



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente**



PRISCILA APARECIDA MILANI

**BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E RAÍZES DE ALFACE  
EMPREGADOS COMO BIOSORVENTES DE ÍONS METÁLICOS EM  
MEIO AQUOSO**

ARARAS  
2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente



PRISCILA APARECIDA MILANI

**BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E RAÍZES DE ALFACE  
EMPREGADOS COMO BIOSORVENTES DE ÍONS METÁLICOS EM  
MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Agricultura e Ambiente (PPGAA), Universidade Federal de São Carlos *campus* Araras-SP, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Agricultura e Ambiente.

**Orientadora:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho

ARARAS  
2017

Milani, Priscila Aparecida

Bagaço de cana-de-açúcar e raízes de alface empregados como biossorventes de íons metálicos em meio aquoso / Priscila Aparecida Milani. -- 2017.

92 f. : 30 cm.

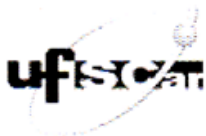
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Araras, Araras

Orientador: Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho

Banca examinadora: Márcio Roberto Soares, Geórgia Christina Labuto Aratijo

Bibliografia

1. Biossorção. 2. Íons metálicos. 3. Descontaminação de águas. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Agrárias  
Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente

---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Priscila Aparecida Milani, realizada em 05/06/2017:

Profa. Dra. Elma Neide Vasconcelos Martins  
UFSCar

Prof. Dr. Marcio Roberto Soares  
UFSCar

Profa. Dra. Geórgia Christina Labuto Araújo  
Unifesp

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, a Deus e a Nossa Senhora por me abençoarem durante esse percurso acadêmico e por me terem dado força em meio às dificuldades enfrentadas.

Aos meus pais pelo amor, apoio, força e compreensão durante este mestrado, que sem eles não teria base e estrutura para concluir mais essa etapa.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho pela orientação, dedicação e companheirismo durante este mestrado.

À minha amiga Lauane pela amizade e por ter me incentivado a realizar o mestrado.

Aos professores do laboratório de Química e Fertilidade de solos e aos técnicos João H. N. Silva, Silvia R. Bettani e, principalmente, ao João L. Consonni, pelo enorme apoio e ajuda com as análises espectrométricas.

Ao Sr. Eduardo e ao Prof. Dr. Fernando Sala por fornecerem as raízes de alfices.

Ao técnico de laboratório de biologia Ângelo Cerantola pela ajuda na coleta de amostra de água do lago do Centro de Ciências Agrárias – UFSCar.

À minha amiga Rafaela de Castro, pelo companheirismo e por ter me apoiado e ajudado com a pesquisa e me aguentado durante este mestrado.

À Thaís e à Crislaine, amigas que conheci no mestrado e que me deram forças durante esta etapa, e com as quais criei um elo muito grande de amizade.

Ao João Ricardo Jortieke Júnior, Júlia Adorno e Juliana Carvalho pela amizade e pela ajuda com os experimentos.

Ao grupo de pesquisa e amigos do Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorventes: Larissa, Débora, Ângela, Andressa, Lucas, Camila, Josiane e Adriana pela ajuda e companheirismo.

À Prof.<sup>a</sup> Roselena por ter me concedido o uso de matérias e equipamentos do Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorventes.

A todos os membros do Laboratório de Microbiologia Agrícola e Molecular (LAMAM) pela concessão do uso deste laboratório.

À Karina Bugan Debs pela ajuda com a confecção dos gráficos das isotermas de sorção.

Ao Carlos Eduardo Jordão, da Embrapa Pecuária Sudeste, pela análise das biomassas por ICP OES.

A todos os amigos da turma de 2015 do mestrado em Agricultura e Ambiente.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Agricultura e Ambiente que me proporcionaram diversos ensinamentos.

Ao Centro de Ciências Agrárias por me receber e disponibilizar amplamente sua estrutura para a realização desta pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal em Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

E a todos que ajudaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

*“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.”*

*Marie Curie*

## RESUMO

MILANI, P. A. **Bagaço de cana-de-açúcar e raízes de alface empregados como biossorventes de íons metálicos em meio aquoso**. 2017. 92 f. Dissertação (Mestrado em Agricultura e Ambiente) – Universidade Federal de São Carlos, Araras, 2017.

Biomassas de bagaço de cana-de-açúcar e raízes de alface hidropônica foram empregadas como biossorventes na remoção Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II), em soluções mono e multielementares, assim como em água de lago, em pH 5,5, usando processos em batelada. Estas foram estudadas na forma *in natura* (raízes de alface, RAN, e bagaço de cana, BCN) e modificadas quimicamente com HNO<sub>3</sub> (raízes de alface, RAM, e bagaço de cana, BCM). Os resultados mostraram que maior eficiência de sorção foi obtida com as biomassas modificadas, com exceção das raízes de alface, que também apresentaram semelhante eficiência mesmo *in natura*. As quantidades experimentais ( $q_{exp}$ ) de remoção em solução monoelementar Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) foram, respectivamente, 1,22, 1,08, 1,40 e 1,23 mg g<sup>-1</sup> em RAN, e 1,69, 1,68, 1,09 e 1,48 mg g<sup>-1</sup> em RAM e 0,58, 0,036, 0,40 e 0,24 mg g<sup>-1</sup> em BCN, e 1,30, 1,41, 1,55 e 1,02 mg g<sup>-1</sup> em BCM. As quantidades de remoção em solução multielementar contendo Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) foram 1,28, 1,41, 1,29 e 1,05 mg g<sup>-1</sup> em RAN, e 1,30, 1,09, 1,72 e 1,64 mg g<sup>-1</sup> em RAM, e 0,47, 0,58, 0,09 e 0,02 mg g<sup>-1</sup> em BCN, e 1,30, 1,09, 1,06 e 1,62 mg g<sup>-1</sup> para BCM, respectivamente. Foram utilizados os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, entretanto para soluções multielementares a sorção não se ajusta à isoterma de Freundlich. Nos estudos de cinética em biomassas modificadas, a sorção foi alcançada nos primeiros 5 minutos e atingiu o equilíbrio em 30 min. Na caracterização dos sítios de sorção das biomassas por espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), observou-se a presença dos grupamentos O-H, C-O-C, C-C, C-H, e C=O. Na determinação da carga superficial das biomassas usando os corantes azul de metileno e vermelho amaranço houve predominância de cargas negativas. Biomassas modificadas foram empregadas na sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em amostra de água de lago, e verificou-se retenção de 24,31, 14,50, 8,21 e 8,03 mg g<sup>-1</sup>, em RAM, e 13,15, 10,50, 5,14 e 6,10 mg g<sup>-1</sup> em BCM, respectivamente.

**Palavras-chaves:** Biossorção. Biomassa. Biorremediação. Descontaminação de Águas.



## ABSTRACT

MILANI, P. A. **Sugarcane bagasse and lettuce roots used as biosorbents of metallic ions in aqueous medium.** 2017. 92 f. Dissertação (Mestrado em Agricultura e Ambiente) – Universidade Federal de São Carlos, Araras, 2017.

Sugarcane bagasse and hydroponic lettuce roots were used as biosorbents for Cu(II), Fe(II), Zn(II) and Mn(II) removal from mono and multielement solutions, as well as in lake water, at pH 5.5, in batch processes. These biomasses were studied *in natura* (lettuce roots, NLR, and sugarcane bagasse, NSB) and chemically modified with HNO<sub>3</sub> (lettuce roots, MLR, and sugarcane bagasse, MSB). The results showed that higher adsorption efficiency was achieved with the modified biomass, with the exception of lettuce roots, which also presented similar efficiency when used *in natura*. The removal experimental quantities ( $q_{exp}$ ) in monoelement solution, calculated using the Langmuir isothermal model for Cu(II), Fe(II), Zn(II) and Mn(II) were respectively, 1.22, 1.08, 1.40 and 1.23 mg g<sup>-1</sup> in NLR, and 1.69, 1.68, 1.09 and 1.48 mg g<sup>-1</sup> in MLR and 0.58, 0.036, 0.40 e 0.24 mg g<sup>-1</sup> in NSB, and 1.30, 1.41, 1.55 and 1.02 mg g<sup>-1</sup> in MSB. The removal experimental quantities ( $q_{exp}$ ) in multielement solution containing Cu(II), Fe(II), Zn(II), and Mn(II) in multielement solution were 1.28, 1.41, 1.29 and 1.05 mg g<sup>-1</sup> in NLR, and 1.30, 1.09, 1.72 e 1.64 mg g<sup>-1</sup> in MLR, and 0.47, 0.58, 0.09 and 0.02 mg g<sup>-1</sup> in NSB, and 1.30, 1.09, 1.06 and 1.62 mg g<sup>-1</sup> in MSB, respectively. We used the isothermal models of Langmuir and Freundlich, however for multielement solutions the adsorption did not conform to the Freundlich isotherm. In the kinetic studies with modified biomasses, sorption was achieved in the first 5 minutes and reached equilibrium in 30 min. The O-H, C-O-C, C-C, C-H, and C=O groups were found in the characterization of the biomass sorption sites by Fourier transform infrared spectrometry (FTIR). In the determination of the biomass surface charges using blue methylene and red amaranth dyes, there was a predominance of negative charges. Modified biomasses were used in the adsorption of Cu(II), Fe(II), Zn(II), and Mn(II) in lake water, in which retention of 24.31, 14.50, 8.21, and 8.03 mg g<sup>-1</sup> by MLR, and 13.15, 10.50, 5.14 and 6,10 mg g<sup>-1</sup> by MSB was found, respectively.

**Keywords:** Biosorption. Biomass. Bioremediation. Water Decontamination.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Fluxograma dos exemplos de métodos da biorremediação in situ e ex situ. ....	20
<b>Figura 2.</b> Mecanismo de sorção por troca catiônica nos grupos funcionais presentes na superfície das biomassas de origem vegetal. $M^{2+}$ representa o íon metálico se ligando ao grupo funcional. ....	22
<b>Figura 3.</b> Representação gráfica das curvas de isotermas de sorção. ....	27
<b>Figura 4.</b> Representação esquemática da molécula da celulose e hemicelulose, as quais apresentam grupos funcionais, como ácidos carboxílicos e álcoois que são capazes de atrair íons metálicos presentes em águas contaminadas. ....	32
<b>Figura 5.</b> Representação esquemática da molécula da lignina que apresenta grupos funcionais, como ácidos carboxílicos, álcoois, éteres que atraem íons metálicos. ....	33
<b>Figura 6.</b> Biomassas de (A) bagaço de cana-de-açúcar (1mm), e de (B) raízes de alface (0,5mm), lavadas, secas e moídas. ....	44
<b>Figura 7.</b> Biomassas de (A) bagaço de cana-de-açúcar e (B) raízes de alface, lixiviadas com $HNO_3$ e secas em estufa. ....	45
<b>Figura 8.</b> Pastilhas de KBr preparadas com as biomassas RAN (A1), RAM (A2), BCN (B1) e BCM (B2). ....	47
<b>Figura 9.</b> Esquema do processo em batelada usado nos testes de sorção de íons metálicos pelas biomassas. ....	49
<b>Figura 10.</b> Separação das fases (sobrenadante + biomassa) após centrifugação. ...	49
<b>Figura 11.</b> Alíquotas recolhidas nos testes de sorção monoelementar. ....	51
<b>Figura 12.</b> Imagem do procedimento realizado para estudo da cinética de sorção utilizando 1,5g de biomassa de raízes de alface (A) e de bagaço de cana-de-açúcar (B), em 500 mL de solução multielementar $10\text{ mg L}^{-1}$ . ( $n = 3$ ). ....	52
<b>Figura 13.</b> Lago do Centro de Ciências Agrárias (UFSCar), onde foram coletadas as amostras usadas no teste de sorção de íons metálicos. ....	53
<b>Figura 14.</b> Bandas de frequência obtidas por infravermelho na caracterização das raízes de alface in natura (RAN) e modificada quimicamente (RAM) antes e após a sorção em solução multielementar. ....	56
<b>Figura 15.</b> Bandas de frequência obtidas por infravermelho na caracterização do bagaço de cana-de-açúcar in natura (BCN) e modificado quimicamente (BCM), antes e após a sorção em solução multielementar. ....	57
<b>Figura 16.</b> Soluções do corante azul de metileno, antes da sorção (A); após sorção em biomassa de bagaço de cana-de-açúcar modificado (B); e após sorção em biomassa de raízes de alface modificada (C). ( $n = 2$ ). ....	59
<b>Figura 17.</b> Soluções do corante vermelho amaranto, antes da sorção (A); após sorção em biomassa de bagaço de cana-de-açúcar modificado (B); e após sorção em biomassa de raízes de alface modificada (C), ( $n = 2$ ). ....	60

<b>Figura 18.</b> Isoterma de Langmuir e Freundlich da sorção do corante azul de metileno e vermelho amaranço em raízes de alface modificada (RAM), (n = 2). .....	62
<b>Figura 19.</b> Isoterma de Langmuir e Freundlich da sorção do azul de metileno e vermelho amaranço por bagaço de cana-de-açúcar modificada (BCM), (n = 2).....	62
<b>Figura 20.</b> Isotermas de Langmuir e Freundlich de sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em raízes de alface in natura (RAN) e modificadas (RAM) nos testes em batelada com solução multielementar em pH 5,5, a 25 °C. (n = 3). .....	67
<b>Figura 21.</b> Isotermas de Langmuir e Freundlich de sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em bagaço de cana-de-açúcar in natura (BCN) e modificados (BCM) nos testes em batelada com solução multielementar em pH 5,5, a 25 °C. (n = 3). .....	68
<b>Figura 22.</b> Isotermas de Langmuir e Freundlich de sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em raízes de alface in natura (RAN) e modificadas (RAM) nos testes em batelada com solução multielementar em pH 5,5, a 25°C. (n = 3). .....	72
<b>Figura 23.</b> Isotermas de Langmuir e Freundlich de sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em bagaço de cana-de-açúcar in natura (BCN) e modificados (BCM) nos testes em batelada com solução multielementar em pH 5,5, a 25°C, (n = 3). .....	72
<b>Figura 25.</b> Cinética de sorção de Cu, Fe, Mn e Zn em raízes de alface modificada (RAM) e bagaço de cana-de-açúcar modificado (BCM). A concentração dos metais foi 10 mg L <sup>-1</sup> em 500 mL (pH 5,5).....	74

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Alguns tipos de biossorventes encontrados na literatura. ....	25
<b>Tabela 2.</b> Pesquisas sobre biossorção de íons metálicos realizados com raízes de vegetais. ....	35
<b>Tabela 3.</b> Valores orientados de intervenção de águas subterrânea no Estado de São Paulo. ....	37
<b>Tabela 4.</b> Especificações das lixiviações das biomassas de bagaço de cana-de-açúcar e raízes de alface com HNO <sub>3</sub> e tampão pH 5,5. ....	45
<b>Tabela 5.</b> Teores de Fe, Zn, Mn e Cu, presentes nas biomassas previamente lavadas com H <sub>2</sub> O destilada deionizada e depois de lixiviadas com 1mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> . (n = 3). ....	55
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros de Langmuir e Freundlich ajustados aos resultados experimentais da sorção de corante azul de metileno e vermelho amaranço em raízes de alface modificadas (RAM) e bagaço de cana-de-açúcar modificado (RCM). ....	61
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros de sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em solução monoelementar por raízes de alface modificadas (RAM) e in natura (RAN) obtidos pelo ajuste das equações de Langmuir e Freundlich aos resultados experimentais. ....	64
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros de sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em solução monoelementar por bagaço de cana-de-açúcar modificado (BCM) e in natura (BCN) obtidos pelo ajuste das equações de Langmuir e Freundlich aos resultados experimentais. ....	64
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros isotérmicos dos modelos de Langmuir para sorção multielementar de Cu, Fe, Mn e Zn, em bagaço de cana-de-açúcar modificado (BCM) e in natura (BCN) e raízes de alface modificadas (RAM) e in natura (RAN). A concentração de cada alíquota (40 mL) dos íons foi 10 mg L <sup>-1</sup> (pH 5,5). ....	70
<b>Tabela 11.</b> Equações e respectivos coeficientes de correlação para cinética de sorção de soluções multielementares em bagaço de cana modificado (BCM) e raízes de alface modificada (RAM) a 25°C. Para pseudo-primeira ordem o parâmetro angular = k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> ) e para pseudo-segunda ordem, k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ), (n = 3). ....	73
<b>Tabela 12.</b> Teores de macro e microelementos presentes na água de lago (pura e dopada) e na solução padrão testada. ....	75
<b>Tabela 13.</b> Teores de íons metálicos de soluções-padrão e água de lago dopada, adsorvidos por biomassas modificadas de bagaço de cana-de-açúcar (BCM) e raízes de alface (RAM). (n = 3) ....	76

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BCN	Bagaço de cana de açúcar <i>in natura</i>
BCM	Bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente
RAN	Raízes de alface <i>in natura</i>
RAM	Raízes de alface modificada quimicamente
C	Concentração no equilíbrio do soluto em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$q_{\text{exp}}$	Quantidade de íon adsorvido pela biomassa ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_{\text{max}}$	Capacidade máxima de sorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$\chi^2$	Qui-quadrado
$C_e$	Concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_0$	Concentração inicial do adsorbato ( $\text{mg L}^{-1}$ )
V	Volume da solução (L)
m	Massa do adsorvente utilizado (g)
$k_L$	Constante de Langmuir ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$k_F$	Constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$n$	Número empírico de Freundlich que descreve a intensidade de sorção
$\log(q_e)$	Quantidade do soluto adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$\log k_F$	Constante de equilíbrio de Freundlich ( $\text{m g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ )
$k_1$	Constante de sorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )
t	Tempo de sorção (min)
$k_2$	Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem [ $\text{g}/(\text{mg min}^{-1})$ ]

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	16
2. OBJETIVOS .....	18
2.1 Objetivo geral .....	18
2.2 Objetivos específicos .....	18
3. EMBASAMENTO TEÓRICO .....	19
3.1 Biorremediação .....	19
3.2 Biossorção .....	21
3.3 Biossorventes.....	23
3.4 Isotermas de sorção.....	25
3.5 Cinética de sorção .....	29
3.6 Cana-de-açúcar .....	31
3.7 Raízes de alface .....	33
3.8 Poluição de águas e elementos potencialmente tóxicos.....	36
3.9 Cobre .....	38
3.10 Ferro .....	39
3.11 Zinco .....	40
3.12 Manganês .....	41
4. MATERIAL E MÉTODOS .....	42
4.1 Reagentes e preparo das soluções.....	42
4.2 Aquisição e preparo das biomassas .....	43
4.3 Modificação química e condicionamento com tampão das biomassas usadas nos testes de sorção.....	44
4.4 Digestão ácida das biomassas para determinação elementar .....	46
4.5 Caracterização de grupos funcionais das biomassas RAM, RAN, BCM e BCN por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	46
4.6 Determinação da carga superficial das biomassas empregando os corantes azul de metileno e vermelho amaranço .....	47
4.7 Procedimentos de sorção mono e multielementar em batelada em biomassas modificadas quimicamente.....	48
4.8 Procedimentos de sorção mono e multielementar em batelada em biomassas <i>in natura</i> .....	50
4.9 Determinação dos teores adsorvidos de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) nos testes com as biomassas .....	50
4.10 Estudo de cinética de sorção .....	51

4.11 Efeito da matriz da amostra da água na sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em solução multielementar por raízes de alface e bagaço de cana-de-açúcar modificados.....	52
4.12 Tratamentos matemáticos e estatísticos.....	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1 Modificação química das biomassas de raízes de alface e bagaço de cana-de-açúcar .....	54
5.2 Caracterização das raízes de alface e bagaço de cana-de-açúcar por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	56
5.3 Estudo da sorção de corantes para determinação da carga superficial das biomassas RAM e BCM.....	58
5.4 Estudo da sorção monoelementar de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em biomassa modificada e <i>in natura</i> .....	63
5.5 Estudo de competição de sorção entre os íons Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em solução multielementar por biomassa modificada e <i>in natura</i> .....	69
5.6 Cinética de sorção .....	73
5.7 Efeito da matriz aquosa na sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em solução multielementar por raízes de alface e bagaço de cana-de-açúcar modificados.....	75
6. CONCLUSÃO.....	77
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	78
REFERÊNCIAS.....	79

## 1. INTRODUÇÃO

O impacto causado pelas atividades humanas sobre o meio ambiente não é um fenômeno recente, pois vem desde o desenvolvimento das atividades agrícolas, passando pela Revolução Industrial até os dias de hoje, enfrentando o crescimento demográfico e industrial, os quais estão relacionados ao consumo, exploração de matérias-primas e geração de resíduos tóxicos ao meio ambiente (SANTOS et al., 2011). A maioria dos íons metálicos potencialmente tóxicos, quando descartados sem tratamento prévio, são altamente perigosos aos seres vivos em geral, podendo-se observar um desencadeamento de fatos que contribuem e agravam, cada vez mais, a destruição ambiental (BORGES; TACHIBANA, 2005).

Conseqüentemente, as maiores preocupações são com os resíduos industriais, urbanos e agroindustriais que atingem os corpos d'água, causando o acúmulo de elementos potencialmente tóxicos em águas contaminadas, sendo que estes não são degradados de forma biológica ou quimicamente de forma natural. Estes poluentes requerem um tratamento especial, pois podem ser acumulados e tornam-se nocivos aos seres vivos (BORGES; TACHIBANA, 2005).

A biossorção se destaca como um tratamento de água, utilizando biomassas amplamente disponíveis, especialmente resíduos agrícolas como, por exemplo, o bagaço da cana-de-açúcar e raízes de alface. É uma técnica eficaz por possuir alta taxa de renovação na natureza, baixos custos de obtenção, alta capacidade de remoção de metais potencialmente tóxicos a partir de solução aquosa e, conseqüentemente grande possibilidade da recuperação dos contaminantes através da dessorção (CARRILHO; LABUTO, 2015).

Embasado na biossorção, os vegetais utilizados como biossorbentes possuem grande facilidade de acesso e uma variedade de sítios de sorção disponíveis que facilitam a troca iônica (MARTIN-LARA, 2010; ALOMÁ et al., 2012). As biomassas empregadas nesta pesquisa, possuem compostos como celulose, hemicelulose e lignina, os quais são capazes de adsorver metais por conter grupos funcionais como ácidos carboxílicos, álcoois, aminas, entre outros. Segundo Verma et al. (2012), estes grupos possuem grande afinidade por íons metálicos.

Atualmente, há muitas pesquisas envolvendo a biossorção de íons metálicos em diferentes ambientes, as quais apresentam os benefícios que biomassas podem



proporcionar à preservação e qualidade, principalmente, das águas. Este trabalho visou ao preparo e emprego de biossorventes, preparados a partir de bagaço de cana-de-açúcar e raízes de alface, na remoção de íons metálicos que, em altas concentrações, são potencialmente tóxicos. Portanto, essas biomassas são resíduos produzidos e descartados em grande quantidade e que possuem potencialidade na remoção de contaminantes, principalmente, em águas, tendo assim a finalidade de tratá-las e reaproveitá-las.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar a sorção de íons metálicos Cu(II), Zn(II), Fe(II) e Mn(II) em soluções monoelementares, multielementares e água de lago, empregando os biossorventes de bagaço de cana-de-açúcar e raízes de alface, visando adição destas biomassas na descontaminação de águas contaminadas.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Modificar os possíveis sítios de sorção da biomassa, por tratamento ácido e tampão;
- Caracterizar os sítios das biomassas por Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).
- Verificar a afinidade das cargas na superfície dos biossorventes por meio de experimentos com corantes ácidos e básicos;
- Testar as biomassas na sorção de íons metálicos em soluções monoelementares e multielementares;
- Estudar os resultados obtidos nos experimentos utilizando as isotermas de sorção de Langmuir e Freundlich.
- Estudar a cinética de sorção;

### 3. EMBASAMENTO TEÓRICO

#### 3.1 Biorremediação

A biorremediação é um processo no qual utiliza plantas ou micro-organismos (fungos, bactérias e algas) para a remoção ou redução de contaminantes no ambiente aquáticos e terrestre, sejam eles por contaminação de petróleo (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010), tratamento de efluentes industriais (BASHA; RAJAGANESH, 2014; YE et al., 2015), tratamento de solos contaminados por elementos potencialmente tóxicos provindo de mineradoras, indústrias químicas e agrotóxicos (BARKER; BRYSON, 2002; SHINWARI et al., 2015; KANG; KWON; SO, 2016).

