669-011-9376-z>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10669-011-9376-z>. Acessado em: Abr. 2023.

SILVA, E. da.; SANTOS, P. S. dos.; GUILHERME, M. F. S. Lead in plants: a brief review of its effects, mechanisms toxicological and remediation. **AGRARIAN ACADEMY**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.2, n.03; p. 1, 2015. [http://dx.doi.org/10.18677/Agrarian\\_Academy\\_001](http://dx.doi.org/10.18677/Agrarian_Academy_001). Disponível em: <https://www.conhecer.org.br/Agrarian%20Academy/2015a.htm>. Acessado em: Abr. 2023.

SILVA, J. E. da. *et al.* Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético. **Revista Virtual de Química**. 10 (5), 1248-1262, Nov,2018. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180086>. Disponível em: <https://rvq.s bq.org.br/default.asp?ed=63>. Acessado em: Abr. 2023.

SILVA, P. R. da; GONÇALVES, G. R.; FREITAS, J. C. Preparação, Caracterização e Avaliação na Gaseificação de Celuligninas de Bagaço de Cana e Casca de Arroz: Caso de Reaproveitamento de Resíduos Lignocelulósicos **Revista Virtual de Química**. 8 (5), 1262-1276, ago 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20160091>. Acessado em: Abr. 2023.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. 74, 25-48, May 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>. Acessado em: Abr. 2023.

TORRES, I. F. A. *et al.* Elementos traço e agrotóxicos em amostras de água, sedimento e mata ciliar coletadas no entorno do ribeirão da mata (mg). **Revista de Estudos Ambientais**, [S.l.],

v. 15, n. 1, p. 6-19, ago. 2014. ISSN 1983-1501. Disponível em: <<https://proxy.furb.br/ojs/index.php/rea/article/view/3922>>. Acessado em: Abr. 2023.

TRINDADE, W. M.; HORN, A. H.; RIBEIRO, E. V. Concentrações de metais pesados em sedimentos do rio são francisco entre três marias e pirapora-mg: geoquímica e classificação de risco ambiental. **Geonomos**, 20(1), Jul 2012, <https://doi.org/10.18285/geonomos.v20i1.28>. Disponível em: <https://periodicos.ufmg.br/index.php/revistageonomos/article/view/11729>. Acessado em: Abr. 2023.

TRIPATHI, A.; RANJAN, R. J. Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**. 6, 315, Out, 2015. doi:10.4172/2155-6199.1000315. Disponível em: <https://www.omicsonline.org/open-access/heavy-metal-removal-from-wastewater-using-low-cost-adsorbents-2155-6199-1000315.php?aid=62852>. Acessado em: Abr. 2023.

TSERKI, V. *et al.* A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. **Composites: Part A** 36 (8), 1110-1118, Ago, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.01.004>. Acessado em: Abr. 2023.

WU, J. *et al.* Water and Sediment Quality in Lakes along the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River, China. **Water Resources Management**. 26, 3601–3618, Jun,2012. <https://doi.org/10.1007/s11269-012-0093-2>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11269-012-0093-2>. Acessado em: Abr. 2023.

YANG, G. H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**. 86 (12–13), 1781-1788, Ago 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>. Acessado em: Abr. 2023.