Esta técnica não é nova, pois desde a década de 80, a biorremediação vem se tornando promissora na descontaminação de água poluídas e solos, pois sua principal vantagem é o custo benefício quando comparado com outras técnicas de tratamento de contaminantes orgânicos e inorgânicos (MANI; KUMAR, 2014).

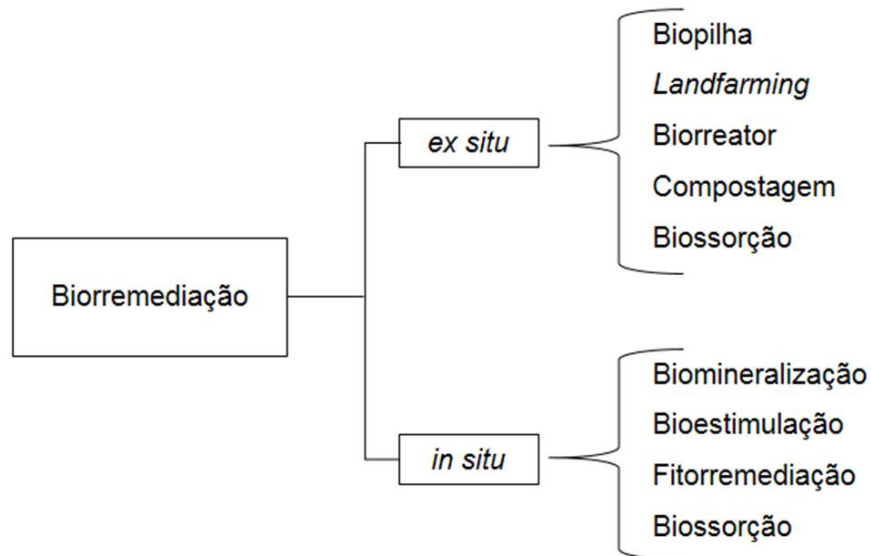
Além do baixo custo, a biorremediação é uma solução ecologicamente sustentável, pois emprega materiais biológicos que possibilitam a recuperação de ambientes e reduzem a exposição humana no tratamento, eliminando riscos de contato com poluentes potencialmente tóxicos (PRASAD, 2015). Neste sentido, a solução de contaminação ambiental é referencia no mundo inteiro, podendo ser encontrado diversos trabalhos na literatura como o livro Biorremediação e Bioeconomia (PRASAD, 2015), onde vários autores abordam soluções para descontaminar solos e águas residuárias de maneira economica.

Para a remoção de contaminantes, a biorremediação se apropria de vários mecanismos conforme o biorremediador utilizado, que podem ser: bioissorção, bioadição/bioestimulação, *landfarming* e fitorremediação, compostagem e biorreatores. Os processos de biorremediação podem ser *in situ* ou *ex situ* (Figura 1) e alguns fatores podem influenciar na otimização, tais como o pH do meio, a temperatura, presença de oxigênio e íons disponíveis (DIXIT et al., 2015).

A biorremediação *in situ* é mais barata que a *ex situ* e ocorre naturalmente no local por meio do fornecimento de oxigênio e nutrientes para aumentar a atividade metabólica dos micro-organismos favorecendo a degradação dos contaminantes

existentes desejado para recuperação, geralmente utilizado em solos e águas subterrâneas. Na biorremediação *ex situ*, o contaminado é escavado ou bombeado do local e levado para processamento (MANI; KUMAR; 2014; VIDALI, 2001).

**Figura 1.** Fluxograma dos exemplos de métodos da biorremediação *in situ* e *ex situ*.



Fonte: Elaborado pela autora baseado em VIDALI, 2001.

De acordo com a Figura 1 é possível compreender um pouco o funcionamento dos métodos citados no fluxograma:

- Biopilha- Este método tem por finalidade degradar os contaminantes de interesse, dispendo de pilhas (montes) de solo junto ao material contaminado, fazendo com que aumente a umidade e favorecendo a atividade microbiana (VIDALI, 2001).
- *Landfarming* - Na biorremediação, o *landfarming* é feito uma mistura do contaminado com a superfície de um solo não contaminado e, essa mistura é arada para promover oxigênio para os micro-organismos biodegradarem os contaminantes (AZUBUIKE; CHIKERE; OKPOKWASILI, 2016).
- Biorreator - O uso deste método envolve a remoção do material contaminado (solo, água, lodo) e transferida aos reatores contendo água, micro-organismo e com rígido controle de condições ambientais no seu interior, onde ficará agitando continuamente até que ocorra biodegradação dos contaminantes (VIDALI, 2001).

- Compostagem - O método envolve o solo contaminado com estrume de animais e outros resíduos como, galhos de árvores, folhas secas, serragem, entre outros. Esta mistura é disposta em pilhas, onde os compostos orgânicos irão favorecer o desenvolvimento de micro-organismos e a elevação da temperatura, que faz aumentar a taxa da biodegradação de contaminantes (VIDALI, 2001).
- Bioestimulação/ Bioventilação – Estes mecanismos consistem em introduzir nutrientes/ ar na área contaminada para desenvolver o crescimento da população microbiana e melhorar as condições de sobrevivência no local. Desta forma, promove a degradação/ remediação mais rápida de contaminantes existentes na área afetada (VIDALI, 2001; AZUBUIKE; CHIKERE; OKPOKWASILI, 2016).
- Fitorremediação - Além dos micro-organismos, a biorremediação também é procedida com plantas, pois a fitorremediação é um método que remove contaminantes de ambientes utilizando plantas fitoacumuladoras (DIXIT et al., 2015).
- Biossorção – Este método utiliza materiais (micro-organismos ou plantas) que em sua composição é constituída por grupos funcionais capazes de adsorverem contaminantes como, os íons metálicos. A biossorção se destaca dentre os outros processos por apresentar um tratamento mais eficaz nos efluentes, além da recuperação de metais por lixiviação ácida. Entretanto, ela é limitada na remediação de solos (VOLESKY; HOLAN, 1995, DIXIT et al., 2015; VIDALI, 2001).

### **3.2 Biossorção**

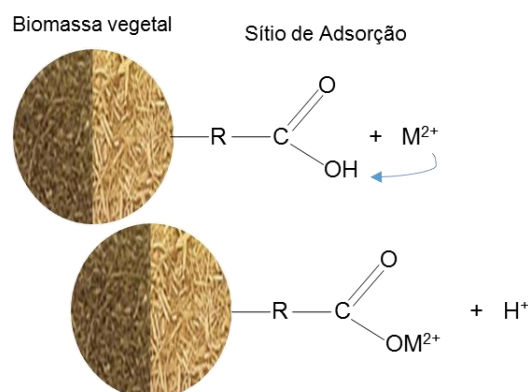
Na palavra biossorção, “bio” indica que envolve algo biológico, e “sorção” representa o mecanismo. Este compreende um processo de sorção de íons orgânicos e inorgânicos por meio de biomassas de vegetais ou de micro-organismos, os quais possuem, em sua composição, sítios ativos (grupos funcionais) que são capazes de realizar a troca iônica em ambientes contaminados, ou seja, têm a capacidade de reter, remover ou até recuperar, principalmente, íons metálicos em águas contaminadas (SILVA et al., 2014; FOMINA; GADD, 2014).

O termo “sorção” pode ser utilizado tanto para adsorção quanto para absorção. Entretanto, absorção é um mecanismo em que ocorre a incorporação de uma substância que se encontra em um estado e se insere a outra substância de um estado diferente, por exemplo, líquidos serem absorvidos por um sólido ou gases a serem absorvidos pela água. A adsorção é um processo físico-químico em que ocorre ligações de íons ou moléculas em superfície de uma outra molécula. Por conseguinte, a biossorção é colocada como um sub-termo de adsorção, em que o material sorvente é de origem biológica (ZUQUETTE; SILVA; GARCIA, 2008).

Pesquisas sobre remoção de íons metálicos compreendem em diferentes mecanismos como, precipitação química, separação por membranas, osmose inversa, extração por solvente, e adsorção. Entretanto, a aplicação de alguns destes processos possui restrições técnicas e/ou econômicas, além de agirem na remoção, mas não na recuperação dos íons metálicos. Dessa forma, o mecanismo de adsorção vem sendo estudado devido a suas características de recuperação destes íons e a facilidade de acesso e baixo custo das biomassas (NGAH; HANAFIAH, 2008; KWAK et al., 2011; SOLIMAN; AHMED; FADL, 2011).

A técnica de adsorção para tratamento de águas residuárias corresponde em atrair, pela fase sólida, as espécies contaminantes que se encontram na fase líquida, devido às afinidades existentes entre a biomassa e o contaminante (ZUQUETTE; SILVA; GARCIA, 2008). Estes materiais biológicos são ricos em grupos funcionais, que são capazes de atrair os íons metálicos disponíveis em água como, por exemplo, ácidos carboxílicos, aminas, amidas, entre outros. A Figura 2 ilustra o mecanismo de sorção de um íon metálico por grupos carboxílicos da biomassa.

**Figura 2.** Mecanismo de sorção por troca catiônica nos grupos funcionais presentes na superfície das biomassas de origem vegetal.  $M^{2+}$  representa o íon metálico se ligando ao grupo funcional.



Fonte: Elaborado pela autora baseado em CARRILHO (1999).

É importante verificar a estrutura química e física que compõe cada tipo de biomassa e identificar os sítios de sorção capazes de atrair íons metálicos. Sendo assim, algumas técnicas são empregadas para a caracterização destes sítios, como as espectrometrias de ressonância magnética nuclear (RMN), infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), absorção de raio-X, luminescência, potenciometria e cromatografia líquida de alta eficiência (CARRILHO, GILBERT 2000; SALIBA et al., 2001; GOUVEIA et al., 2009).

O emprego de biossorventes é uma alternativa eficaz e de baixo custo, pois trata-se de resíduos de agroindústrias, industriais, florestais e urbanos que podem ser reutilizáveis em sistemas com grande capacidade de descontaminar grandes volumes de efluentes (MITTAL; KURUP; GUPTA, 2005; RASHED, 2013; PUTRA et al., 2014). Desta maneira, a biossorção torna-se uma tecnologia promissora para tratamento de efluentes que contêm elementos potencialmente tóxicos, os quais apresentam diversos efeitos nocivos à saúde humana como também a outros seres vivos em ambientes aquáticos. Tendo em vista estes aspectos, pode-se garantir um tratamento adequado para efluentes e reduzir e controlar os impactos ambientais (MAGRO et al., 2013).

### **3.3 Biossorventes**

O conhecimento sobre biomassas vem crescendo a cada ano, que representam todo recurso renovável que provém de matéria orgânica, podendo ser de origem vegetal ou animal. Atualmente, a utilização de biomassas está mais voltada às alternativas de geração de energia de forma renovável. Assim, dentre as biomassas, de cultivos agrícolas, o bagaço e a palha de cana-de-açúcar, são consideradas umas das mais importantes no ramo da agricultura brasileira, sendo aproveitadas em caldeiras de usinas para a geração de energia e utilizando o excedente energético no sistema elétrico (BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, 2014). Dessa forma, acredita-se que o emprego de bagaço de cana-de-açúcar como biossorvente de substâncias potencialmente tóxicas, seja promissor no tratamento de águas residuárias.

A qualidade de um biossorvente se caracteriza quando este possui grande quantidade de sítios ativos disponíveis para a sorção de íons. Esses sítios são formados por grupos funcionais distribuídos na superfície do biossorventes, a qual

pode ser modificada quimicamente, com soluções ácidas, básicas, salinas e complexantes, com a finalidade de aumentar a capacidade de sorção (NGAH; HANAFIAH, 2008; VAGUETTI, 2009).

A sorção é o processo de retenção de espécies químicas contidos em gases ou líquidos, sobre superfícies sólidas, como nos casos das biomassas de bagaço de cana-de-açúcar e raízes de alface. Este processo pode ser químico ou físico, no qual o químico, também chamado de quimiossorção, ocorre interações químicas entre o adsorvido e o adsorvente, por meio de transferências de elétrons na superfície do sólido, formando uma única camada molecular adsorvida. O processo físico, também chamado de fisiossorção, é reversível e ocorre por forças eletrostática ou forças de atração fraca de Van der Waals entre as moléculas do contaminante (adsorbato) e os átomos da superfície do adsorvente (MOORE, 1976; RUTHVEN, 1984).

Entretanto, há alguns fatores que influenciam para a boa capacidade de remoção como, por exemplo, o tempo de contato entre o bioissorvente e o adsorbato, e o pH do meio em que se encontra os íons metálicos. Para este último, quando o meio é ácido, pode ocorrer ativação dos sítios de sorção presentes na biomassa, enquanto que em meio básico há a formação de hidróxidos que podem precipitar alguns íons, evitando que estes interajam com o bioissorvente. A quantidade da biomassa também pode influenciar, pois quanto maior a quantidade de sítios de sorção disponíveis na biomassa, maior a capacidade de remoção. Outra condição é a exposição da biomassa com a concentração inicial dos íons metálicos, onde gera uma força que ajuda os íons metálicos a se ligarem nos sítios de sorção do bioissorvente (VAGHETTI, 2009).

Na literatura é possível encontrar trabalhos de diversos tipos de bioissorventes, sendo que a maioria das biomassas são resíduos agroindustriais, urbanos e florestais (GUPTA; NAYAK; ARGAWAL, 2015), em que na Tabela 1, estão listados alguns exemplos de bioissorventes estudados para remoção de contaminantes em meio aquoso.



**Tabela 1.** Alguns tipos de bioissorventes encontrados na literatura.

Bioissorvente	Íon metálico adsorvido	Referências
Bagaço de cana-de-açúcar	Cr(VI)	GARG et al. (2007)
Serragem de madeira	Pb(II), Cu(II), e Zn(II)	LIM et al. (2008)
Sabugo de milho	Cr(VI)	GARG et al. (2007)
Bagaço de beterraba	Cu(II)	AKSU, İŞOĞLU (2005)
Algas ( <i>Pilayella littoralis</i> )	Al(III), Cd(II), Co(II), Cr(VI), Cu(II), Fe(III), Ni(II) e Zn(II)	CARRILHO; GILBERT (2000)
Microalga ( <i>Spirulina platensis</i> )	Cr(VI)	DAL MAGRO et al., (2013)
Palha de casca de arroz	Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II)	ROCHA et al. (2009)
Casca de banana	Pb(II) e Cd(II)	ANWAR et al. (2010)
Casca de laranja	Cu(II)	GUIZA (2017)
Caroço de azeitona	Cd(II)	MOUBARIK, GRIMI (2015)
Casca de coco verde	Cr(VI)	NAMASIVAYAM, SURESHKUMAR, (2008)
Fungus ( <i>Fusarium verticillioide</i> )	Mg(II) e Ca(II)	MAHMOUD et al. (2013)
Casca de noz pecan	Cu(II), Mn(II) e Pb(II)	VAGHETTI et al., (2009)
Casca de caranguejo	Pb(II) e Zn(II)	ZHOU et al., (2016)

Fonte: Elaborada pela autora, 2016.

Outros tipos de bioissorventes também possuem capacidade de adsorver íons metálicos, como os micro-organismos que possuem substâncias extracelulares que adsorvem contaminantes, como por exemplo, as algas marinhas, do tipo *Pilayella littoralis*, que possuem estruturas químicas, como ácidos húmicos, ácidos algínicos, ácidos carboxílicos que são capazes de adsorver Al(III), Cd(II), Co(II), Cr(VI), Cu(II), Fe(III), Ni(II) e Zn(II) (CARRILHO; GILBERT, 2000). Outro exemplo de micro-organismo são os fungos, como o *Fusarium verticillioide*, o qual foi estudado e apresentou capacidade de sorção de Mg(II) e Ca(II) visando um material para tratamento de água (MAHMOUD et al., 2013).

### 3.4 Isotermas de sorção

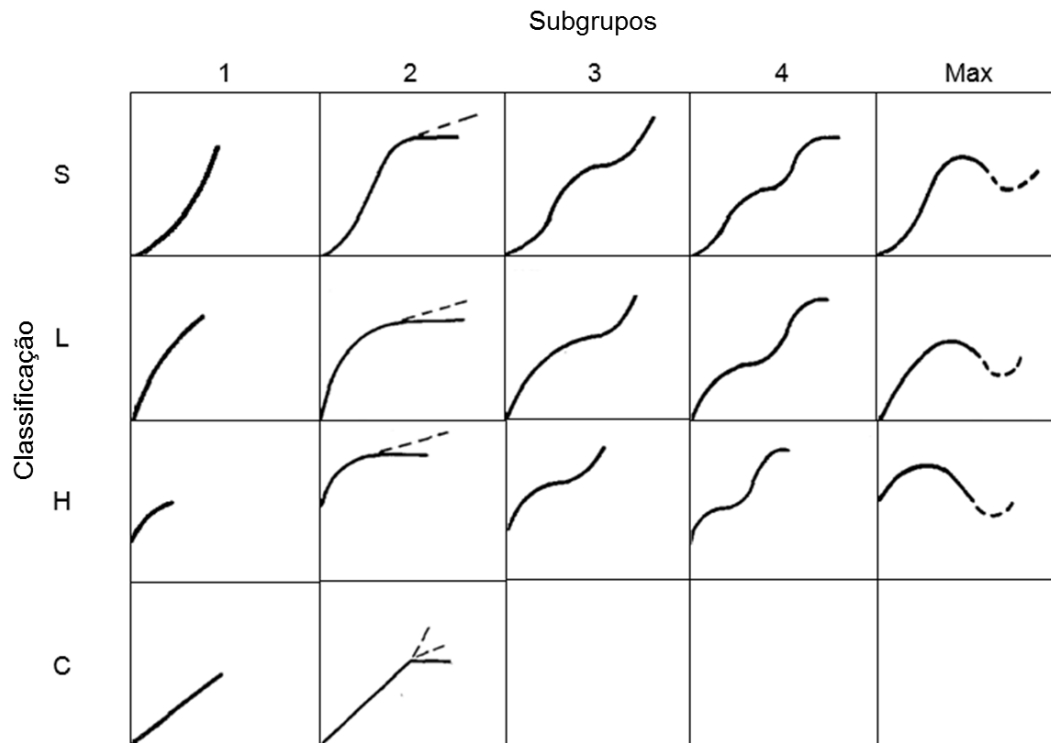
Um bom bioissorvente pode ser avaliado através de modelos de isotermas de sorção, que são modelos matemáticos que permite inferências sobre o mecanismo

de retenção estabelecido através da definição do modelo teórico ajustado (ALLEONI; CAMARGO; CASAGRANDE, 1998).

As isotermas são calculadas pelo equilíbrio de fases, ou seja, a partir de dados experimentais é possível se obter a capacidade de sorção de um adsorvente pela concentração de equilíbrio em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e a quantidade do material adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e, por meio dos gráficos as formas de isotermas são avaliadas, permitindo interferências sobre o mecanismo de retenção estabelecido através da definição do modelo teórico ajustado (HO; PORTER; MCKAY, 2002; TAGLIAFERRO et al., 2011).

Segundo Giles e Smith (1974), as formas isotérmicas foram classificadas para determinar a natureza de sorção de acordo com as inclinações e curvaturas, sendo assim divididas em quatro principais classes com subgrupos (1, 2, 3, 4 e Max), representadas na Figura 3, em que estes subgrupos são definidos pelo comportamento de sorção em altas concentrações. As Isotermas do tipo S (Sigmoidal), representa sorção inicial baixa e aumenta conforme o número de moléculas é adsorvida. As Isotermas do tipo L (Langmuir), mostra que há diminuição da disponibilidade dos sítios de sorção quando a concentração da solução aumenta. As isotermas do tipo H (high affinity), informa que a superfície do adsorvente possui alta afinidade pela espécie química adsorvida. As Isotermas do tipo C (Constant partition), indica que a espécie química presente em solução possui afinidade constante em ampla gama de concentrações (HINZ, 2001; FALONE; VIEIRA, 2004).

**Figura 3.** Representação gráfica das curvas de isotermas de sorção.



Fonte: GILES; SMITH, 1974.

Entre os modelos de isotermas as mais utilizadas são de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Langmuir admite a sorção de uma espécie química por sítio e a formação de uma única camada, diferente da isoterma de Freundlich, a qual admite a formação de multicamadas (BARROS; ARROYOS, 2004).

A expressão da isoterma de Langmuir foi deduzida pelo químico americano Irving Langmuir e é uma das mais utilizadas desde 1916. Langmuir baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas de modo que mais moléculas são adsorvidas. Assume sorção em sítios específicos onde ocorre uma distribuição uniforme no biossorvente formando uma camada única, ou seja, monocamada que recobre toda a superfície, em que cada sítio adsorve apenas uma molécula da substância adsorvida (adsorbato) e não apresentando interações entre moléculas vizinhas. Portanto, o ponto de saturação é atingido quando não pode mais ocorrer sorção quando atinge o equilíbrio (LANGMUIR, 1917; BONIOLO; YAMAURA, MONTEIRO, 2010; DOTTO et al., 2011). Este modelo segue a equação (1):

$$q = \frac{q_{max} k_L C}{1 + k_L C}$$

(1)

Onde  $q$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C$  é concentração no equilíbrio do soluto em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $q_{max}$  é capacidade de sorção em monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $k_L$  é constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ );

Quando o sistema possui mais de um analito, a equação de Langmuir pode ser estendida e escrita como na equação 2:

$$q_{max} = \frac{q_i^0 b_i C_i}{1 + \sum_{k=1}^N b_k C_k} \quad (2)$$

Onde  $q_{max}$  capacidade de sorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) em solução multielementar;  $C_i$ ,  $b_i$  e  $b_k$  são as constantes de Langmuir obtidas a partir de experimentos em solução monoelementar para a espécie  $i$  e para a espécie concomitante  $k$  presente em solução;  $C_i$  é a concentração de equilíbrio da espécie  $i$  no meio multielementar e  $C_k$  ( $k = 1, 2, \dots; N$  é o número de componentes) é a concentração de cada espécie concomitante presente em solução em equilíbrio (AL-ASHEH et al., 2000; HO; WASE; FORSTER, 1996).

Entretanto, a fórmula mais clássica e usual é a linearizada, expressada da seguinte forma (3):

$$\frac{C_e}{q} = \left( \frac{1}{q_{max} k_L} \right) + \left( \frac{C_e}{q_{max}} \right) \quad (3)$$

Sendo  $C_e$  a concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q$  é a quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{max}$  é a capacidade máxima adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_L$  é a constante de afinidade ( $\text{L mol}^{-1}$ ) (DUARTE-NETO, 2014). Os valores de  $C_e$  são determinados experimentalmente e conseqüentemente os valores de  $Q$  são calculados pela equação (4):

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4)$$

Onde o  $C_0$  é a concentração inicial do adsorbato ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa do adsorvente utilizado (g).

Portando, o modelo de Langmuir, apresenta gráfico ( $C_e q^{-1}$ ) em função de  $C_e$  de forma linear, e a partir do gráfico pode ser observado se os dados experimentais se adequam ou não a esse modelo (DUARTE-NETO, 2014).

Outro modelo de isoterma bastante utilizado é o de Freundlich. Em 1906 Herbert Freundlich, químico alemão, apresentou o primeiro modelo de isoterma de sorção, o qual estabelece uma relação entre a quantidade da substância poluente adsorvida e a concentração do poluente em solução, ou seja, com o aumento da concentração do íon metálico, aumenta a concentração do íon na superfície do adsorvente (HO; PORTER; MCKAY, 2002). Este modelo admite um biossorvente com superfícies de sítios heterogêneos e sorção em multicamadas (BONIOLO; YAMAURA; MONTEIRO, 2010; SHINZATO et al., 2012). A quantidade adsorvida é calculada pela equação (5):

$$q = k_F \cdot C^{1/n} \quad (5)$$

Onde  $q$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C$  é a concentração no equilíbrio do soluto em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $k_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $n$  é um número empírico de Freundlich.

A expressão mais clássica de Freundlich é a equação (6) linearizada:

$$\log(q_e) = \log(k_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (6)$$

Em que  $\log(q_e)$  é a quantidade do soluto adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $\log k_F$  é a constante de equilíbrio de Freundlich ( $\text{m g}^{-1}(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do soluto ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $1/n$  é o parâmetro de grau de linearidade da isoterma e descreve a intensidade de sorção, adsovente/adsorvato, ou seja, indica se a sorção é um processo favorável ou desfavorável, pois quando o valor desta variável for menor que 1, o processo de sorção é favorável (KARNITZ et al., 2007).

### 3.5 Cinética de sorção

A cinética de sorção representa a velocidade da reação entre o adsorvato e o adsorvente, sendo que com o aumentar do tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente, os sítios de sorção são ocupados progressivamente até o sistema entrar em equilíbrio. Entretanto, a ocupação mais efetiva dos sítios, depende de alguns fatores que conseqüentemente afeta a velocidade de sorção. Dentre estes fatores estão: a concentração inicial do adsorvato em solução como também a sua natureza específica (ânion ou cátion), o pH do meio, a quantidade de massa do adsorvente e o tamanho das partículas do adsorvente (superfície de contato) (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

Verificar a velocidade de sorção é um fator fundamental para determinadas situações onde se requer urgência na remoção de contaminantes de um determinado local. Para descrever melhor a cinética de sorção, existem Leis de Velocidades onde a velocidade é proporcional às concentrações dos reagentes elevadas a certas potências. Essas potências (produto ou reagente) são a ordem de reação e, portanto, os modelos matemáticos da cinética se adequam aos sistemas experimentais. Os modelos mais utilizados são: equação de reação pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, os quais são baseados na capacidade de sorção, sendo que a variação nos valores da concentração do adsorvato a ser adsorvido é o fator que indica qual melhor modelo que se ajusta a cada processo de sorção. (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011; ATKINS, PAULA, 2012).

A equação de reação pseudo-primeira ordem, também chamada de equação de Lagergren, é uma das mais utilizadas pelos pesquisadores. Entretanto, esta equação não é ideal para toda faixa de tempo e sim para os 20 a 30 minutos de reação, cuja fórmula linear (7) é representada da seguinte maneira:

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (7)$$

Onde  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de sorção em equilíbrio;  $q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de sorção em um tempo determinado de equilíbrio;  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de sorção de pseudo-primeira ordem e  $t$  (min) é o tempo de sorção.

A reação pseudo-segunda ordem é expressa na forma linear conforme a equação (8):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 q_e^2)} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \cdot t \quad (8)$$

Sendo que  $q_t$  e  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) significam a massa adsorvato por grama do adsorvente em um tempo determinado e no equilíbrio,  $k_2$  [ $\text{g}/(\text{mg min}^{-1})$ ] é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011; DUARTE-NETO et al., 2014).

Sendo assim, o modelo cinético de primeira ordem, indica que as interações entre o adsorvato e o adsorvente são reversíveis e apresenta um equilíbrio estabelecido entre as fases líquida e sólida. Entretanto o modelo de segunda ordem aponta que o processo de sorção envolve interações químicas e fortes como, ligações covalentes (LOW; LEE; LIEW, 2000; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

### **3.6 Cana-de-açúcar**

O cultivo da cana-de-açúcar no Brasil vem crescendo desde 1532, quando esta cultura foi introduzida por Martim Affonso de Souza, e se deu o início ao seu cultivo em São Vicente – SP. Atualmente, o país é o maior produtor desta cultura, que gera um grande impacto na sua economia. Pouco mais de 50% da produção de cana-de-açúcar está concentrada no Estado de São Paulo, que também é responsável por mais da metade da comercialização de açúcar no mundo (MACHADO, 2010; CONAB, 2016).

De acordo com os dados do CONAB (2016), a produção total de cana-de-açúcar da safra 2016/17 é estimada em 684,77 milhões de toneladas, em que a produção de açúcar está aproximadamente em 39,962 milhões de toneladas, e a produção de etanol total está aproximadamente em 16,38 bilhões de litros. Com base nestes dados é possível estimar que a quantidade de bagaço de cana-de-açúcar gerada também é alta, cerca de 270 a 290 kg por tonelada de cana-de-açúcar processada (BRESSAN FILHO, 2011).

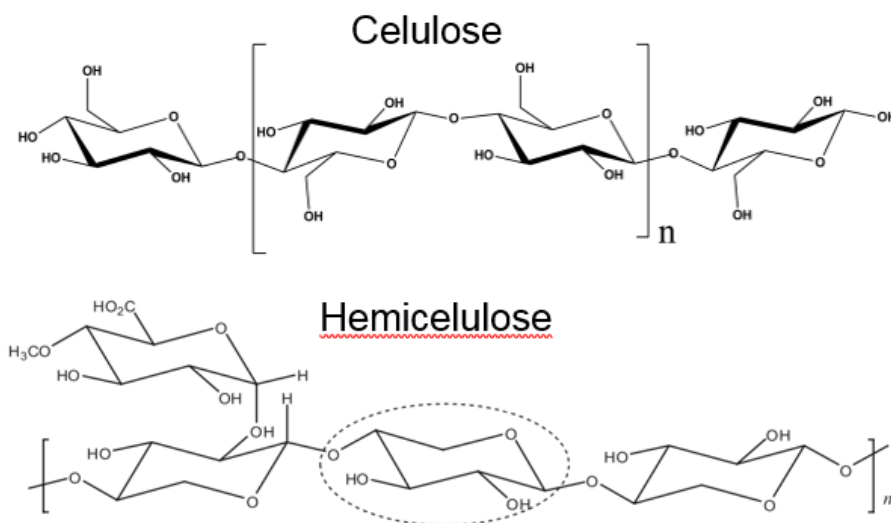
Antigamente, não se sabia o que fazer com bagaço de cana-de-açúcar gerado e para evitar transtornos como, o espaço para o armazenamento, as indústrias queimavam o bagaço para gerar energia para a si própria. Posteriormente, foram surgindo vários estudos para a utilização deste subproduto como, por exemplo, o estudo de Assunção Lacotiz e Muniz (2015), que utilizaram as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar para substituir parcialmente o agregado miúdo na confecção de blocos de concreto para pavimentação, proporcionando maior

resistência, com 25% de substituição, além de contribuir para a redução da extração de recursos naturais.

Outros estudos mostram outras aplicações do bagaço da cana, como a introdução na dieta de ruminantes em conjunto com a palma forrageira, onde verificaram o aumento de nutrientes, fibras e energia sem causar danos à saúde do animal (SILVA et al., 2015). Outro exemplo é o uso da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar como bioissorvente na despoluição de ambientes contaminados com íons metálicos (SOLIMAN; AHMED; FADL, 2011).

Com base no emprego da biomassa como bioissorvente, é possível prever onde encontram-se os sítios de sorção, pois o bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo fibroso, do qual cerca de 50% é fibra e 50% é umidade, sendo esta fibra rica em celulose (35-50%) e hemicelulose (20-35%) (Figura 4), e lignina (10-25%) (Figura 5) (GUILHERME et al., 2015; SEDIYAMA et al., 2011). Estas moléculas possuem grupos funcionais que atraem íons metálicos, ocorrendo então, a sorção. A celulose é um polímero constituído por moléculas de glicose  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , enquanto a hemicelulose é formada por diferentes moléculas contendo D-glucose, D-galactose, D-manose, D-xilose, L-arabinose, ácido D-glucurônico e ácido 4-O-metil-glucurônico. A lignina também tem estrutura heterogênea, formada por unidades de fenilpropanos, como álcool p-cumarílico, álcool coferílico e álcool sinapílico (GOUVEIA, 2009; SANTOS, 2012).

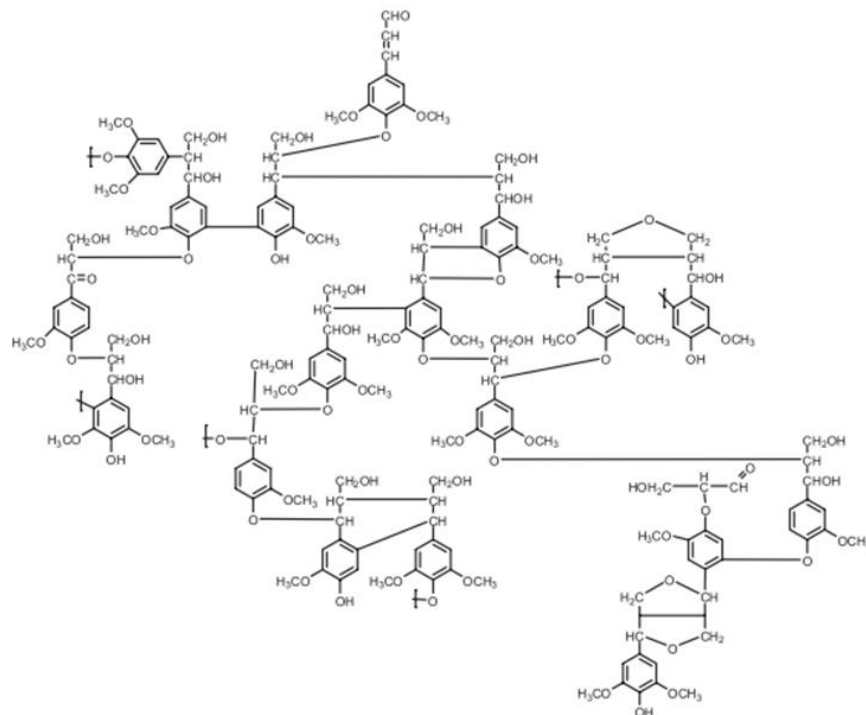
**Figura 4.** Representação esquemática da molécula da celulose e hemicelulose, as quais apresentam grupos funcionais, como ácidos carboxílicos e álcoois que são capazes de atrair íons metálicos presentes em águas contaminadas.



Fonte: SANTOS et al. (2012).



**Figura 5.** Representação esquemática da molécula da lignina que apresenta grupos funcionais, como ácidos carboxílicos, álcoois, éteres que atraem íons metálicos.



Fonte: SANTOS et al. (2012).

O bagaço de cana-de-açúcar vem sendo empregado em trabalhos, já citados anteriormente, que visam promover a sustentabilidade e o desenvolvimento de novos materiais a partir deste resíduo. Neste trabalho de mestrado, este subproduto foi estudado para sua viabilidade como biossorvente na remoção de íons metálicos contaminantes a fim de tratar e reaproveitar água, assim como da utilização de resíduos agrícolas e agroindustriais.

### 3.7 Raízes de alface

A alface está diariamente na dieta humana, usada em saladas e lanches. Originária do mediterrâneo, é considerada a hortaliça folhosa mais consumida no mundo. Somente no Brasil, a produção de alface em 2012/13 foi de 1,27 milhões de t/ano (SALA; COSTA, 2012; IEA, 2015).

Desde a introdução da alface no Brasil em 1650 por seus colonizadores, o desenvolvimento de novas variedades vem aumentando com o melhoramento genético. Atualmente, há diversas variedades, como as registradas, recentemente, no ministério da agricultura, as chamadas Brunela, Romanela, Crocantela, e







Rubinela, que possuem maiores aspectos de crocância e durabilidade, e que foram desenvolvidas na Universidade Federal de São Carlos – *campus* Araras (SALA; COSTA, 2012). A alface crespa é hoje o tipo mais comercializado no Brasil, em torno de 53% na cidade de São Paulo (SALA; COSTA, 2012; GOMES et al., 2015).

Por ser um vegetal, as raízes desta hortaliça são responsáveis pela sorção de água e nutrientes para sua sobrevivência, sendo assim, sua parede celular é composta por polissacarídeos como, a celulose, hemicelulose e lignina, além de apresentar pectina, os quais são constituídos por grupos funcionais como ácidos carboxílicos, ácido cítrico e ácido málico que atraem íons metálicos presente no ambiente (AKHTER, 2014).

As pesquisas relacionadas à sorção de íons metálicos em raízes vêm sendo estudadas há alguns anos. Um exemplo é o artigo de Williams e Coleman (1950), o qual relata experimentos envolvendo diferentes espécies de raízes como as de cevada, algodão, milho, soja, tabaco, alface, tomate, beterraba, aipo e amendoim. Estes pesquisadores pressupunham a existência de grupos funcionais na superfície das raízes capazes de fazerem a permuta catiônica e investigaram esta capacidade (WILLIAMS; COLEMAN, 1950).

Alguns trabalhos envolvendo sorção de íons metálicos em raízes, podem ser observados na Tabela 2, na qual é apresentada a espécie vegetal, o elemento estudado, e as respectivas referências.

**Tabela 2.** Pesquisas sobre bioissorção de íons metálicos realizados com raízes de vegetais.

Raízes (Nome científico e nome popular)	Íon adsorvido	Imagem do vegetal	Referência
<i>Scolymus hispanicus</i> L (Carrasquinha) Família: Asteracea	Cd(II)		BARKA et al. (2010)
<i>Solanum nigrum</i> (Carachichu) Família: Solanaceae	Cu(II)		CHEN J; CHEN W; HSU (1996)
<i>Amaranthus spinosus</i> (Caruru de espinho) Família: Amaranthaceae	Cu(II)		CHEN J; CHEN W; HSU (1996)
<i>Eichhornia crassipes</i> (Aguapé) Família: Pontederiaceae	Cu(II) e Cd(II)		ZHENG et al. (2016)
<i>Kosteletzkya pentacarpos</i> (Hibisco) Família: Malvaceae	Cd(II) e Zn(II)		LUTTS; QIN; HAN (2016)
<i>Paspalum notatum</i> (Grama da Bahia, Gramão, Grama-batatais) Família: Poaceae	Ni(II), Cu(II), Al(III) e Fe(III)		ARAÚJO et al. (2007)

Fonte: Elaborado pela autora, 2016.

Contudo, com o alto consumo desta hortaliça, as alfaces hidropônicas são comercializadas com as raízes, diferentemente da alface plantada em solo, sendo assim, as raízes de alface hidropônica são descartadas domesticamente diariamente e, por ser um resíduo agrícola, o uso destas como bioissorvente de contaminantes

viabiliza o uso de material acessível e de baixo custo para tratamento de águas residuárias.

### **3.8 Poluição de águas e elementos potencialmente tóxicos**

Atualmente, enfrentamos o problema da poluição e contaminação, tanto de substâncias orgânicas, quanto substâncias inorgânicas, e isso vem se agravando devido ao crescimento demográfico e bastante consumista em que vivemos. Entretanto, as maiores fontes poluidoras são combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, mineração, fundição, refinamento e incineração de resíduos urbanos e as diversas indústrias que descartam seus rejeitos em solo, água e na atmosfera (DUARTE; PASQUAL, 2000).

Em relação aos agroindustriais, há também contaminação e poluição com a utilização indiscriminada e intensiva dos agroquímicos que promovem a alta produção em um curto período de tempo, como podem ser citados os fertilizantes, provindos principalmente de rochas fosfáticas, que possuem em sua composição teores consideráveis de arsênio, cádmio, chumbo, cobalto, cromo, além de berílio, cálcio, escândio, mercúrio, molibidênio, níquel, cobre, rádio-226, estrôncio, ítrio, zircônio, nióbio, hafnio, tantálio, tório e urânio. Adubos de diversas origens como lodo de esgoto, vinhaça, adubos sintéticos e esterco de animais, também contêm elementos como cádmio, níquel, cobre, e metais radioativos como o urânio (VAN et al., 1996; GONÇALVES; LUCHESE; LENZI, 2000; CAMARGO et al., 2000; OLIVEIRA; MARINS, 2011; FREIRE, 2005; SILVA et al., 1998, TSUTIYA, 1999).

Tratando-se de metais, existe uma classificação dos íons metálicos que é dividida em três categorias: metais tóxicos, metais preciosos e metais radionuclídeos. Entre os metais tóxicos estão: mercúrio, cromo, chumbo, zinco, cobre, níquel, cádmio, arsênio, cobalto e estanho. Entre os metais preciosos estão: paládio, platina, prata, ouro, rutênio. E entre os metais radionuclídeos estão: urânio, tório, rádio e amerício. (WANG; CHEN, 2009). Todos esses elementos tem uma função, seja ele como nutriente para os seres vivos, na fabricação de materiais elétricos, produtos agrícolas ou até mesmo armas radioativas. Entretanto, os íons metálicos são acumulativos e não degradam naturalmente no ambiente podendo se

tornar potencialmente tóxico (MICÓ et al., 2006; ZHIMING; ZHANBIN; ENTONG, 2013).

Portanto, a preocupação com os ambientes é baixa, em relação à quantidade de poluentes despejados no ambiente diariamente, mesmo existindo leis que regulamentam atribuições e competências que são tomadas para manter a qualidade do solo, das águas e atmosférica, as quais visam a proteção e a preservação.

Considerando os níveis de qualidade das águas existem, vários órgãos no Brasil que regulamentam e fiscalizam a qualidade das águas como por exemplo, a ANA – Agência Nacional de águas, CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente e CETESB Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.

Baseado na metodologia da OMS- Organização mundial da Saúde, a CETESB estabelece valores de intervenção de substâncias em águas subterrâneas que colocam em riscos à saúde humana, os valores das espécies químicas estudadas neste trabalho podem ser observados na Tabela 3:

**Tabela 3.** Valores orientados de intervenção de águas subterrânea no Estado se São Paulo.

<b>Espécie química</b>	<b>Valor de intervenção (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
Cobre	2000,0
Ferro	300,0
Manganês	400,0
Zinco	5000,0

Fonte: CETESB, 2005.

A água doce, principalmente, é o alimento mais importante para a sobrevivência dos organismos, é o bem mais preocupante nos dias de hoje, pois além de enfrentar a poluição de esgotos domésticos, efluentes industriais e de contaminação por agrotóxicos, os recursos hídricos sofrem com a escassez, ou seja, menor volume d'água, maior a concentração de poluentes e, conseqüentemente, contamina todos os componentes bióticos e abióticos.

A escassez é um problema antigo e que se agrava ao passar dos anos devido às mudanças climáticas e ao consumo excessivo. Atualmente, algumas regiões do país já estão sofrendo com a falta de água e consumindo o volume morto dos reservatórios, tendo a necessidade de utilizar quantidades maiores de produtos

químicos para seu tratamento devido à quantidade de contaminantes existentes. A falta de responsabilidade e consentimento da população faz com que seja inevitável os racionamentos deixando inseguranças a respeito do futuro do abastecimento (BOOCK; MACHADO NETO, 2005).

Esta contaminação sobre os recursos hídricos pode ser decorrente de descartes de resíduos e rejeitos de indústrias e agroindustriais diretamente sem tratamento, pelo carreamento de partículas de solo contaminados, lixiviação, aplicação direta de produto químico objetivando o controle de insetos e plantas aquáticas, pela pulverização de agrotóxicos em culturas próximas aos recursos hídricos, tendo em vista que pode ser agravada devido aos íons metálicos. Portanto é necessário de um tratamento rigoroso para descontaminação da água para o seu consumo apropriados e sem riscos à saúde humana e ao meio ambiente (BOOCK; MACHADO NETO, 2005).

### **3.9 Cobre**

O cobre é um elemento pertencente aos metais do grupo 11 (IB) e seu estado físico em temperatura ambiente é sólido. Este pode ser encontrado na forma elementar ou em combinação com sulfeto, cloreto, arsenito e carbonato. Possui baixa corrosividade, é antibactericida, e facilmente moldável. É um excelente condutor térmico e elétrico, apresentando várias aplicações nas indústrias eletroeletrônicas, na fabricação de veículos e utensílios de cozinha, defensivos agrícolas, odontologia, entre outros (SARGENTELLI; MAURO; MASSABNI, 1996).

O cobre é um micronutriente, tanto para os vegetais quanto para os animais. A ingestão diária máxima recomendada para adultos é de 0,9 mg/dia, 1,0 mg/dia para gestantes e 0,44 mg/dia para crianças de 4 a 10 anos. No metabolismo humano, o cobre auxilia na absorção e metabolismo do ferro para a síntese da hemoglobina. Entretanto, seu excesso pode provocar alguns distúrbios, como por exemplo, epilepsia, melanoma, e artrite reumatoide (ANVISA, 2005; SARGENTELLI; MAURO; MASSABNI, 1996).

Pensando nos vegetais, o cobre é importante para a respiração e fotossíntese, além de participar em diversas enzimas que catalisam elétrons e como também nas reações de oxirredução. Entretanto, este elemento em altas concentrações pode ser nocivo, comprometendo o crescimento das raízes e da

parte aérea da planta. Em casos mais graves, pode necrosar tecidos celulares e matar a planta. (SANTOS; TOMASI, 2004; MIOTTO, et al., 2014).

Em ambiente aquático, a presença de cobre também pode causar a toxicidade. A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) informa que  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  coloca em risco a vida de trutas, bagres, carpas, entre outros animais aquáticos, e doses acima de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  são letais aos micro-organismos (CETESB, 2009).

### 3.10 Ferro

O ferro é um metal de transição do grupo 8 (VIIB) e sólido em temperatura ambiente. É o quarto elemento mais abundante do planeta e é encontrado na forma elementar como também, em sua maioria, está conectado a outros elementos como oxigênio, enxofre e silício (QUINÁGLIA, 2012).

Este íon é elemento essencial para a vida dos seres vivos. Nos seres humanos, sais de Fe(II) são recomendados, pois este elemento atua como transporte de oxigênio nos tecidos e é um agente importante na síntese da hemoglobina e do DNA, além de participar do metabolismo energético (BENITE; MACHADO, S.; MACHADO, C., 2002).

A deficiência de ferro no organismo, causa anemia podendo acarretar várias complicações, sendo recomendado a ingestão máxima de 14 mg/dia para adultos, 27 mg/dia para gestantes, 6 mg/dia para crianças de 1 a 6 anos. Entretanto, o excesso de ferro torna-se nocivo, pois é difícil de ser excretado pelo organismo, acarretando seu acúmulo, e causando problemas à saúde como: prejuízos dos tecidos do fígado, infecções, aumento de risco cardíaco, aumento de doenças coronárias, e envenenamento fatal em crianças menores de 3 anos (ANVISA, 2005; SIZER; WHITNEY, 2003; GROTTTO, 2008;).

Em relação aos vegetais, o ferro atua na síntese de enzimas, no processo de respiração, fotossíntese e na fixação do nitrogênio. Entretanto, o excesso deste micronutriente, pode prejudicar estrutura do DNA, proteínas e lipídeos (ALEXANDRE et al., 2012).

Em se tratando de água, o ferro traz problemas nas tubulações causando ferro-bactéria, que provoca a contaminação biológica nas redes de distribuição de

água. De acordo com as normas da CETESB (2009), é estabelecido o limite máximo de  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro em águas doces potáveis, sendo que a toxicidade de ferro em ambientes aquáticos pode gerar a formação de flocos de ferro nas brânquias dos peixes, levando-os a problemas respiratórias (BURY; WALKER; GLOVER, 2003).

### 3.11 Zinco

O zinco é um metal de transição pertence ao grupo 12 (IIB) da tabela periódica, e é sólido a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . É muito utilizado como anticorrosivo em aço, em ligas metálicas, como latão e ligas de cobre, usado também em fármacos e em fertilizantes (MAFRA; COZZOLINO, 2004; MANAHAN, 2012).

Depois do ferro, o zinco é o segundo elemento mais abundante no organismo humano, o qual possui características nutricionais essenciais, sendo recomendada a ingestão máxima diária para adultos de  $7 \text{ mg/dia}$ . Em crianças de 1 a 10 anos recomenda-se a ingestão entre  $4,1$  e  $5,6 \text{ mg/dia}$ , e para gestantes e lactante é de  $11 \text{ mg/dia}$  e  $9,5 \text{ mg/dia}$  respectivamente (ANVISA, 2005).

No organismo humano, o zinco age sobre o crescimento, manutenção dos tecidos, cicatrização de feridas e também nas atividades enzimáticas que envolvem a síntese de DNA e RNA, além de apresentar propriedades antioxidantes (MAFRA, 2005; LIVINGSTONE, 2015). Porém, a toxicidade aguda de zinco pode provocar náuseas, vômitos, diarreia, gosto metálico no paladar e, a toxicidade crônica, provoca a deficiência de ferro e cobre, ocasionando a anemia (MAFRA, 2005; LIVINGSTONE, 2015).

Em relação aos vegetais, o zinco é um elemento necessário para o crescimento, pois sua carência acarreta a má formação da estrutura do vegetal, como por exemplo, folhas deformadas e pequenas e necrose das raízes. A dose de zinco em excesso é tóxica, causando a diminuição da biomassa radicular e inibição do crescimento (ALEXANDRE et al., 2012).

Em ambiente aquático, o zinco está na forma natural e, geralmente, em concentração menor que  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ . O valor máximo permitido em águas potáveis é de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  (CETESB, 2009). Em altas concentrações de zinco, a água apresenta coloração esbranquiçada com sabor metálico. Contudo, o efeito tóxico aos animais



aquáticos pode ser letal. Em peixes, onde o excesso de zinco pode precipitar a secreção mucosa sintetizada pelas brânquias, causando asfixia (CETESB, 2009).

### 3.12 Manganês

O manganês é um elemento químico pertencente aos metais de transição do grupo 7 (VIIB), sendo um sólido em temperatura ambiente. Este elemento provém de diversos tipos de rochas e é encontrado combinado a outros elementos, formando dióxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. É um metal muito utilizado nas fabricações de aços, ligas metálicas, pilhas e baterias descartáveis (SAMPAIO et al., 2008).

O manganês é um elemento essencial aos seres vivos, sendo necessária a ingestão de uma pequena dose diária para suprir suas necessidades. De acordo com a Anvisa (2005), a ingestão diária para adulto é de 2,3 mg/dia, para crianças de 1 a 10 anos, 460 a 1250 mg/dia, e para gestantes e lactante é de 2,0 mg/dia e 2,6 mg/dia, respectivamente.

Este nutriente, quando em excesso, pode ser tóxico. Nos humanos, a intoxicação pode provocar sonolência, cefaleia e dores musculares e nas articulações. Em casos mais sérios, o acúmulo deste metal nos tecidos do cérebro causa uma desordem progressiva do sistema extrapiramidal, provocando disfunção que se assemelha ao Parkinson (O'NEAL; ZHENG, 2015; MENEZES et al., 2012).

O manganês desempenha funções fundamentais para a manutenção da planta, agindo na formação de clorofila e cloroplastos, na ativação de enzimas e na metabolização do nitrogênio. Quando em altas concentrações, pode causar a deficiência de ferro na planta (BRADY; WEIL, 2013; MELARATO et al, 2002).

Em ambientes aquáticos, o manganês também pode ser encontrado de forma natural, normalmente em torno de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ . Em altas concentrações, provindas de atividade antrópicas, este elemento pode apresentar estados de oxidação, deixando a água com a coloração negra, além da tendência da acumulação do manganês em alguns organismos, como das algas, moluscos e peixes. De acordo com Conselho Nacional do Meio Ambiente do Brasil, o limite máximo recomendado é entre 0,1 e  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  para águas doces (CETESB, 2009; CONAMA, 2012).

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes e preparo das soluções

Todas as vidrarias (placas de Petri, erlernmeyers béqueres, provetas, funis, frascos e tubos Falcon) utilizadas neste trabalho foram devidamente lavadas com detergente neutro (Dinamicatec-D27, Dinâmica, Diadema-SP), descontaminadas com HNO<sub>3</sub> 1% (v/v) (Qhemis, Indaiatuba-SP) e posterior enxague com água destilada deionizada.

Água ultrapura foi utilizada no preparo de todas as soluções. A purificação foi conduzida em purificador Direct-Q 3 System (Merck Millipore – Alemanha) nas condições de 25°C e resistividade 18,2 MΩ.cm.

Todas as soluções de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>, usadas para as lixiviações das biomassas, foram preparadas a partir de HNO<sub>3</sub> concentrado PA 65%. As soluções foram preparadas em balões volumétricos e, após homogeneização, foram transferidas e armazenadas em frascos âmbar de 1 litro.

A solução tampão de acetato de potássio e ácido acético (KCH<sub>3</sub>COO/CH<sub>3</sub>COOH), 0,005 mol L<sup>-1</sup> e pH 5,5, foi preparada com ácido acético glacial 100% (Synth, Diadema – SP) e acetato de potássio PA (Dinâmica, Diadema-SP). Para tal, 2,75 g de acetato de potássio foram pesadas em balança analítica (AUX 220, Shimadzu, São Paulo – SP) e misturadas com 285,6 µL (micropipeta Eppendorf Research, Alemanha) de ácido acético glacial, em balão volumétrico de 1000 mL, baseado no trabalho de Carrilho e Gilbert (2000). A solução foi homogeneizada e armazenada em frascos âmbar de 1000 mL, sob refrigeração. Esta solução foi usada tanto para as lavagens das biomassas, quanto para o preparo das soluções mono e multielementares.

Para o preparo da solução de Cu(II) 10 mg L<sup>-1</sup>, pesou-se 0,04 g de sulfato de cobre(II) pentahidratado (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) com pureza 99% (Dinâmica, Diadema – SP). A solução de Zn(II) 10 mg L<sup>-1</sup>, foi feita com 0,044 g de sulfato de zinco heptahidratado (ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) 99% de pureza (Isofar, Duque de Caxias – RJ). O mesmo ocorreu para a solução de Fe(II) 10 mg L<sup>-1</sup>, na qual pesou-se 0,05 g de sulfato de ferro heptahidratado (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) com pureza 99% (Isofar, Duque de Caxias - RJ).

E, por último, a solução  $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Mn(II)}$ , foi preparada com 0,03 g de sulfato de manganês hidratado ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) com pureza 98% (Isofar, Duque de Caxias – RJ). Estes sais foram solubilizados com a solução tampão pH 5,5 em balão volumétrico de 1 L.

## 4.2 Aquisição e preparo das biomassas

As biomassas *in natura* de bagaço de cana-de-açúcar (BCN), de diferentes variedades, foram adquiridas de usinas da região e as raízes de alfaces hidropônica (RAN) foram coletadas no Centro de Ciências Agrárias – UFSCar das variedades: Rubinela, Crocanela, Crespa, Brunela e Americana. Essas biomassas foram levadas ao Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorbentes (Lab-MPB), para limpeza e processamento. As amostras foram lavadas, extensivamente, com água corrente, para retirada de resíduos sólidos. Em seguida, foram lavadas com água destilada e deionizada.

Estas biomassas, isentas de impurezas, foram secas em estufa (Te-394/1, Tecnal, Piracicaba – SP) a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h e, em seguida, moídas. O bagaço de cana-de-açúcar e as raízes de alface foram moídos em moinho analítico (A11 Basic Mill, IKA, Staufen-Alemanha) e peneiradas em malha de 1 mm e 0,5 mm.

Inicialmente, utilizou-se bagaço de cana-de-açúcar com tamanhos de partícula de 0,5 mm. No entanto, observou-se que esta gramatura promoveu insuficiente compactação quando a biomassa era colocada em solução e centrifugada. Sendo assim, optou-se por usar partículas maiores e nova moagem foi conduzida empregando peneiras de 1 mm de malha, o que resolveu o problema de compactação. O mesmo não ocorreu para a raiz, e partículas de 0,5 mm foram utilizadas para esta biomassa.

A Figura 6 apresenta a imagem das biomassas, após moagem. Estas foram acondicionados em frascos de plástico devidamente descontaminados e secos, mantidos em ambiente seco e fresco.

**Figura 6.** Biomassas de (A) bagaço de cana-de-açúcar (1mm), e de (B) raízes de alface (0,5mm), lavadas, secas e moídas.



Fonte: Acervo da Autora, 2016.

### 4.3 Modificação química e condicionamento com tampão das biomassas usadas nos testes de sorção

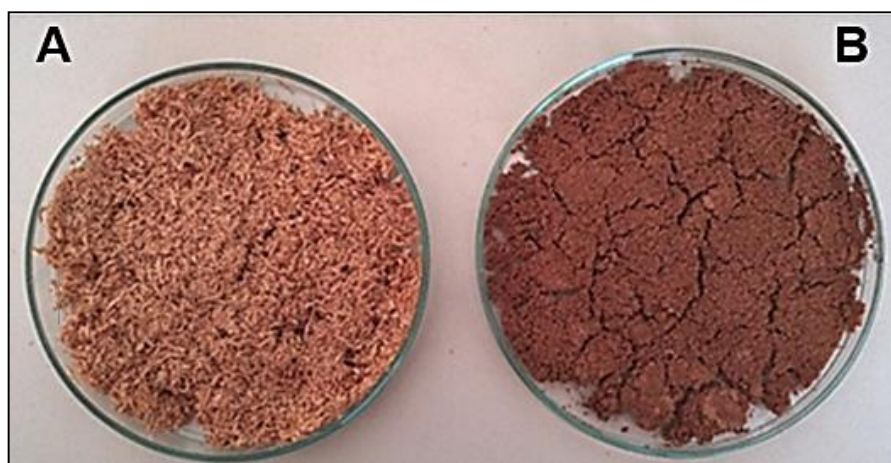
Em torno de 1,5 g de amostra de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (BCN) e raízes de alface *in natura* (BCN) foram pesados em tubos Falcon. Esse material foi lixiviado cinco vezes com 40 mL de solução 1 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> para ativação dos sítios de sorção. A mistura foi agitada, manualmente, para melhor incorporação do líquido na biomassa, e centrifugada a 10000 rpm (centrífuga 5810R, Eppendorf, Alemanha), por 5 min e a 25 °C, para separação do sobrenadante. Estes testes foram conduzidos em triplicata.

Para todos os testes de sorção, realizou-se para o processo de lixiviação com HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> numa proporção de 1 L de ácido para 7g de biomassa.

Toda biomassa de bagaço de cana-de-açúcar (BCM) e raízes de alface (RAM) após a modificação química, foram tratados com 40 mL de solução tampão KCH<sub>3</sub>COO/CH<sub>3</sub>COOH 0,005 mol L<sup>-1</sup> para o condicionamento pH em 5,5. Este processo foi repetido 5 vezes.

Após a lixiviação com HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> e condicionamento com solução tampão pH 5,5, as biomassas, foram secas em estufa a 50 °C por 3,5h (Figura 7) e armazenadas em recipientes limpos e tampados. As especificações das lixiviações estão descritas na Tabela 3.

**Figura 7.** Biomassas de (A) bagaço de cana-de-açúcar e (B) raízes de alface, lixiviadas com  $\text{HNO}_3$  e secas em estufa.



Fonte: Acervo da autora, 2016.

**Tabela 4.** Especificações das lixiviações das biomassas de bagaço de cana-de-açúcar e raízes de alface com  $\text{HNO}_3$  e tampão pH 5,5.

Especificações	Ativação dos sítios de Sorção	Condicionamento em pH 5,5
	$\text{HNO}_3$ (1 mol L <sup>-1</sup> )	Tampão (KCH <sub>3</sub> COO/ CH <sub>3</sub> COOH 0,005 mol L <sup>-1</sup> )
Quantidade de biomassa (g)	1,5	1,5
Volume da solução de lixiviação (mL)	40	40
Número de alíquotas das lixiviações	5	5
Velocidade da centrífuga usada para separação das fases (rpm)	10.000	10.000
Tempo de centrifugação de cada solução (min)	5	5

Fonte: A autora, 2016.

Este pH foi definido de acordo com o levantamento referencial na literatura e, visto como valor ideal nas sorções de íons metálicos. Para sorção de íons metálicos em diversos biossorventes, vem sendo relatado que o pH de sorção ideal está entre 5,0 e 6,0 (MOREIRA et al., 2009; GUPTA; ALI, 2000; MÓDENES et al., 2013). Neste sentido, pH 5,5 foi eficientemente utilizado na retenção de diversos íons, como Cu(II), Fe(III), Zn(II), Cr(VI), Cd(II) e Al(III) em diferentes biossorventes (CARRILHO; GILBERT, 2000; CARRILHO; FERREIRA; GILBERT, 2002; CARRILHO; NÓBREGA; GILBERT, 2003; HOMAGAI; GHIMIRE; INOUE, 2010; SANTOS et al., 2011; ULLAH et al., 2013; LUTTIS; QUIN; RAN, 2016; MOGHADAM et al., 2013, ZHENG et al., 2016).

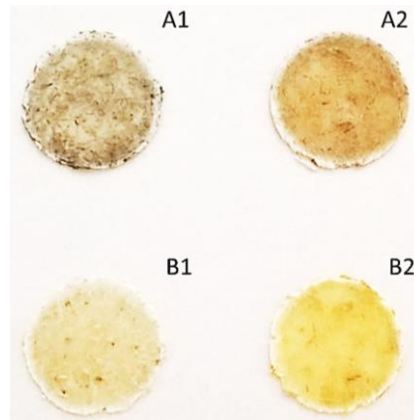
#### **4.4 Digestão ácida das biomassas para determinação elementar**

As biomassas de RAN, RAM, BCN e BCM, foram digeridas em forno de micro-ondas para determinação elementar por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, ICP OES (Varian Vista, Australia) (CARRILHO et al. 2002). Para tal, pesou-se 250 mg de cada biomassa, que foram misturadas a 3 mL de HNO<sub>3</sub> PA (65%), 2 mL de água ultrapura e 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (Dinâmica Química, Diadema - SP), em tubos de digestão de Teflon. A digestão ácida foi assistida por micro-ondas (Anton Paar, Multiwave 3000, Alemanha) onde utilizou-se potências de 250W (rampa, 5 min; patamar, 3 min), e 650 W (rampa 7 min; e patamar, 10 min), seguido de resfriamento por 20 min. Os digeridos foram transferidos para balões volumétricos de 50 mL e avolumados com água ultrapura, para determinação dos teores de sódio, cálcio, magnésio, manganês, zinco, cobre, ferro e potássio, fósforo e enxofre. Este procedimento foi realizado em triplicata. Os comprimentos de onda selecionados para todos os elementos investigados foram: Ca 393,366; Cu 324,754; Fe 238,204; K 766,490; Mg 280,271; Mn 259,372; Na 589,592; P 213,617; S 180,669 e Zn 213,857 nm. As curvas analíticas para todas as espécies foram preparadas a partir de 0,1 – 5,0 mg L<sup>-1</sup> ou 10 – 100 mg L<sup>-1</sup>.

#### **4.5 Caracterização de grupos funcionais das biomassas RAM, RAN, BCM e BCN por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

As biomassas RAM, RAN, BCM e BCN foram analisadas por espectrometria na região do Infravermelho com Transformada de Fourier, FTIR (IRAffinity1, Shimadzu, Japão). Estes materiais foram prensados na forma de pastilhas preparadas com 1mg de biomassa e 100 mg de Brometo de Potássio (KBr) (Figura 8). Os espectros de FTIR foram gerados entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, e 32 varreduras por amostra.

**Figura 8.** Pastilhas de KBr preparadas com as biomassas RAN (A1), RAM (A2), BCN (B1) e BCM (B2).



Fonte: Acervo da autora, 2017.

#### **4.6 Determinação da carga superficial das biomassas empregando os corantes azul de metileno e vermelho amaranto**

O estudo empregando sorção de corantes foi realizado para verificar a carga predominante na superfície nas biomassas, se negativa ou positiva. Segundo Tripathi (2013), corantes catiônicos como o azul de metileno interagem com materiais de cargas negativas em sua superfície e os corantes aniônicos, como o vermelho amaranto, interagem com superfícies de carga positiva.

Para este teste, foram preparadas soluções estoque de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  dos corantes azul de metileno (Synth, Diadema-SP) e vermelho amaranto (Synth, Diadema-SP). A partir destas, foram preparadas soluções diluídas de 50, 100, 150, 200 e  $250 \text{ mg L}^{-1}$  dos dois corantes (TRIPATHI, 2013) para os testes de sorção. Os balões contendo estas soluções foram envolvidos com filme de alumínio para protegê-las da ação da luz, uma vez que estes corantes são fotodegradáveis (SILVA et al., 2008).

Amostras de 20 mg de biomassa RAM e BCM foram pesadas em tubos Falcon (15 mL), separadamente, nos quais foram acrescentados 10 mL de solução de cada corante. Estas misturas foram colocadas sob agitação a 240 rpm, em mesa agitadora orbital de bancada (NT – 146, Nova Técnica, Piracicaba-SP), por 2 horas. Após este período, foram centrifugadas (centrífuga Eppendorf - 5702, Alemanha) a 4400 rpm por 10 min para separação das fases. Os sobrenadantes foram, então,

analisados por espectrometria de UV-VIS (Genesys 10S, Thermo Fisher Scientific, Estados Unidos) para determinação da concentração remanescente dos corantes, após sorção, em comprimentos de onda 663 nm para o azul de metileno e 520 nm para o vermelho amaranço (NAIDU et al., 2014; TAN et al., 2016). A curva analítica foi construída com padrões 10,0, 20,0, 30,0 40,0 e 50,0 mg L<sup>-1</sup> (azul de metileno) e 5,0, 10,0, 15,0, 20,0 e 25,0 mg L<sup>-1</sup> (vermelho amaranço), preparados a partir da solução estoque 1000 mg L<sup>-1</sup>.

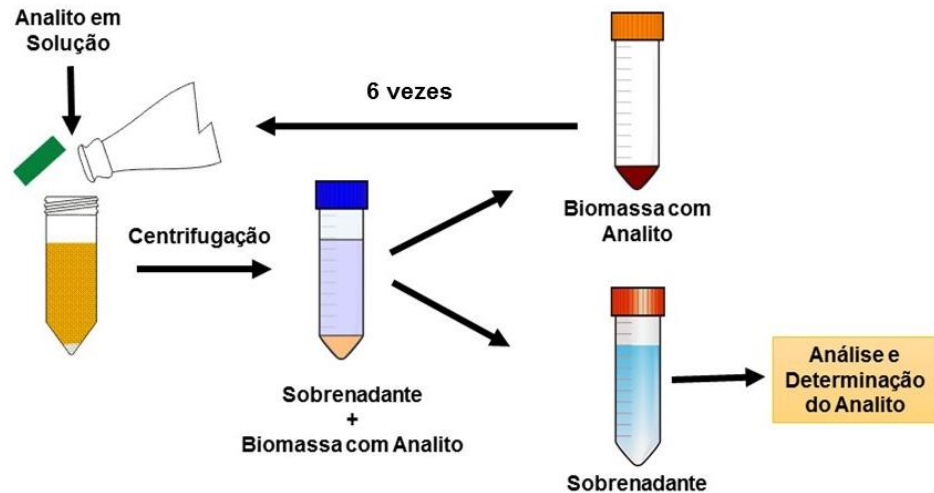
#### **4.7 Procedimentos de sorção mono e multielementar em batelada em biomassas modificadas quimicamente**

Após modificação química das biomassas com HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> e o condicionamento com a solução tampão KCH<sub>3</sub>COO/CH<sub>3</sub>COOH 0,005 mol L<sup>-1</sup> pH 5,5, as biomassas foram secas e usadas nos testes de sorção por batelada, de acordo com o esquema da Figura 9. Este procedimento foi adaptado da metodologia proposta por Carrilho e Gilbert (2000).

Em tubos Falcon, foram adicionados, separadamente, 1,5 g de biomassa BCM e RAM e 40mL de solução 10 mg L<sup>-1</sup> dos íons Cu(II), Fe(II), Zn(II), e Mn(II) nos estudos de sorção mono e multielementar. A mistura foi agitada manualmente por 1 min e, a seguir, centrifugada a 10000 rpm por 25 min, a 25 °C, para separação das fases, como pode ser visualizado na Figura 10. Cinco subseqüentes alíquotas foram adicionadas à biomassa e os sobrenadantes analisados. Esse procedimento de sorção em 6 etapas foi realizado em triplicata.

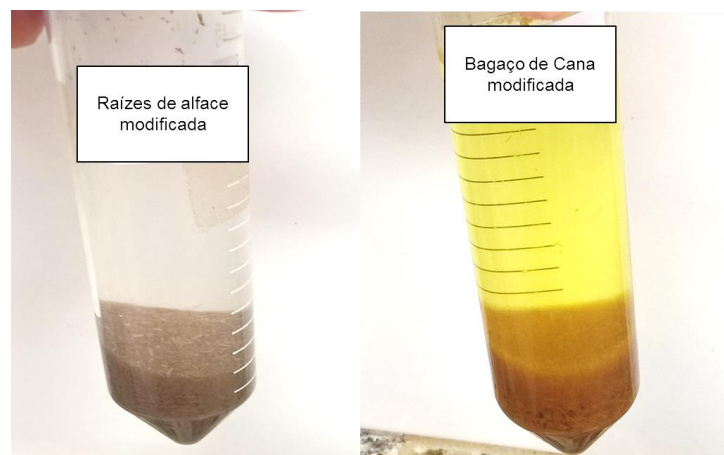


**Figura 9.** Esquema do processo em batelada usado nos testes de sorção de íons metálicos pelas biomassas.



Fonte: adaptado de CARRILHO, 1999; <http://www.clker.com/clipart-10573.html> (2016).

**Figura 10.** Separação das fases (sobrenadante + biomassa) após centrifugação.



Fonte: Acervo a autora, 2016.

Para avaliação de sorção em solução multielementar, o procedimento foi realizado conforme os testes em soluções monoelementares, ou seja, 1,5 g de cada biomassa (BCM e RAM) foram pesados em tubos Falcon e 40 mL de solução contendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de cada elemento [Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II)] foram adicionados. A mistura foi agitada, manualmente, por 1 min e, a seguir, centrifugada a 10000 rpm por 25 min, a 25 °C. Cinco subsequentes alíquotas foram adicionadas à biomassa e os sobrenadantes analisados. Esse procedimento de sorção em 6 etapas foi realizado em triplicata.

#### **4.8 Procedimentos de sorção mono e multielementar em batelada em biomassas *in natura***

Após realização dos testes de sorção com as biomassas modificadas, foram conduzidos os experimentos com as biomassas *in natura* (BCN e RAN), ou seja, as biomassas foram lixiviadas apenas com água destilada e deionizada para retirada de resíduos sólidos e solúveis em água.

Os procedimentos de sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em soluções mono e multielementares, com as biomassas *in natura*, foram realizados nas mesmas condições dos testes de sorção com os biossorventes modificadas, descritos a seguir.

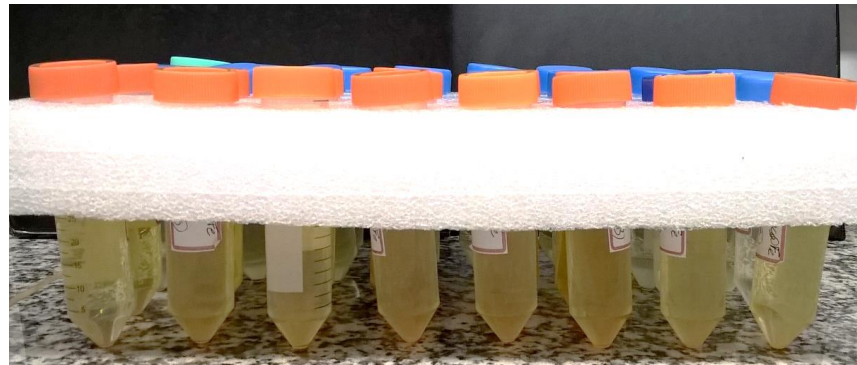
Após lavadas com água destilada e deionizada, as biomassas foram secas em estufa a 50 °C, por 24 h, e moídas de acordo com procedimento descrito previamente. Este material foi usado nos testes de sorção por batelada, de acordo com o esquema da Figura 8. Em tubos Falcon, foram adicionados 1,5 g de biomassa e 40 mL de solução 10 mg L<sup>-1</sup> de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II), soluções monoelementares e multielementares destes íons. Cada mistura foi agitada manualmente por 1 min e, a seguir, centrifugada a 10000 rpm por 25 min, a 25°C, para separação das fases, como visualizado nos tubos Falcon da Figura 9. Este procedimento foi repetido 6 vezes e realizado em triplicata, e também utilizado para os testes de sorção monoelementar de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II).

Com relação ao teste multielementar, o procedimento foi realizado igualmente ao teste monoelementar, no qual foram pesados 1,5 g de biomassa de BCN e RAN em tubos Falcons e acrescentado 40 mL de solução contendo 10 mg L<sup>-1</sup> de cada elemento [Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II)]. A mistura foi agitada manualmente por 1 min e, a seguir, centrifugada a 10000 rpm por 25 min a 25 °C. Cinco subsequentes alíquotas foram adicionadas à biomassa e os sobrenadantes analisados. Esse procedimento de sorção em 6 etapas foi realizado em triplicata.

#### **4.9 Determinação dos teores adsorvidos de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) nos testes com as biomassas**

Após o processo de sorção monoelementar e multielementar, as alíquotas recolhidas (Figura 11) foram analisadas para determinação da concentração remanescente de cada elemento (quantidade de íon não adsorvida) por FAAS, utilizando a curva de calibração apresentada no item 4.5.

**Figura 11.** Alíquotas recolhidas nos testes de sorção monoelementar.



Fonte: Acervo da autora, 2016.

A quantidade de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) adsorvida foi determinada usando-se a equação (9):

$$q_{exp} = (C_i - C_f) \frac{V}{m} \quad (9)$$

Onde:

$q_{exp}$  = quantidade de íon adsorvido pela biomassa ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$V$  = volume da solução elementar (L).

$m$  = quantidade de biomassa utilizada em gramas (g).

$C_i$  = concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_f$  = concentração final do adsorvato após a sorção ( $\text{mg L}^{-1}$ )

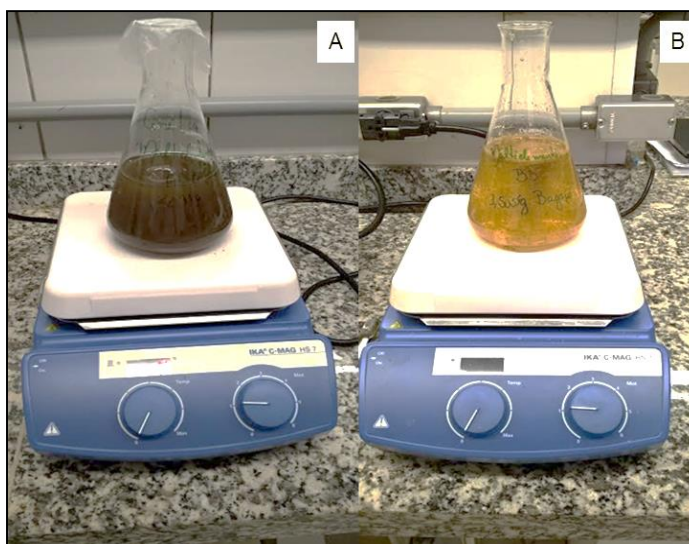
#### 4.10 Estudo de cinética de sorção

O estudo de cinética de sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II), em solução multielementar, por BCM e RAM, teve como base os experimentos conduzidos por

Carrilho e Gilbert (2000), nos quais biomassa de alga marinha foi empregada na sorção simultânea de Al(III), Fe(III), Cr(VI), e Cu(II).

Em erlenmeyers (1L) distintos foram colocados 1,5 g de RAM e BCM e 500 mL de solução contendo 10 mg L<sup>-1</sup> de cada elemento Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II), em tampão acetato pH 5,5 sob agitação, como ilustrado na Figura 12. Alíquotas de 20 mL foram retiradas nos tempos 5, 10, 30, 60, 90 e 1440 min, filtradas à vácuo em papel de filtro qualitativo e conservadas em tubos Falcon para posterior determinação dos teores remanescentes dos elementos, por FAAS. Este experimento foi realizado em triplicata.

**Figura 12.** Imagem do procedimento realizado para estudo da cinética de sorção utilizando 1,5g de biomassa de raízes de alface (A) e de bagaço de cana-de-açúcar (B), em 500 mL de solução multielementar 10 mg L<sup>-1</sup>. (n = 3).



Fonte: Acervo da autora, 2017.

#### **4.11 Efeito da matriz da amostra da água na sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em solução multielementar por raízes de alface e bagaço de cana-de-açúcar modificados**

O estudo de sorção para aplicabilidade dos biossorventes de RAM e BCM foi conduzido com solução multielementar de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) na presença e ausência de água de lago.

Solução multielementar de 10 mg L<sup>-1</sup> de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) (1 L) foi preparada e empregada em testes de sorção, sob as mesmas condições da água de lago. O objetivo deste teste foi verificar o efeito da matriz (da água de lago) na eficiência de sorção. Esta solução, assim como a amostra de água de lago, foram

analisadas por FAAS para determinação dos teores de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II), previamente à sorção.

A coleta das amostras da água de lago (Figura 13) foi realizada em dois pontos extremos do lago, em profundidades entre 0,30 m e 1 m. As amostras foram levadas ao laboratório para medição de pH (6,4) e temperatura (28 °C), e filtragem à vácuo, e foram armazenadas sob refrigeração.

Verificado os elementos contidos na água do lago iniciou-se seu preparo com a correção do pH para 5,5 com  $\text{HNO}_3$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  e a dopagem da mesma com 10 mg  $\text{L}^{-1}$  de cada elemento [Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II)].

Para este estudo, foi pesado separadamente 0,5 g de RAM e BCM e colocados em erlenmeyer de 1 L. Em seguida, adicionou-se 1L de água do lago dopada (pH 5,5) e colocou-se em agitação na mesa agitadora magnética. Esse mesmo procedimento, ocorreu com a simulação preparada a partir da solução tampão  $\text{KCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$  0,005 mol  $\text{L}^{-1}$  pH 5,5, contendo 10 mg  $\text{L}^{-1}$  de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II), para 0,5 g de biomassa em agitação na mesa agitadora magnética com 1L desta solução.

Alíquotas de 20 mL foram retiradas nos tempos de 10, 30, 60, 180 e 1440 min, filtradas com filtro qualitativo e à vácuo, e conservada em tubos Falcon limpos e identificados para serem feitas as determinações dos remanescentes em espectrometria de absorção com chama. Estes experimentos foram realizados em triplicata.

**Figura 13.** Lago do Centro de Ciências Agrárias (UFSCar), onde foram coletadas as amostras usadas no teste de sorção de íons metálicos.



Fonte: Acervo da autora, 2017.

#### **4.12 Tratamentos matemáticos e estatísticos**

O tratamento de dados experimentais obtidos neste trabalho para obtenção de medidas de posição como, média aritmética e desvio padrão, tanto nos testes de sorção dos elementos Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) e corantes azul de metileno e vermelho amaranço, quanto no teste de cinética foi utilizado o software Microsoft® Excel 2010. Estes dados foram submetidos a análise estatística com o auxílio do software Assistat, versão 7.7 (atualizada 2017) (SILVA, 2016), em que foi aplicado à análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey para a comparação das médias a 5% de probabilidade entre as quantidades de elementos adsorvidos pelas biomassas *in natura* e modificadas.

Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram aplicados por meio do software Oringin 8 para descrever a sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em bagaço de cana-de-açúcar e raiz de alface *in natura* e modificado e também, a sorção de corante azul de metileno e vermelho amaranço em bagaço de cana e raiz de alface modificados. Nos dados experimentais do teste de cinética, utilizou-se as equações de pseudo – primeira e segunda ordem para descrever a sorção do adsorbato sobre o adsorvente, com o auxílio do software Excel 2010.

### **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **5.1 Modificação química das biomassas de raízes de alface e bagaço de cana-de-açúcar**

Os resultados das lixiviações ácidas mostraram que houve remoção de íons metálicos presentes nos sítios de sorção de RAN e BCN. A Tabela 5 apresenta estes dados, os quais podem ser comparados àqueles das biomassas lavadas apenas com H<sub>2</sub>O.

**Tabela 5.** Teores de Fe, Zn, Mn e Cu, presentes nas biomassas previamente lavadas com H<sub>2</sub>O destilada deionizada e depois de lixiviadas com 1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>. (n = 3).

Elemento	Teores de elementos encontrados nas biomassas (mg g <sup>-1</sup> ± DP)			
	RAN	RAM	BCN	BCM
Na	0,45 ± 0,02	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,04 ± 0,00
Ca	19,99 ± 0,83	0,03 ± 0,04	0,21 ± 0,04	0,00 ± 0,00
Mg	1,91 ± 0,04	0,16 ± 0,00	0,12 ± 0,01	0,004 ± 0,002
P	3,52 ± 0,13	0,81 ± 0,02	0,06 ± 0,01	0,05 ± 0,002
K	0,23 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,04 ± 0,01	0,00 ± 0,00
S	6,58 ± 0,11	5,94 ± 0,22	0,64 ± 0,14	0,58 ± 0,04
Cu	25,68 ± 0,74	0,97 ± 0,02	0,76 ± 0,08	0,15 ± 0,04
Fe	106,74 ± 1,20	115,92 ± 2,44	130,89 ± 3,47	105,53 ± 0,71
Mn	99,94 ± 0,58	0,00 ± 0,00	6,69 ± 0,25	0,02 ± 0,03
Zn	396,15 ± 4,37	3,06 ± 0,49	8,71 ± 0,97	1,56 ± 0,12

DP: desvio padrão.

Fonte: A autora, 2016.

Em geral, a modificação química de um bioissorvente aumenta sua capacidade de sorção de elementos contaminantes. Segundo Nghah e Hanafiah (2008), esse aumento da eficiência de sorção pela modificação química dos sítios disponíveis para troca catiônica, ocorre devido à remoção de cátions presentes na biomassa. Sendo assim, na etapa de modificação dos sítios presentes nas biomassas, realizou-se lixiviações com ácido nítrico 1 mol L<sup>-1</sup>, com o intuito de aumentar a capacidade de sorção de íons metálicos, pois o ácido atua no processo de hidrólise, protonando e dissociando grupos funcionais, como no caso, as hidroxilas.

Em trabalhos pode se verificar que a modificação química de biomassas apresentou aumento da capacidade de sorção comparada as mesmas sem a modificação química como por exemplo, bagaço de cana-de-açúcar, modificado com ácido cítrico, casca de arroz, serragem, estigma de milho e raiz de *Paspalum notatum* modificados com ácido nítrico, observou-se o aumento da capacidade de sorção de Cu(II), Cd(II), Fe(II), Zn(II), Cr(III), Ni(II), Cu(II), Al(III) e Fe(III), (SANTOS et al., 2011, OSMAN; BADWY; AHMAD, 2010; YU, et al., 2014, ARAUJO, et al, 2007).

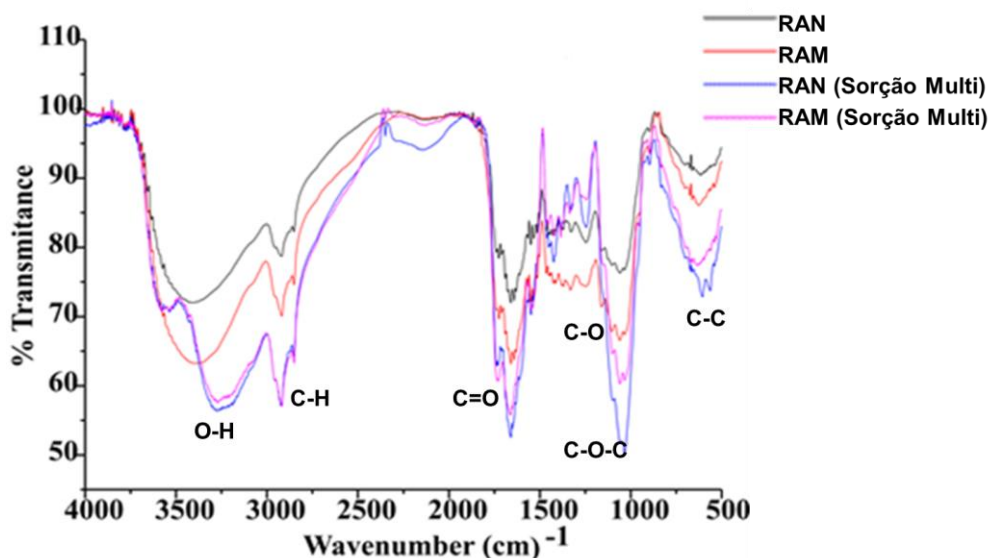


## 5.2 Caracterização das raízes de alface e bagaço de cana-de-açúcar por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização dos grupos funcionais das biomassas, responsáveis pelo processo de sorção, foi realizado usando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Alguns grupos funcionais presentes nas biomassas foram identificados por meio das bandas na região do infravermelho e seus respectivos comprimentos de onda. Nas Figuras 14 e 15 estão apresentados os espectros obtidos nestas análises com intensificação de algumas bandas em comum entre as biomassas RAN, RAM, RAN (Sorção multielementar), RAM (Sorção multi) e BCN, BCM, BCN (Sorção Multi) e BCM (Sorção Multi) como, a deformação axial assimétrica e simétrica de O–H da função álcool, observado nas bandas entre 3419 e 3392  $\text{cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012), que devem ser devido à presença de celulose, hemicelulose e lignina nestas biomassas.

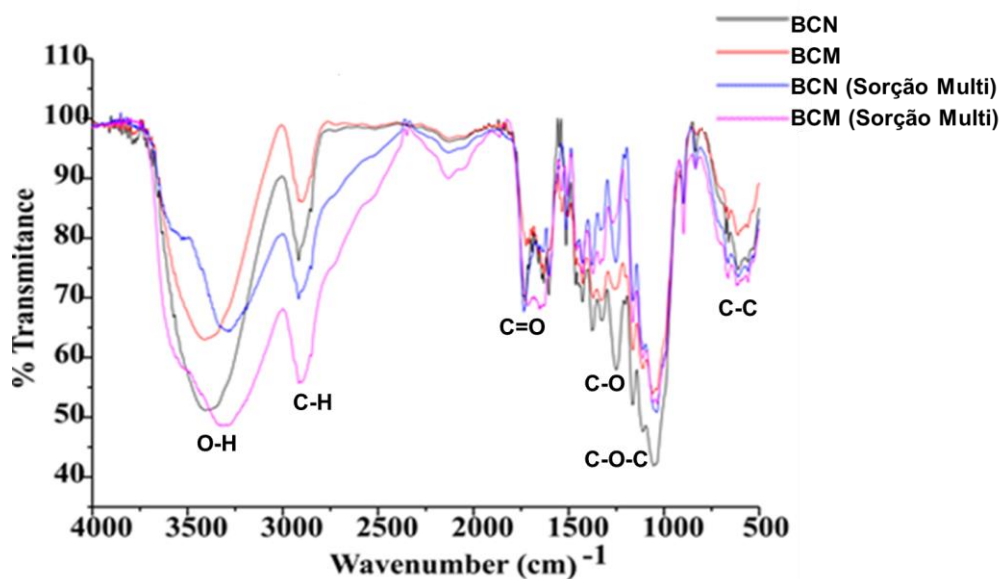
**Figura 14.** Bandas de frequência obtidas por infravermelho na caracterização das raízes de alface *in natura* (RAN) e modificada quimicamente (RAM) antes e após a sorção em solução multielementar.



Fonte: Acervo da autora, 2017.



**Figura 15.** Bandas de frequência obtidas por infravermelho na caracterização do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (BCN) e modificado quimicamente (BCM), antes e após a sorção em solução multielementar.



Fonte: Acervo da autora, 2017.

O estiramento C–H de alifáticos e aromáticos com deformação axial assimétrica e simétrica, representando grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ) que são encontrados na celulose e lignina, também podem ser verificados nas bandas obtidas entre  $2899$  e  $2920 \text{ cm}^{-1}$  (MOTHÉ; DE MIRANDA, 2009).

Outro grupo funcional em comum entre as biomassas é o grupo carbonila de aldeídos, presente na hemicelulose, que apresenta deformação axial C=O, que absorve entre  $1740$  a  $1720 \text{ cm}^{-1}$ . A presença de vibrações de deformação axial simétrica e assimétrica C–O–C de éteres alifáticos e aromáticos, presentes na composição das biomassas, tanto *in natura* quanto modificadas, apresentando as bandas na frequência de  $1060$  a  $1053 \text{ cm}^{-1}$  e  $1163$  a  $1031 \text{ cm}^{-1}$  (MOTHÉ; DE MIRANDA, 2009; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012; BINOD et al., 2012; MARTÍN-LARA et al., 2010).

As biomassas também apresentam estiramento de deformação angular dos ácidos carboxílicos de vibração de deformação axial C–O–C, que ocorre entre  $1300$  a  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , correspondendo à composição da celulose. Outra banda em comum é entre  $700$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$  apresentando o estiramento C–C (YANG et al., 2007; MOTHÉ; DE MIRANDA, 2009; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2012; MARTÍN-LARA et al., 2010).

Em relação às biomassas após a sorção de Cu(II), Fe(II), Mn(II) e Zn(II), nas Figuras 14 e 15, há o surgimento de sobreposições de bandas entre 3583 e 3531, indicando uma sorção intensificada após a ligação destes íons com O-H (LIN et al., 2012). Entretanto, no geral, houve o surgimento das mesmas bandas antes da sorção, o que significa que a ligação destes íons não promove alteração significativa na composição da superfície das biomassas e confirma a função dos grupos envolvidos na sorção (LI et al., 2016; BARKA et al., 2010).

Verifica-se que os grupos funcionais encontrados na superfície nas biomassas, tanto de raízes de alface, quanto de bagaço de cana, são responsáveis pela sorção dos íons metálicos presentes em solução como por exemplo, os íons em estudo Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II). Os grupos carboxílicos são considerados ácidos fracos e tornam-se sítios negativos, proporcionando interações com cátions em solução (SANTOS et al., 2011). Outros grupos responsáveis pela atração de íons metálicos são os grupos hidroxila e carbonila, os quais possuem cargas negativas que atraem estas espécies (cargas positivas) disponíveis no meio aquoso (BONIOLO; YAMAURA; MONTEIRO, 2010).

Outro fato importante a se destacar, é a ocorrência da diminuição do pH do meio após a sorção dos íons metálicos, pois após estes serem ligados aos grupos funcionais oxigenados, como os grupos carboxílicos ( $pK_a \approx 4$ ), hidroxilas ( $pK_a \approx 16$ ) e carbonilas ( $pK_a \approx 15-19$ ) da superfície das biomassas, íons  $H^+$  são deslocados deixando o meio mais ácido. Portanto, a influência do pH do meio afeta a sorção de íons metálicos, pois pH abaixo dos valores do  $pK_a$  dos grupos funcionais, promove a diminuição da quantidade de grupos funcionais com cargas negativas que, conseqüentemente, diminui a interação eletrostática com os íons de carga positiva (CAREY, 2009; FERREIRA et al., 2013; SELATNIA et al. 2004).

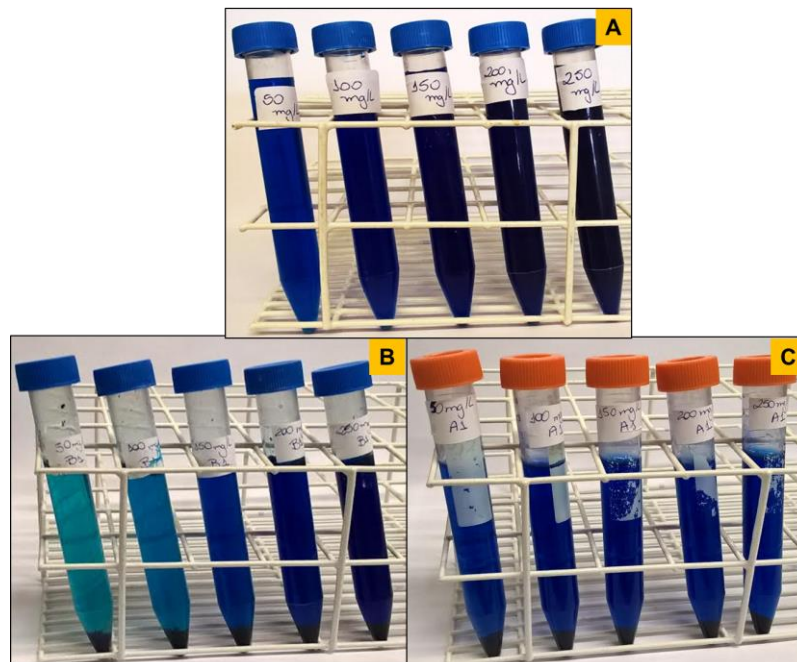
### **5.3 Estudo da sorção de corantes para determinação da carga superficial das biomassas RAM e BCM**

Os corantes são substâncias orgânicas muito utilizadas em indústrias de borrachas, tintas, plásticos, cosméticos, alimentícias e, principalmente, têxteis, que geram muitos resíduos em efluentes (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013).

O teste de sorção de corante realizado neste trabalho teve por finalidade a caracterização eletrônica da superfície das biomassas, utilizando os corantes azul de metileno e vermelho amaranto, semelhante ao estudo conduzido por Naidu et al. (2014), no qual foi empregado biomassa de casca de tamarindo como bioissorvente para remoção destes corantes.

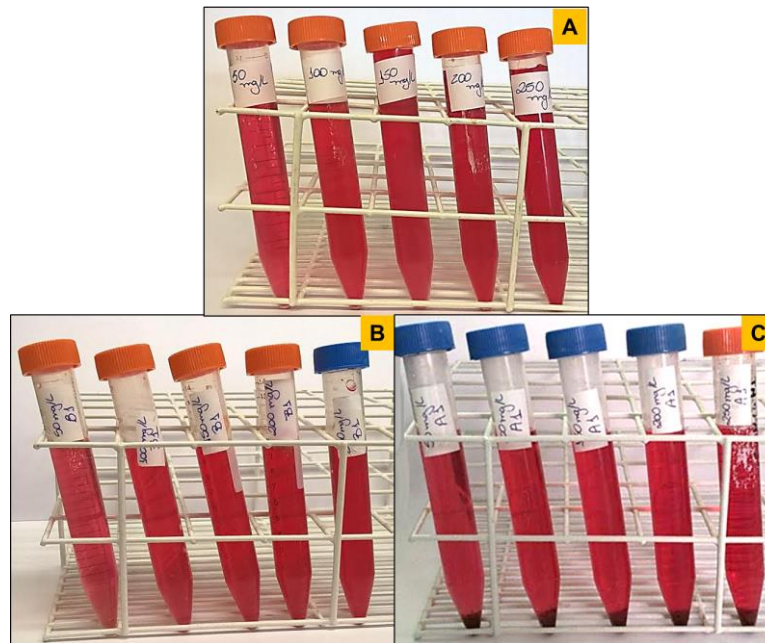
As imagens das Figuras 16 e 17 representam as soluções dos corantes azul de metileno e vermelho amaranto, respectivamente, antes (A) e após (B e C) a sorção destes pelas biomassas modificadas. Nestas Figuras pode-se observar que houve perda da coloração apenas nos testes com azul de metileno (Figura 16) para ambas as biomassas BCM (B) e RAM (C). Por outro lado, para as soluções do corante vermelho amaranto, apresentadas na Figura 17, não se observou perda da coloração após contato com BCM (Figura 17 B) e RAM (Figura 17 C), o que indica pouca afinidade das biomassas por este corante.

**Figura 16.** Soluções do corante azul de metileno, antes da sorção (A); após sorção em biomassa de bagaço de cana-de-açúcar modificado (B); e após sorção em biomassa de raízes de alface modificada (C). (n = 2).



Fonte: Acervo da autora, 2017.

**Figura 17.** Soluções do corante vermelho amaranço, antes da sorção (A); após sorção em biomassa de bagaço de cana-de-açúcar modificado (B); e após sorção em biomassa de raízes de alface modificada (C), ( $n = 2$ ).



Fonte: Acervo da autora, 2017.

Assim como para os íons metálicos, também foram aplicados os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich para a sorção dos corantes. Na Tabela 6 são apresentados os parâmetros destes modelos, onde os coeficientes de determinação ( $r^2$ ) mostraram que a sorção do corante azul de metileno se ajustou ambos os modelos isotérmicos de apresentando  $r^2 = 1,00 - 0,9998$  (RAM e BCM) para Langmuir e  $r^2 = 1,00$  (RAM e  $1,00$  (BCM) para Freundlich. Isso indica que a sorção ocorre em camadas heterogêneas na superfície da biomassa, podendo coexistir a sorção em monocamada, ou seja, um cátion se liga apenas a um sítio de sorção (GIMBERT et al.2008, KARNITZ et al., 2007). Entretanto, a sorção do corante vermelho amaranço apresentou bom ajuste ao modelo de Freundlich por meio do coeficiente de determinação com  $r^2 = 0,9592$  (RAM) e  $0,9652$  (BCM), mas observando as Figuras 18 e 19 e, apesar da alta afinidade ( $b = 25663943$ , Tabela 6) que este corante apresentou pela RAM, verifica-se que não houve ajuste em nenhum dos modelos devido à baixa sorção desse corante pelas biomassas em estudo.

Em função dos valores de  $n$  encontrados no modelo de Freundlich ( $n > 1$ ), a sorção dos corantes azul de metileno e vermelho amaranço por RAM e BCM, indica um processo favorável (FREBIATO et al., 2009). O  $k_F$ , que é a constante de

Freundlich para a capacidade de sorção de íons metálicos, é apresentado na Tabela 6. Os valores de  $k_F$  para a sorção do azul de metileno por RAM e BCM foi maior do que aquele para sorção do corante vermelho amaranço (FREBIATO et al., 2009; ULLAH et al., 2013).

No teste de qui-quadrado não linear ( $\chi^2$ ) obteve-se menores valores, para na sorção do azul de metileno por RAM e BCM, indicando alta semelhança entre os dados experimentais e os valores previstos pelo modelo isotérmico empregado ( $q_{max}$ ) (FOO; HAMEED, 2010).

**Tabela 6.** Parâmetros de Langmuir e Freundlich ajustados aos resultados experimentais da sorção de corante azul de metileno e vermelho amaranço em raízes de alface modificadas (RAM) e bagaço de cana-de-açúcar modificado (RCM).

Modelos Isotérmicos	RAM		BCM	
	Azul de Metileno	Vermelho Amaranço	Azul de Metileno	Vermelho Amaranço
<b>Langmuir</b>				
$q_{max}(mg\ g^{-1})$	1624,44	0,51	671,79	0,69
$b\ (L\ mg^{-1})$	0,000315282	25663943	0,0008	0,048
$r^2$	1,00	0,0003	0,9998	0,855
$\chi^2$	0,0219	1,427	0,0850	0,551
<b>Freundlich</b>				
$k_F\ (mg\ g^{-1})$	0,50	$1,97 \times 10^{-6}$	0,49	0,0006
$n$	1,00	12,235	1,00	4,787
$r^2$	1,00	0,9552	1,00	0,9652
$\chi^2$	$3,74 \times 10^{-11}$	1,473	$3,03 \times 10^{-7}$	0,534

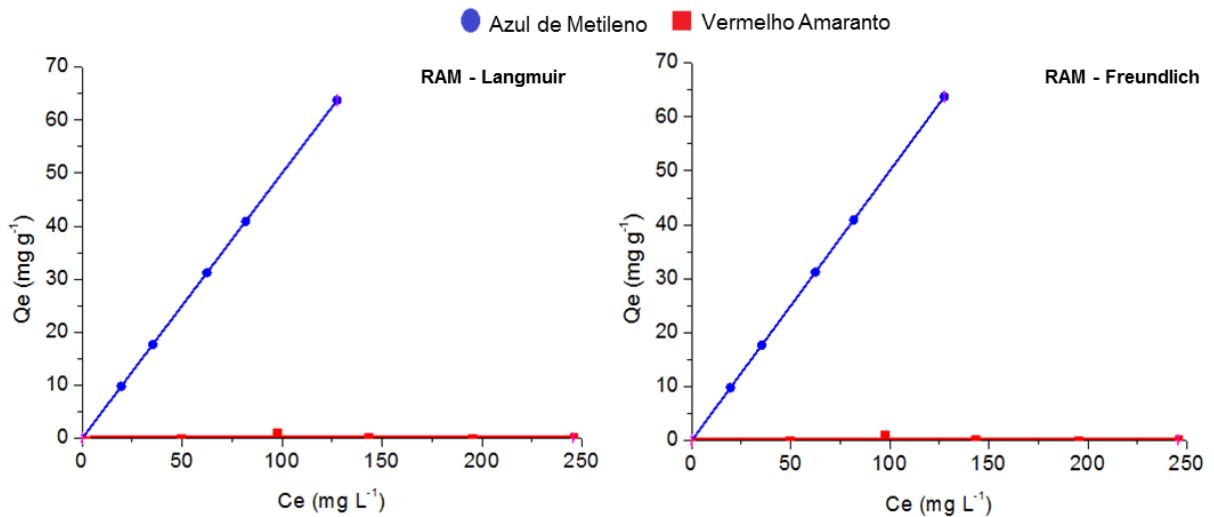
Fonte: A autora, 2017.

Observando as Figuras 18 e 19, pode-se verificar que ambos os modelos de sorção foram aplicáveis aos dados experimentais da sorção corante azul de metileno, entretanto não foram ajustáveis a sorção do corante vermelho amaranço trabalho.

A capacidade máxima de sorção de Langmuir ( $q_{max}$ ) do corante azul de metileno para BCM ( $671,79\ mg\ g^{-1}$ ) e para RAM ( $1624,44\ mg\ g^{-1}$ ) foi maior comparada àqueles encontrados em trabalhos com sorção de corantes como, em casca de tamarindo (NAIDU et al., 2014), bagaço de cana-de-açúcar (GUSMÃO et al., 2013), e casca de arroz (VADIVELAN; KUMAR, 2005), nos quais a capacidade máxima de sorção foi  $60,11$ ,  $202,43$  e  $40,58\ mg\ g^{-1}$ , respectivamente. Quanto ao vermelho amaranço, há relatos de alguns biossorventes apresentarem certa afinidade por este corante, como por exemplo, biomassas de casca de tamarindo

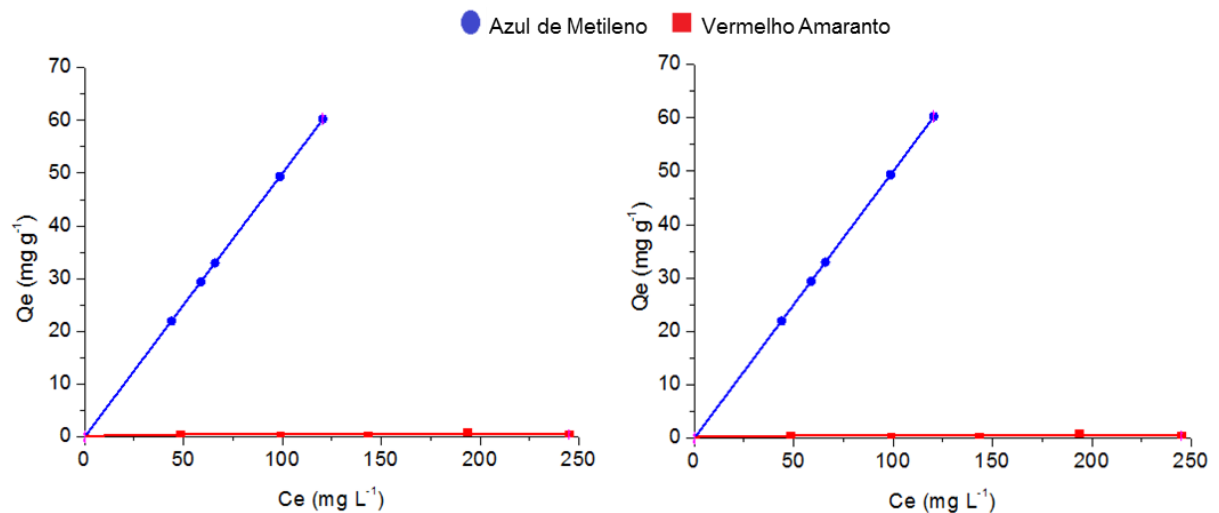
(NAIDU et al., 2014), raízes e folhas de *Eichhornia crassipes* (GUERRERO et al., 2014), e folhas de aguapés (GUERRERO; MORALES; CRISTIANI, 2015), as quais apresentaram capacidade máxima de 65,04, 28,51, 43,1 e 70,61 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, valores acima daqueles encontrados para RAM e BCM.

**Figura 18.** Isoterma de Langmuir e Freundlich da sorção do corante azul de metileno e vermelho amaranço em raízes de alface modificada (RAM), (n = 2).



Fonte: A autora, 2017.

**Figura 19.** Isoterma de Langmuir e Freundlich da sorção do azul de metileno e vermelho amaranço por bagaço de cana-de-açúcar modificada (BCM), (n = 2).



Fonte: A autora, 2017.

A maior afinidade das biomassas pelo corante azul de metileno indica que estas possuem, em sua superfície, cargas negativas que atraem grupos catiônicos do corante (TRIPATHI, 2013).

#### 5.4 Estudo da sorção monoelementar de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em biomassa modificada e *in natura*

Os resultados obtidos na sorção monoelementar foram analisados pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. As Tabelas 7 e 8 apresentam as quantidades de íons adsorvidos pelas biomassas experimentalmente ( $q_{exp}$ ), e os parâmetros envolvidos na correlação dos resultados com estes modelos isotermicos, como os coeficientes de correlação ( $r^2$ ), os valores de qui-quadrado ( $\chi^2$ ), o parâmetro  $b$  de Langmuir, que indica a energia de complexação entre a superfície do bioissorventes e o íon metálico e o parâmetro  $n$  de Freundlich, que fornece a heterogeneidade da superfície do bioissorventes (FREBIATO et al., 2009; GIMBERT et al.2008; ULLAH et al., 2013; KARNITZ et al., 2007).

O modelo isotérmico de Langmuir indica sorção de íons em monocamada na superfície da biomassa, e o adsorvente tem capacidade finita para os íons onde, no equilíbrio, atinge-se o ponto de saturação não ocorrendo mais sorção. O modelo de Freundlich aponta sorção de íons em camadas heterogêneas na superfície do bioissorvente (GIMBERT et al., 2008; ULLAH et al., 2013; KARNITZ et al., 2007).

Desta forma, verifica-se (Tabela 7 e 8) que as isotermas de Langmuir e Freundlich apresentaram bom ajuste ( $r^2$ ) para algumas sorções de íons, entretanto observando as Figuras 20 e 21 alguns dados experimentais de sorções de íons, não apresentaram ajustes a estes modelos, portanto a capacidade máxima teórica de sorção é inválido para estes dados. No teste de qui-quadrado não linear ( $\chi^2$ ) obteve-se menores valores, para a maior parte da absorção de íons metálicos por BCN e BCM. Este teste foi empregado como ferramenta estatística para o melhor ajuste de um sistema de sorção e valores pequenos indicam alta semelhança entre os dados experimentais ( $q_{exp}$ ) e os valores previstos pelo modelo empregado ( $q_{max}$ ) (FOO; HAMEED, 2010).

**Tabela 7.** Parâmetros de sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em solução monoelementar por raízes de alface modificadas (RAM) e *in natura* (RAN) obtidos pelo ajuste das equações de Langmuir e Freundlich aos resultados experimentais.

Parâmetros	RAN				RAM			
	Cu(II)	Fe(II)	Zn(II)	Mn(II)	Cu(II)	Fe(II)	Zn(II)	Mn(II)
$q_{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	1,22b*	1,08b*	1,40a*	1,23b*	1,69a*	1,68a*	1,09a*	1,48a*
DP	± 0,01	± 0,01	± 0,01	± 0,01	± 0,01	± 0,01	± 0,01	± 0,02
Langmuir								
$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	24,61	2,64	23,04	5,92	2,29	16,89	1,97	2,88
b (L mg <sup>-1</sup> )	0,006	0,60	0,01	0,005	0,16	0,08	0,07	0,32
$r^2$	1,0	0,999	1,0	0,997	0,948	0,999	0,960	0,973
$\chi^2$	0,04	0,35	0,04	0,001	0,30	0,11	0,002	0,004
Freundlich								
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,13	1,66	0,11	0,09	0,19	1,25	0,07	0,57
$n$	0,98	0,41	0,83	1,12	1,56	1,02	1,51	1,41
$r^2$	1,0	0,988	0,998	0,999	0,986	1,00	0,990	0,993
$\chi^2$	0,04	0,04	0,003	0,004	0,160	0,120	0,02	0,01

A concentração de cada alíquota (40 mL) dos metais foi de 10 mg L<sup>-1</sup> (pH 5,5).

As letras iguais nos valores de  $q_{exp}$  indicam que estes não diferem, estatisticamente, entre si. O teste de Tukey foi aplicado ao nível de 5% de probabilidade.

\* Significativo ao nível de 1% de probabilidade ( $p < 0,01$ ).

DP: Desvio padrão

Fonte: A autora, 2017.

**Tabela 8.** Parâmetros de sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em solução monoelementar por bagaço de cana-de-açúcar modificado (BCM) e *in natura* (BCN) obtidos pelo ajuste das equações de Langmuir e Freundlich aos resultados experimentais.

Parâmetros	BCN				BCM			
	Cu(II)	Fe(II)	Zn(II)	Mn(II)	Cu(II)	Fe(II)	Zn(II)	Mn(II)
$q_{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,58b*	0,036b*	0,40b*	0,24b*	1,30a*	1,41a*	1,55a*	1,02a*
DP	± 0,01	± 0,02	± 0,01	± 0,01	± 0,02	± 0,01	± 0,01	± 0,02
Langmuir								
$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,81	0,06	0,83	0,46	1,35	2,89	20,76	1,56
b (L mg <sup>-1</sup> )	0,09	0,06	0,02	0,03	0,26	0,09	0,07	0,08
$r^2$	0,916	0,945	0,979	0,975	0,762	0,973	0,999	0,950
$\chi^2$	0,0005	0,004	0,0005	0,0003	0,025	0,02	0,06	0,01
Freundlich								
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,01	0,00006	0,007	0,003	0,06	0,16	1,38	0,05
$n$	1,99	1,92	1,43	1,51	2,80	1,40	0,83	1,62
$r^2$	0,979	0,986	0,995	0,994	0,942	0,993	0,998	0,987
$\chi^2$	0,011	0,006	0,0003	0,0003	0,036	0,020	0,015	0,004

A concentração de cada alíquota (40 mL) dos metais foi de 10 mg L<sup>-1</sup> (pH 5,5).

As letras iguais nos valores de  $q_{exp}$  indicam que estes não diferem, estatisticamente, entre si. O teste de Tukey foi aplicado ao nível de 5% de probabilidade.

\* Significativo ao nível de 1% de probabilidade ( $p < 0,01$ ).

DP: Desvio padrão

Fonte: A autora, 2017.

Observando as Figuras 20 e 21, a sorção de Cu(II) pela biomassa de RAM, não apresentou bom ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich. Entretanto, a sorção deste elemento por RAN, BCN e BCM apresentaram bons ajustes em ambos os modelos, sendo assim, as capacidades máximas teóricas de sorção ( $q_{max}$ ) foram



maiores para RAN (24,61 mg g<sup>-1</sup>) e menores para BCN (0,81 mg g<sup>-1</sup>) e BCM (1,35 mg g<sup>-1</sup>). O valor do parâmetro  $n$  para BCN e BCM (Tabela 8) foi favorável, ou seja, a ligação entre o íon e os sítios de sorção é fraca, podendo ser facilmente desorvido pela água (FREBIATO et al., 2009)

Em comparação a outros trabalhos sobre Cu(II), a sorção deste íon foi maior em bagaço de cana modificado com ácido cítrico, o qual apresentou 31,53 mg g<sup>-1</sup> de sorção em relação a biomassa não modificada obtendo 6,87 mg g<sup>-1</sup>, entretanto estas duas biomassas se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir ( $r^2 = 0,998$ ) (SANTOS et al., 2011). Em outro estudo (CHEN J.; CHEN W.; HSU, 1996), no qual raízes de *Solanum nigrum* e *Amaranthus spinosus* modificadas foram empregadas também para a sorção de Cu(II), que apresentaram bom ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich, para as quais, pode se dizer que o  $q_{max}$  foram 9,68 e 13,1 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Para o caso do íon Fe(II), verificou-se (Figuras 20 e 21) que sua sorção pelas biomassas BCN, BCM e RAM ajustou-se em ambos os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, enquanto os dados experimentais de RAN não apresentaram os mesmos ajustes. A quantidade experimental (Tabela 7 e 8) adsorvida por este íon indicou, estatisticamente, maior afinidade pelas biomassas RAM e BCM, com sorção de 1,68 e 1,41 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Para RAN a retenção foi de 1,08 mg g<sup>-1</sup>, enquanto que para BCN apenas 0,003 mg g<sup>-1</sup>. Acerca dos valores de  $q_{max}$  para Fe(II), RAM apresentou a maior capacidade de sorção teórica, 16,89 mg g<sup>-1</sup>, enquanto que os valores para BCM e BCN foram 2,89 e 0,06 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Os dados experimentais da sorção de Zn(II) por RAN, RAM e BCN se ajustaram aos modelos isotérmicos, como pode ser verificado nas Figuras 20 e 21. No entanto, os resultados obtidos por BCM (Figura 21) não se modelaram às isotermas devido os dados experimentais não alcançarem a capacidade máxima de sorção experimental, indicando a necessidade de se dar continuidade ao processo de sorção pela disponibilidade de sítios de sorção ainda remanescentes.

A quantidade de sorção de Zn(II) experimental ( $q_{exp}$ ) (Tabela 7 e 8) foi maior estatisticamente em BCM, retendo 1,55 mg g<sup>-1</sup>, seguido de RAN (1,40 mg g<sup>-1</sup>), RAM (1,09 mg g<sup>-1</sup>) e BCN (0,40 mg g<sup>-1</sup>). Este íon também apresentou maior  $q_{max}$  para

RAN, 23,04 mg g<sup>-1</sup> e, para RAM e BCN, valores expressivamente menores de  $q_{max}$  foram obtidos, 1,97 e 0,83 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

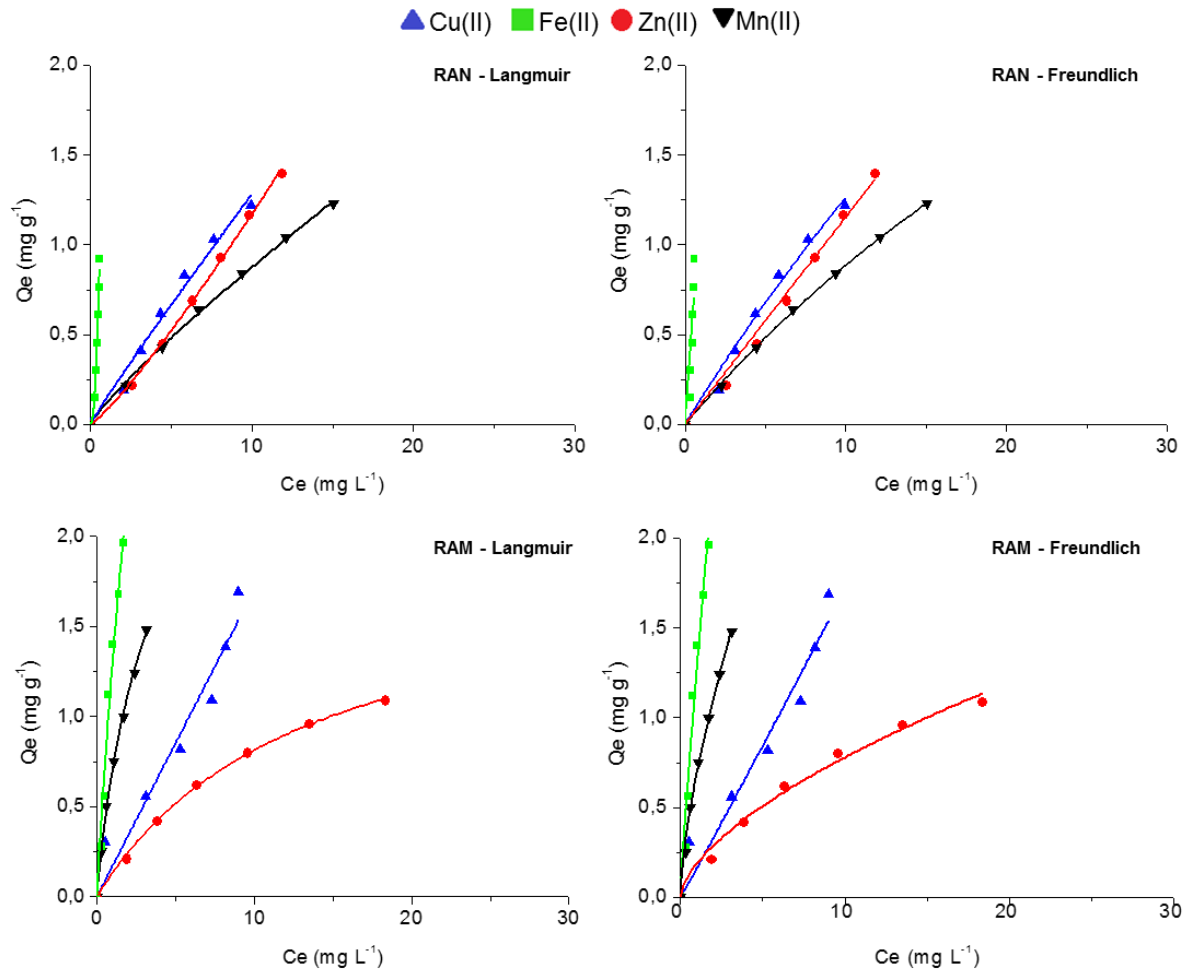
O parâmetro  $n$  de Freundlich para sorção de Zn(II), observado nas Tabelas 7 e 8, apresentou valores que indicam sorção favorável para RAM e BCN e desfavorável para RAN e BCM. Nos resultados obtidos por Lutts e Han (2016) para um bioissorvente de raiz de *Kosteletzkya pentacarpos*, a sorção de Zn(II) e Cd(II) se adequou melhor ao modelo de Langmuir ( $r^2 = 0,97 - 0,96$ ) e maior eficiência foi obtida quando esta biomassa foi modificada com NaCl, com sorção máxima de 0,52 mg g<sup>-1</sup> em monocamada na superfície da biomassa, tratando-se de valor menor do que os obtidos para este íon quando da sorção pelos bioissorventes empregados no presente estudo.

Por último, a sorção de Mn(II) em solução monoelementar, representada graficamente nas Figuras 20 e 21, indica que seus dados experimentais apresentaram bons ajustes aos modelos isotérmicos. Entretanto, os valores do parâmetro  $r^2$  de Freundlich foram maiores aos de Langmuir (Tabela 7 e 8). Os valores do parâmetro  $n$  de Freundlich nas Tabelas 5 e 6 indicaram processo favorável para todas as biomassas (RAM, RAN, BCM e BCN).

As maiores quantidades de Mn(II), adsorvidas experimentalmente ( $q_{exp}$ ), foram 1,48 mg g<sup>-1</sup> para RAM, seguida de 1,23 mg g<sup>-1</sup> para RAN. A menor quantidade de sorção desse elemento foi pelas biomassas BCN e BCM, que reteram apenas 0,24 e 1,02 mg de Mn(II) por g de biomassa, respectivamente. Entretanto, o maior  $q_{max}$  foi obtido para RAN (5,92 mg g<sup>-1</sup>), seguido dos valores para RAM, BCM e BCN, que foram 2,88, 1,56 e 0,46 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

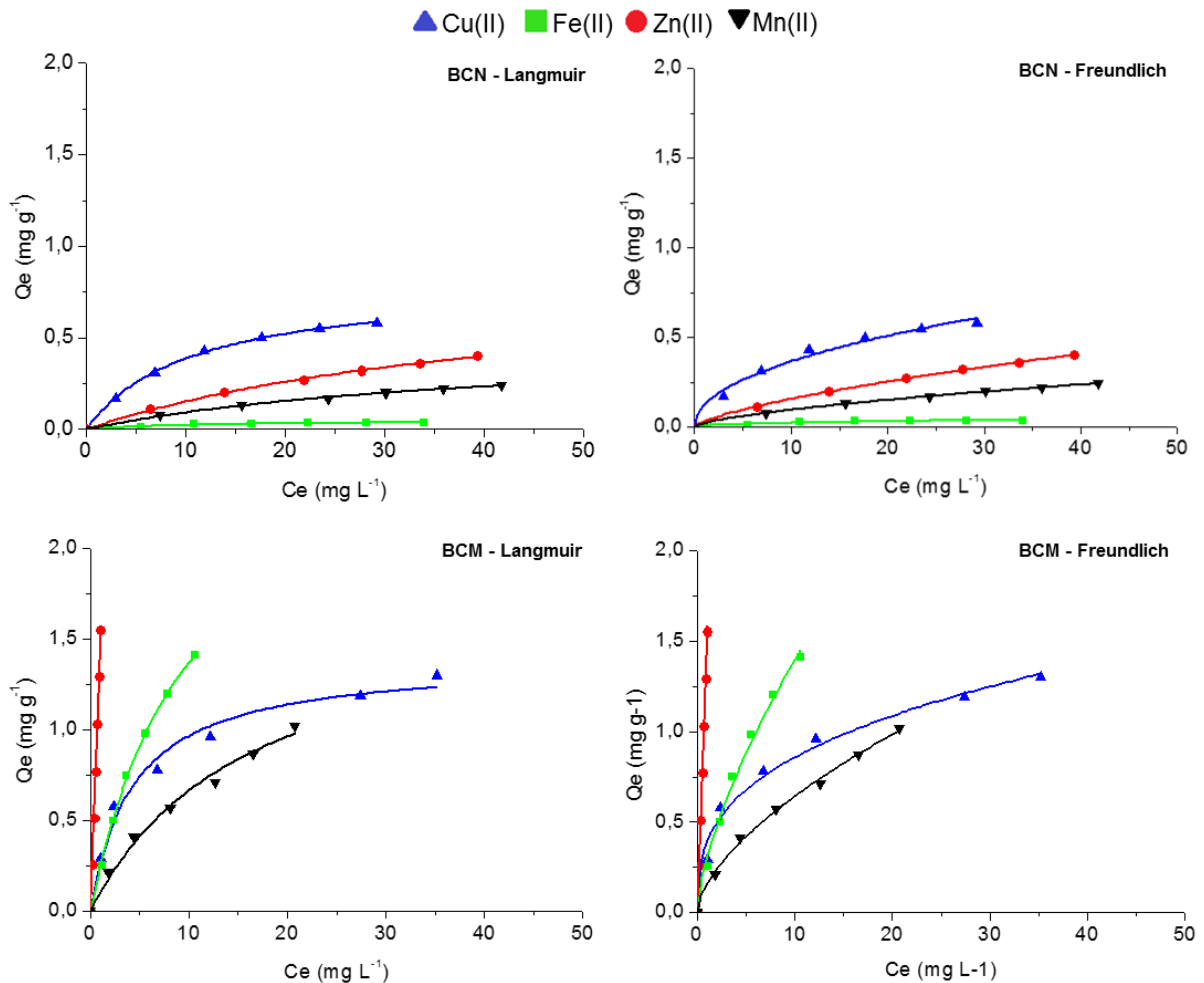
Comparando estes valores de  $q_{max}$  aos resultados obtidos por Elwakeel, El-Sayed e El-Nassr (2015) para Fe(II) (8,6 mg g<sup>-1</sup>) e Mn(II) (6,05 mg g<sup>-1</sup>), que empregaram carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar, a maioria dos resultados deste parâmetro para RAM, RAN, BCM e BCN atingiram valores superiores. O modelo isotérmico que se ajustou a esse experimento foi o de Langmuir com  $r^2 = 0,994$  para Fe(II) e 0,935 para Mn(II), indicando sorção em monocamada na superfície do bioissorvente.

**Figura 20.** Isotermas de Langmuir e Freundlich de sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em raízes de alface *in natura* (RAN) e modificadas (RAM) nos testes em batelada com solução monoelmental em pH 5,5, a 25 °C. (n = 3).



Fonte: A autora, 2017.

**Figura 21.** Isotermas de Langmuir e Freundlich de sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (BCN) e modificados (BCM) nos testes em batelada com solução monoelmental em pH 5,5, a 25 °C. (n = 3).



Fonte: A autora, 2017.

Para a maioria dos dados, os resultados dos testes de sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em soluções monoelmentares apresentaram melhores ajustes em ambos os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich. Isto prevê a sorção em camadas heterogêneas, como também a ocorrência em monocamada, pois ambas condições podem existir sob as condições experimentais realizadas, uma vez que os valores de  $r^2$  dos modelos apresentaram-se próximos.

A variação das afinidades entre os íons com a superfícies das biomassas pode ocorrer devido a fatores como capacidade de troca catiônica, tamanho do raio iônico, assim como a formação de hidróxidos ou complexos com a solução tampão (KCH<sub>3</sub>COO/CH<sub>3</sub>COOH), como no caso de Fe(II) e Cu(II). Nestes, pode ter ocorrido uma possível competição de sorção entre o biossorbente e a formação do complexo,

o que, às vezes, pode melhorar a sorção desde que o complexo formado tenha afinidade com os sítios de sorção disponíveis na superfície da biomassa. No caso do Fe(II), nas formas dissolvidas, pode haver precipitação por oxidação, pH ou presença de compostos orgânicos. Dessa forma, a sorção de Fe(II) pode apresentar variações, pois a partir de pH 5,5 este íon pode precipitar na forma de hidróxido ferroso (CRUZ et al., 2007; MORUZZI; REALI, 2012).

Em geral, a modificação química realizada nas biomassas promoveu mais êxito com o bagaço de cana-de-açúcar, pois apresentou aumento na eficiência de sorção. Há trabalhos (SANTOS et al., 2011; OSMAN; BADWY; AHMAD, 2010) que relatam aumento na capacidade de sorção das biomassas quando modificação ácida é conduzida. Em nosso estudo, isso não foi significativamente observado quando raízes de alface foram empregadas, pois grande eficiência de sorção foi obtida tanto na biomassa modificada quanto *in natura*.

### **5.5 Estudo de competição de sorção entre os íons Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em solução multielementar por biomassa modificada e *in natura***

Verificando-se o comportamento de sorção das biomassas RAN, RAM, BCN e BCM em solução multielementar contendo Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II), os resultados experimentais obtidos neste teste foram ajustados segundo o modelo de isoterma de Langmuir para dados experimentais de sorção, em solução multielementares, usando a equação (3), descrita no item 3.4 deste trabalho.

Os parâmetros do modelo de Langmuir aplicado aos dados experimentais deste estudo estão descritos na Tabela 9. Estes compreendem o coeficiente de determinação ( $r^2$ ) que indica a adequação dos dados experimentais; o qui-quadrado ( $\chi^2$ ), o qual informa estatisticamente o melhor ajuste do sistema de sorção, onde menores valores representam grande semelhança entre os dados experimentais ( $q_{exp}$ ), e prever valores pelo modelo empregado ( $q_{max}$ ) (FOO; HAMEED, 2010; GIMBERT et al.2008; KARNITZ et al., 2007). Através destes parâmetros, é possível se obter melhor abordagem sobre o ajuste do modelo aos dados experimentais e se ter maior confiança nos parâmetros da isoterma fornecidos pelo modelo empregado. Os valores de  $r^2$  apresentados na Tabela 9 indicam bons ajustes ao modelo de Langmuir e os valores do teste qui-quadrado não linear ( $\chi^2$ ) são menores para a

maioria da sorção de íons metálicos por BCN e BCM, indicando alta semelhança entre os dados experimentais ( $q_{exp}$ ) e os valores previstos pelo modelo empregado ( $q_{max}$ ) e, conseqüentemente, indica o melhor ajuste do sistema de sorção (FOO; HAMEED, 2010).

**Tabela 9.** Parâmetros isotérmicos dos modelos de Langmuir para sorção multielementar de Cu, Fe, Mn e Zn, em bagaço de cana-de-açúcar modificado (BCM) e *in natura* (BCN) e raízes de alface modificadas (RAM) e *in natura* (RAN). A concentração de cada alíquota (40 mL) dos íons foi 10 mg L<sup>-1</sup> (pH 5,5).

Parâmetros	BCN				BCM			
	Cu(II)	Fe(II)	Zn(II)	Mn(II)	Cu(II)	Fe(II)	Zn(II)	Mn(II)
$q_{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,47b*	0,58b*	0,09b*	0,02b*	1,30a*	1,09a*	1,06a*	1,62a*
DP	± 0,01	± 0,01	± 0,02	± 0,01	± 0,02	± 0,03	± 0,02	± 0,05
$q_{max}$ (mg/g)	0,92	3,94	0,18	0,03	54,11	6,52	1,26	16,7
b (L/mg)	0,1414	0,02	0,3271	0,16	0,0022	0,009	0,153	0,075
$\chi^2$	0,0024	0,400	0,0002	0,0001	0,0100	0,0030	0,0090	0,0200
$r^2$	0,9964	0,1485	0,9987	0,9999	0,9895	0,9982	0,9921	0,9973
Parâmetros	RAN				RAM			
	Cu(II)	Fe(II)	Zn(II)	Mn(II)	Cu(II)	Fe(II)	Zn(II)	Mn(II)
$q_{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	1,28a ns	1,41a*	1,29b*	1,05b*	1,30a ns	1,09b*	1,72a*	1,64a*
DP	± 0,01	± 0,01	± 0,02	± 0,01	± 0,02	± 0,03	± 0,03	± 0,03
$q_{max}$ (mg/g)	35,86	31,42	24,07	3,33	25,36	27,95	6,43	14,06
b (L/mg)	0,0194	0,0801	0,0063	0,1111	0,0047	0,0041	0,2060	0,1390
$\chi^2$	0,60	1,37	0,03	0,65	0,01	0,06	0,03	0,15
$r^2$	0,9323	0,0242	0,9953	0,9737	0,9959	0,9789	0,9998	0,9354

A concentração de cada alíquota (40 mL) dos metais foi de 10 mg L<sup>-1</sup> (pH 5,5).

As letras iguais nos valores de  $q_{exp}$  indicam que estes não diferem, estatisticamente, entre si. O teste de Tukey foi aplicado ao nível de 5% de probabilidade.

\* Significativo ao nível de 1% de probabilidade ( $p < 0,01$ ).

ns: não significativo ( $p > = 0,05$ )

DP: Desvio Padrão

Fonte: A autora, 2017.

Observando as Figuras 22 e 23, nota-se que para alguns dados experimentais não houve a formação de isotermas do tipo L (Langmuir), pois os pontos de sorção realizados nestes experimentos não foram suficientes para que se alcançasse a capacidade de sorção experimental (HINZ, 2001; FALONE; VIEIRA, 2004).

Nos testes de sorção de Cu(II) é um exemplo, pois houve bons ajustes ao modelo de acordo com o parâmetro  $r^2$  (Tabela 10). Entretanto, verifica-se nas

Figuras 22 e 23 que não houve formação de isotermas do tipo L para RAN, RAM e BCM. Contrariamente, o mesmo não foi observado para BCN, para a qual apresentou isoterma tipo L. As quantidades experimentais ( $q_{exp}$ ) obtidas pelas biomassas foi maior para RAN (1,28 mg g<sup>-1</sup>) e as demais obtiveram valores menores em que RAM, BCN e BCM alcançaram 1,09, 1,09 e 0,47 mg g<sup>-1</sup>. Estes dados indicam que a modificação química foi muito eficiente para bagaço de cana-de-açúcar (Tabela 8).

Em trabalho reportado por Gupta e Ali (2000), a sorção de Cu(II) em bagaço de cana modificado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ajustou-se em ambos os modelos isotérmicos (Langmuir e Freundlich) e apresentou  $q_{max}$  de 2,26 mg g<sup>-1</sup>. No entanto,  $q_{max}$  muito maior foi obtido por Zheng et al. (2009) quando da sorção de Cu(II) em meio aquoso e pH 5,5, empregando raiz de aguapés (Hyacinth). Neste, houve melhor ajuste ao modelo de Langmuir ( $r^2 = 0,996$ ) com  $q_{max}$  de 22,7 mg g<sup>-1</sup> que, diferentemente da sorção deste íon em BCM, RAN e RAM deste trabalho.

Tratando-se da sorção de Fe(II), obteve-se bom ajuste ao modelo de Langmuir apenas para BCM como pode ser verificado nas Figuras 22 e 23. Para RAM e RAN os coeficientes de determinação  $r^2$  foram iguais a 0,1485 e 0,0242, respectivamente. A quantidade experimental\_adsorvida ( $q_{exp}$ ) deste íon por RAN foi 1,4 mg g<sup>-1</sup>, valor estatisticamente maior do que o obtido por RAM (1,09) e, BCM apresentou valor que BCN, 0,58 e 1,09 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

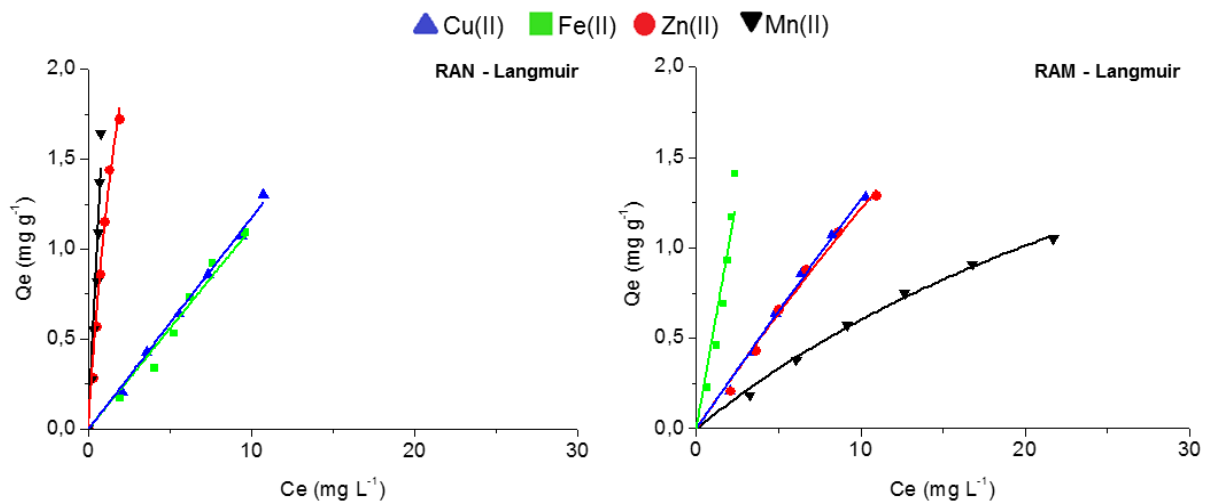
É importante enfatizar que Cu(II) e Fe(II) podem se complexar com solução tampão (KCH<sub>3</sub>COO/CH<sub>3</sub>COOH) ou formar precipitados, no caso do Fe(II) e isso pode ocorrer uma competição entre a formação de complexo e a sorção de íons metálicos nos sítios de sorção disponíveis nas superfícies das biomassas, conforme já descrito no item 5.4.

A sorção de Zn(II) por RAN, RAM e BCN não apresentou formação da isoterma tipo L (Figuras 22 e 23). A quantidade adsorvida experimental ( $q_{exp}$ ) deste íon, estatisticamente, foi maior para as biomassas RAM e BCM, sendo que os valores obtidos (Tabela 10) foram 1,72 e 1,06 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Segundo Gupta e Ali (2000), a sorção de Zn(II) em bagaço de cana modificado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ajustou-se ao modelo de Langmuir e apresentou um processo favorável, no qual  $q_{max}$  foi igual a 2,34 mg g<sup>-1</sup>, ao contrário da sorção deste íon pelas biomassas deste trabalho.

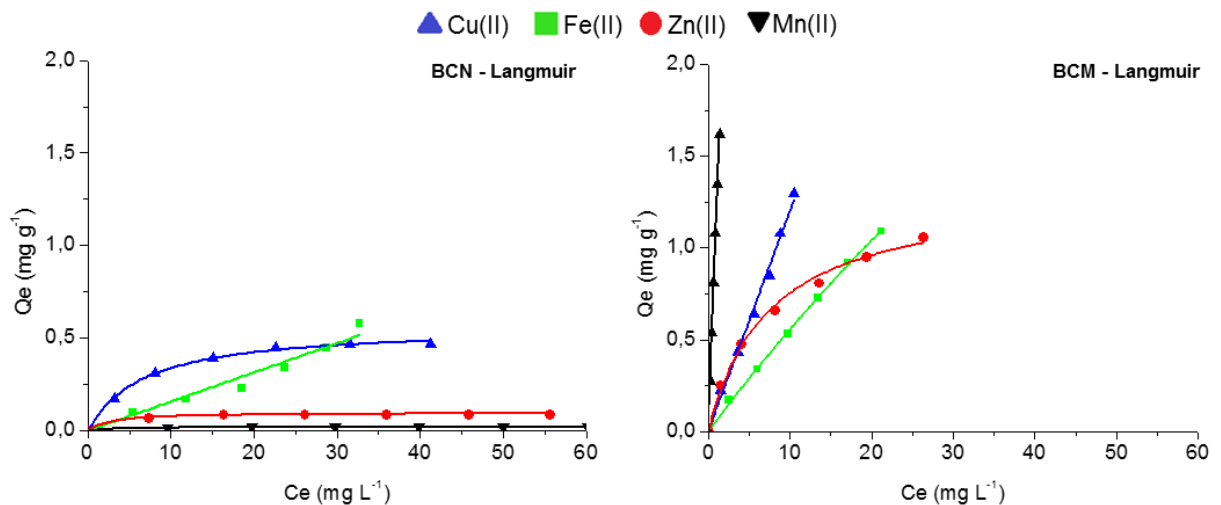
Em relação à sorção de Mn(II), os dados experimentais obtidos pelos adsorventes RAN, RAM e BCM se ajustaram ao modelo aplicado, porém para RAN e BCM não apresentaram isothermas do tipo L, representadas nas Figuras 22 e 23. A sorção de Mn(II) por BCN não se ajustou ao modelo. Verificando a quantidade de sorção experimental ( $q_{exp}$ ) de Mn(II) pelas biomassas (Tabela10), obteve-se valor maior, estatisticamente, para RAM ( $1,64 \text{ mg g}^{-1}$ ) e BCM ( $1,62 \text{ mg g}^{-1}$ ) em relação às biomassas *in natura*.

**Figura 22.** Isothermas de Langmuir e Freundlich de sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em raízes de alface *in natura* (RAN) e modificadas (RAM) nos testes em batelada com solução multielementar em pH 5,5, a 25°C. (n = 3).



Fonte: A autora, 2017.

**Figura 23.** Isothermas de Langmuir e Freundlich de sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (BCN) e modificados (BCM) nos testes em batelada com solução multielementar em pH 5,5, a 25°C, (n = 3).



Fonte: A autora, 2017.



Comparando-se os testes realizados neste trabalho com aqueles relatados na literatura, pode-se afirmar que as raízes apresentaram maior eficiência de sorção por se tratar de biomassa rica em grupamentos C-O, C-O-C, CH e C=O. Por ser a raiz o canal de entrada de nutrientes da planta, a qual absorve água e sais minerais, é de se esperar que esta seja eficiente como bioissorvente de íons metálicos (ALMEIDA, M.; ALMEIDA, C., 2014).

## 5.6 Cinética de sorção

Os modelos cinéticos são representados por equações matemáticas utilizadas para descrever o perfil de sorção de substâncias por sólidos, o que permite conhecer mais sobre o processo de sorção. Estes são chamados de cinética de pseudo-primeira ordem (equação de Langergren) e pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 2002). A Tabela 11 apresenta as equações de ajuste para estes estudos e os parâmetros, em que o  $r^2$  representa o coeficiente de determinação e,  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes de primeira e segunda ordem, respectivamente, ou seja, a afinidade entre o adsorvato e adsorvente.

**Tabela 10.** Equações e respectivos coeficientes de correlação para cinética de sorção de soluções multielementares em bagaço de cana modificado (BCM) e raízes de alface modificada (RAM) a 25°C. Para pseudo-primeira ordem o parâmetro angular =  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) e para pseudo-segunda ordem,  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), ( $n = 3$ ).

	BCM		RAM	
	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
<b>Cu(II)</b>	$y = -1,6132x + 2,4689$ $r^2 = 0,8936$ $k_1 = 0,16$	$y = 0,1426x + 0,1796$ $r^2 = 0,9998$ $k_2 = 1,56$	$y = -0,0502x + 0,5011$ $r^2 = 0,9850$ $k_1 = 0,006$	$y = 0,1292x + 0,2108$ $r^2 = 0,9999$ $k_2 = 0,98$
<b>Fe(II)</b>	$y = -2,6053x + 5,0601$ $r^2 = 0,8227$ $k_1 = 0,08$	$y = 0,1814x + 1,5368$ $r^2 = 0,9971$ $k_2 = 1,02$	$y = -0,0774x + 0,8406$ $r^2 = 0,9999$ $k_1 = 0,60$	$y = 0,1219x + 0,1977$ $r^2 = 1,000$ $k_2 = 0,41$
<b>Zn(II)</b>	$y = -0,7672x - 0,02$ $r^2 = 0,9703$ $k_1 = 0,07$	$y = 0,3922x + 0,9451$ $r^2 = 0,9975$ $k_2 = 1,51$	$y = -0,0917x + 0,8823$ $r^2 = 0,9965$ $k_1 = 0,01$	$y = 0,1374x + 0,2284$ $r^2 = 0,9999$ $k_2 = 0,83$
<b>Mn(II)</b>	$y = 0,0279x - 0,1184$ $r^2 = 0,5333$ $k_1 = 0,32$	$y = 0,4092x + 0,3917$ $r^2 = 0,9985$ $k_2 = 1,41$	$y = -0,9895x + 1,5884$ $r^2 = 0,9485$ $k_1 = 0,005$	$y = 0,1409x + 0,2304$ $r^2 = 0,9999$ $k_2 = 1,12$

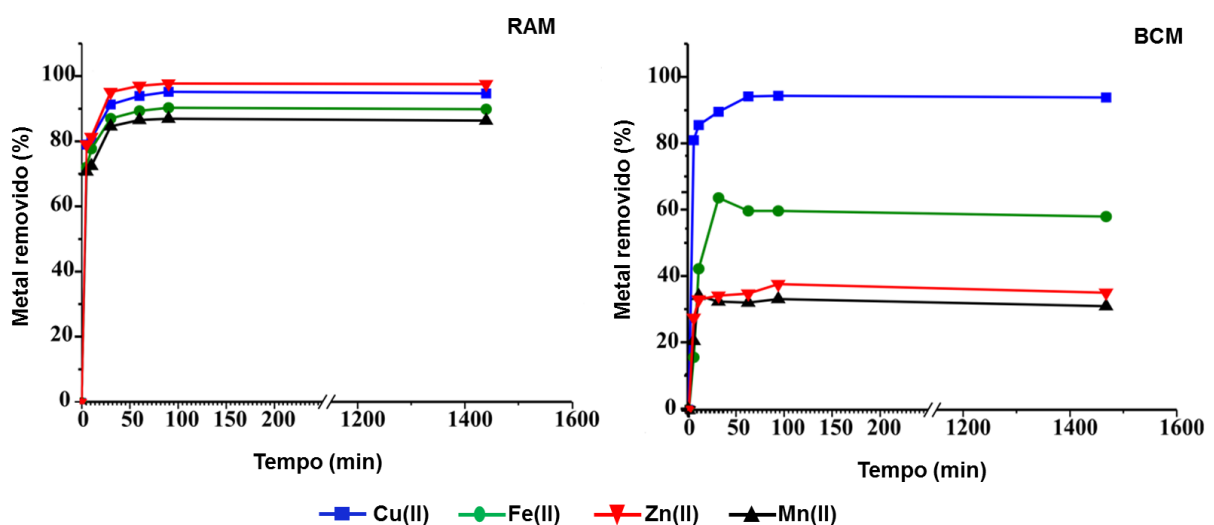
Fonte: A autora, 2017.

Os estudos cinéticos revelaram que o coeficiente de determinação ( $r^2$ ) e a constante ( $k_2$ ) do modelo pseudo-segunda ordem forneceram os melhores ajustes aos dados experimentais para todos os íons metálicos e biomassas, sendo o mais adequado para representar o fenômeno de sorção estudado. Isto significa que a quantidade de íons adsorvidos em equilíbrio é uma função de parâmetros temperatura, concentração inicial dos íons metálicos no bioadsorvente, e a forma de interação entre a superfície do adsorvente e os íons em estudo, e que existe mais de um tipo de sítio de sorção disponível para remoção das espécies químicas investigadas.

O ajuste ao modelo cinético de segunda ordem indica que a interação principal entre os metais e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa é a reação química, ou seja, ligações fortes. Este modelo pressupõe que processo de sorção é limitante e envolve forças de valência entre o adsorvato e o adsorvente (MOREIRA et al., 2009; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

A Figura 30 mostra a cinética de sorção de Cu(II), Fe(II), Mn(II) e Zn(II) por tempo de contato com as biomassas RAM quanto para BCM. Nesta, é possível verificar que sorção dos íons ocorreu de forma rápida, nos primeiros 5 min, e que o equilíbrio foi atingido em torno de 30 min.

**Figura 24.** Cinética de sorção de Cu, Fe, Mn e Zn em raízes de alface modificada (RAM) e bagaço de cana-de-açúcar modificado (BCM). A concentração dos metais foi  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em  $500 \text{ mL}$  ( $\text{pH } 5,5$ ).



Fonte: A autora, 2017.

A rápida sorção de íons metálicos por bioSORVENTES tem sido reportada na literatura (SCHIEWER; PATIL, 2008; GUPTA; ALI, 2000; ARAÚJO et al., 2007). Nestes, a sorção de Cd em pectina de citrinos ocorreu entre 30-80 min dependendo do tamanho de partícula (0,18 – 0,9 mm), enquanto a sorção de Cu(II) e Zn(II) por bagaço de cana-de-açúcar se deu em 60 e 75 min e a remoção de Ni(II), Cu(II), Al(III) e Fe(III), de forma rápida (1 min) em amostras de águas.

A escolha de um bioSORVENTES bom, não depende apenas de sua capacidade de sorção como também da cinética de sorção, pois é um fator importante na remoção rápida de poluentes em águas residuárias (CRINI, BADOT, 2008).

### 5.7 Efeito da matriz aquosa na sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) em solução multielementar por raízes de alface e bagaço de cana-de-açúcar modificados.

Em virtude dos baixos teores de Cu, Fe, Zn e Mn presentes na água de lago (Tabela 8), optou-se por dopar esta amostra com estes íons destes elementos, para se atingir teores finais entre 10 e 15 mg L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos na sorção destes elementos em água de lago foram comparados àqueles conduzidos com soluções-padrão de concentrações entre 10 e 11 mg L<sup>-1</sup>, as quais podem indicar alguma contaminação na água, e por isso, foram escolhidas.

**Tabela 11.** Teores de macro e microelementos presentes na água de lago (pura e dopada) e na solução padrão testada.

Amostras	Elementos em mg L <sup>-1</sup> ± DP								
	P	K	S	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn
Água de Lago	0,01 ± 0,00	2,54 ± 0,19	0,84 ± 0,12	2,07 ± 0,183	1,31 ± 0,14	0,01 ± 0,003	1,08 ± 0,014	0,02 ± 0,003	0,004 ± 0,001
Água de Lago Dopada	-----	-----	-----	-----	-----	15,35	10,39	12,66	12,80
Solução Padrão	-----	-----	-----	-----	-----	10,94	10,87	11,07	11,00

DP: Desvio Padrão

Fonte: A autora, 2017.

Os resultados de sorção apresentados na Tabela 9 indicam que as biomassas RAM e BCM se mostraram eficientes na sorção dos elementos em estudo nas

matrizes de água testadas. Para RAM, que foi mais eficiente, os teores adsorvidos estiveram entre 8,03 a 24,31 mg por g de raiz, enquanto que BCM sorção entre 6,10 e 13,15 mg L<sup>-1</sup>. Para as duas biomassas, Cu(II) e Fe(II) foram melhor adsorvidos na presença da matriz da água de lago.

Em estudo com emprego de bagaço de cana-de-açúcar (OSMAN; BADWY; AHMAD, 2010), modificado e *in natura*, na sorção de íons metálicos, Fe(II) foi o mais eficientemente adsorvido em águas residuárias urbanas. No presente estudo, o mesmo foi observado para este elemento, seguindo do elemento Cu. Em geral, Fe e Cu são mais facilmente retidos em biossorventes, quando comparados a Mn, Zn, Cd, Ni, Cr, entre outros (ZHENG et al., 2016; HOMAGAI; GHIMIRE, INOUE, 2010; ELWAKEEL; EL-SAYED; EL-NASSR, 2015).

**Tabela 12.** Teores de íons metálicos de soluções-padrão e água de lago dopada, adsorvidos por biomassas modificadas de bagaço de cana-de-açúcar (BCM) e raízes de alface (RAM). (n = 3)

Íon Metálico	BCM (mg g <sup>-1</sup> )		RAM (mg g <sup>-1</sup> )	
	Solução Padrão	Água de lado dopada	Solução Padrão	Água de lado dopada
<b>Cu(II)</b>	5,00 ± 0,2	13,15 ± 0,05	15,72 ± 0,07	24,31 ± 0,02
<b>Fe(II)</b>	7,19 ± 0,32	10,50 ± 0,01	14,17 ± 0,21	14,50 ± 0,05
<b>Zn(II)</b>	4,80 ± 0,14	5,14 ± 0,25	10,08 ± 0,09	8,21 ± 0,25
<b>Mn(II)</b>	5,01 ± 0,09	6,10 ± 0,08	2,50 ± 0,35	8,03 ± 0,16

\*Desvio Padrão

Fonte: A autora, 2017.

Verifica-se pela Tabela 9, que a ordem de afinidade das biomassas RAM e BCM pelo elementos investigados foi Cu(II) > Fe(II) > Zn(II) > Mn(II), e Fe(II) > Cu(II) > Zn(II) > Mn(II), respectivamente.

Segundo as normas nacional do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005) sobre a qualidade das águas doces (Classe I) o limite máximo de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) é de 0,009, 0,3, 0,18 e 0,1 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, verifica-se então, que as biomassas modificadas estudadas neste trabalho são materiais promissores na descontaminação em meio aquoso, promovendo em manter os níveis máximos exigidos por lei destes íons.

## 6. CONCLUSÃO

Em função dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que as biomassas investigadas, raízes de alface e bagaço de cana-de-açúcar, possuem grande potencial na sorção de Cu(II), Fe(II), Mn(II) e Zn(II), em meio aquoso. Isto sugere que estes biossorbentes podem, eficientemente, remover íons metálicos de águas contaminadas, pelo processo de biossorção.

Os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich foram aplicados aos dados experimentais do teste de sorção monoelementar, em que o modelo de Langmuir, a formação de uma única camada de íons na superfície das biomassas e o modelo de Freundlich, indicam sorção de íons em camadas heterogêneas na superfície das biomassas.

Para os testes em soluções multielementar, os dados experimentais foram ajustados no modelo de Langmuir, utilizando a equação para sistemas multielementares.

A modificação química das biomassas foi eficiente para o aumento da capacidade máxima de sorção monoelementar e multielementar de todos os elementos para BCM, entretanto para a RAM, na sorção monoelementar, houve aumento de capacidade apenas para o Fe(II) e, na sorção multielementar, houve melhora na capacidade de sorção de Mn(II).

Portanto, modificação promoveu, principalmente, aumento significativo da eficiência de sorção do bagaço de cana-de-açúcar, ao contrário do que ocorreu para as raízes de alface que, mesmo sem o tratamento, apresentou ótima capacidade de sorção.

A melhor eficiência de sorção de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II) foi obtida em água de lago, quando comparada àquela em solução padrão tamponada, indicando que a matriz da amostra não interferiu no processo de remoção dos íons investigados.

O teste de sorção com os corantes mostrou que as biomassas de BCM e RAM apresentaram maior afinidade com o corante azul de metileno (catiônico), indicando a predominância de cargas negativas na superfície dessas biomassas, o que foi comprovada pela análise de FTIR, na qual foram identificados os grupos funcionais O-H, C-O-C, CH, C-C e C=O.

## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A habilidade destas biomassas em adsorver, com eficiência, íons metálicos em solução, indica que estes materiais podem ser utilizados na recuperação e tratamento de águas contaminadas com estes íons. Nos testes desenvolvidos, 1,5 g de biomassa foi capaz de remover teores acima dos limites permitidos pelo CONAMA e CETESB. Dessa forma, estes biossorbentes são promissores, além de apresentarem baixo custo por serem resíduos agrícolas de fácil acesso.

Entretanto, os experimentos de sorção em batelada realizados com doses fixas de 10 mg L<sup>-1</sup> de Cu(II), Fe(II), Zn(II) e Mn(II), tanto de soluções monoelementares, quanto de multielementares, não foi possível obter a capacidade máxima de sorção experimental, sendo assim, há a necessidade da realização de novos experimentos aumentando o número de pontos de sorção.

Pensando em escala industrial, acredita-se que as raízes de alface são mais promissoras, devido a seu grande potencial na forma *in natura*, não apresentando custos com reagentes para modificação química.

## REFERÊNCIAS

- AL-ASHEH, S., BANAT, F., AL-OMARI, A., DUVNJAK, Z. Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. **Chemosphere**, 41, 659-665 (2000).
- ALEXANDRE, J. R., OLIVEIRA, M. L., SANTOS, T. C., CANTON, G. C., CONCEIÇÃO, J. M., EUTRÓPIO, F. J., RAMOS, A. C. Zinco e ferro: de micronutrientes a contaminantes do solo. **Natureza [on line]**, v. 10, n. 1, p. 23-28, 2012.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. CASAGRANDE, J.C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na Descrição da Adsorção de Boro em Solos Altamente Intemperizados. **Scientia Agrícola**. vol.55, n.3, p. 379-387, 1998
- ALMEIDA, M.; ALMEIDA, C. V. Morfologia da raiz de plantas com sementes. **Coleção Botânica**, 1, 2014.
- ALMEIDA, M.; ALMEIDA, C. V. Morfologia do caule de plantas com sementes. **Coleção Botânica**, 2, 2014.
- ALOMÁ I.; MARTÍN-LARA, M.A.; RODRÍGUEZ, I.L.; BLÁZQUEZ G.; CALERO M.; Removal of Nickel (II) Ions from Aqueous Solutions by Biosorption on Sugarcane Bagasse, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 43(2), p. 275-281. 2012.
- ANDRADE, J. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética química**, v. 35, n. 3, p. 17-43, 2010.
- ANWAR, J., SHAFIQUE, U., SALMAN, M., DAR, A., ANWAR, S. Removal of Pb (II) and Cd (II) from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource technology**, v. 101, n. 6, p. 1752-1755, 2010.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Regulamento Técnico Sobre Ingestão Diária Recomendada (IDR) para Proteína, Vitaminas e Minerais**. R.D.C. n. 269, 22 de setembro de 2005. Disponível em:< [http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC\\_269\\_2005.pdf/2e95553c-a482-45c3-bdd1-f96162d607b3](http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC_269_2005.pdf/2e95553c-a482-45c3-bdd1-f96162d607b3) > Acesso em: 16 jul. 2016.
- ARAUJO, G. C. L., LEMOS, S. G., FERREIRA, A. G., FREITAS, H., NOGUEIRA, A. R. A. Effect of pre-treatment and supporting media on Ni (II), Cu (II), Al (III) and Fe (III) sorption by plant root material. **Chemosphere**, v. 68, n. 3, p. 537-
- ASSUNÇÃO LACOTIZ, J. C.; MUNIZ, A. S. Uso de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como fonte de potássio: efeitos no solo e nas plantas de feijão. **Cadernos de Agroecologia**, v. 9, n. 4, 2015.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-química**: Fundamentos. Tradução da 5ª ed: Edilson Clemente da Silva, Oswaldo esteves Barcia [Reimpresso]. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

AKHTER, M. F., OMELON, C. R., GORDON, R. A., MOSER, D., MACFIE, S. M. Localization and chemical speciation of cadmium in the roots of barley and lettuce. **Environmental and Experimental Botany**, v. 100, p. 10-19, 2014.

AKSU, Z., İŞOĞLU, İ. A. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. **Process Biochemistry**, v.40, n.9, p. 3031-3044, 2005.

AZUBUIKE, C. C.; CHIKERE, C. B.; OKPOKWASILI, G. C. Bioremediation techniques—classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 32, n. 11, p. 180, 2016.

BARKA, N., ABDENNOURI, M., BOUSSAOUD, A., MAKHFOUK, M. E. Biosorption characteristics of Cadmium (II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent. **Desalination**, v. 258, n. 1, p. 66-71, 2010.

BARKER, A. V.; BRYSON, G. M. Bioremediation of heavy metals and organic toxicants by composting. **The Scientific World Journal**, v. 2, p. 407-420, 2002.

BARROS, M; ARROYO, P. A. CAPÍTULO V: **Métodos de remoção de cromo de águas residuais-Métodos de adsorção**. Departamento de Engenharia Química, Maringá, v. 2, 2004.

BASHA, S. A.; RAJAGANESH, K. Microbial bioremediation of heavy metals from textile industry dye effluents using isolated bacterial strains. **Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci**, v. 3, p. 785-794, 2014.

BENITE, A. M. C.; DE MACHADO, S. P.; DA MACHADO, B. C. Sideroforos:" uma Resposta dos Microorganismos". **Química nova**, v. 25, n. 6/B, p. 1155-1164, 2002.

BINOD, P., SATYANAGALAKSHMI, K., SINDHU, R., JANU, K. U., SUKUMARAN, R. K., PANDEY, A. Short duration microwave assisted pretreatment enhances the enzymatic saccharification and fermentable sugar yield from sugarcane bagasse. **Renewable Energy**, v. 37, n. 1, p. 109-116, 2012.

BOOCK, M. V; MACHADO NETO, J. G. Estudos sobre a toxicidade aguda do oxiclureto de cobre para o peixe *Poecilia reticulata*. **Boletim Instituto de Pesca**, São Paulo,(31), v. 1, p. 29-35, 2005.

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A. Biomassa residual para remoção de íons uranio. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 547-551, 2010.

BORGES, F. H.; TACHIBANA, W. K. A Evolução da Preocupação Ambiental e seus Reflexos no Ambiente dos Negócios: Uma Abordagem Histórica. In. **XXV Encontro**



**Nacional de Engenharia de Produção (ENGEPE)**, 25, 2005. Porto Alegre. Anais..., Rio Grande do Sul: Porto Alegre, 2005, p. 5235-5242.

BURY, N. R.; WALKER, P. I. A.; GLOVER, C. N. Nutritive metal uptake in teleost fish. **Journal of experimental biology**, v. 206, n. 1, p. 11-23, 2003.

BRADY, N. C., WEIL, R. R. **Elementos da Natureza e Propriedades dos Solos**. tradução técnica: Igo Fernando Lepsch. 3ª ed, Bookman, Porto Alegre, RS. 2013.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Energias Renováveis: Biomassa**. 2014. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-renovaveis/biomassa>>. Acesso em: 09 nov. 2014.

BRESSAN FILHO, A. A geração termoelétrica com a queima do bagaço de cana-de-açúcar no Brasil. Análise do Desempenho da Safra 2009/2010. **CONAB- Companhia Nacional de Abastecimento**. 2011.

CAMARGO, MÔNICA SARTORI; DOS ANJOS, A. R. M., ROSSI, C., MALAVOLTA, E. Adubação fosfatada e metais pesados em Latossolo cultivado com arroz. **Scientia Agricola**, v. 57, n. 3, p. 513-518, 2000.

CAREY, F. A. **Química Orgânica - Vol1**. AMGH Editora, 2009.

CARRILHO, E. N. V. M; LABUTO, G. Bioremediation in Brazil: Scope and Challenges to Boost Up the Bioeconomy. In: M.N.V. Prasad (Ed.). **Bioremediation and Bioeconomy**. USA: Elsevier, 2015.

CARRILHO, E. N. V. M; GILBERT, T. R. Assessing metal sorption on the marine alga *Pilayella littoralis*. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 2, n. 5, p. 410-415, 2000.

CARRILHO, E. N. V. M; NÓBREGA, J. A.; GILBERT, T. R. The use of silica-immobilized brown alga (*Pilayella littoralis*) for metal preconcentration and determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 60, n. 6, p. 1131-1140, 2003.

CARRILHO, E. N. V. M; FERREIRA, A. G.; GILBERT, T. R. Characterization of sorption sites on *Pilayella littoralis* and metal binding assessment using <sup>113</sup>Cd and <sup>27</sup>Al nuclear magnetic resonance. **Environmental science & technology**, v. 36, n. 9, p. 2003-2007, 2002.

CARRILHO, E. N. V. M. **Estudo da alga marinha *Pilayella littoralis* na sorção de íons metálicos: caracterização e aplicação analítica**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos, 1999.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E. Valores orientados para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo **Secretaria do Meio Ambiente**, Governo do Estado de São Paulo, 2005.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo: Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem. **Secretaria do Meio Ambiente**, Governo do Estado de São Paulo, 2009.

CHEN, J. P.; CHEN, W. R.; HSU, R.C. Biosorption of copper from aqueous solutions by plant root tissues. **Journal of fermentation and bioengineering**, v. 81, n. 5, p. 458-463, 1996.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra Brasileira de cana-de-açúcar**, v. 3 – Safra 2016/17, n.2 - Segundo Levantamento, Brasília, p. 1-72, ago. 2016. Disponível em:<[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16\\_08\\_17\\_10\\_07\\_35\\_boletim\\_cana\\_portugues\\_-\\_2o\\_lev\\_-\\_16-17.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_08_17_10_07_35_boletim_cana_portugues_-_2o_lev_-_16-17.pdf)> Acesso em: 21 março 2017.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente (Brasil). **Resoluções do Conama**: Resoluções vigentes publicadas entre setembro de 1984 e janeiro de 2012./ Ministério do Meio Ambiente. Brasília: MMA, 2012. p. 1126.

CRINI, G; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Progress in polymer science*, v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.

CRUZ, L. A., ROBERTS, C., REILEY, M., SANTORE, R., PAQUIN, P., CHAPMAN, G., LINTON, T. K. Aquatic Life Ambient Freshwater Quality Criteria-Copper. **Washington**, DC, 2007.

DAL MAGRO, C., DEON, M. C., THOMÉ, A., PICCIN, J. S., COLLA, L. M. Biossorção passiva de cromo (VI) através da microalga *Spirulina platensis*. **Química Nova**. 2013, vol.36, n.8, pp.1139-1145.

DIXIT, R., MALAVIYA, D., PANDIYAN, K., SINGH, U. B., SAHU, A., SHUKLA, R, SINGH, B. P., RAI, J. P., SHARMA, P., K., LADE, H., PAUL, DIBY, P. Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: an overview of principles and criteria of fundamental processes. **Sustainability**, v. 7, n. 2, p. 2189-2212, 2015.

DOTTO, G. L., VIEIRA, M. L. G., GONÇALVES, J., PINTO, L. A. D. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, Vol. 34, No. 7, 1193-1199, 2011.

DUARTE-NETO, J. F. CARTAXO, J. M., NEVES, G. A., MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, 2014.

DUARTE, R. P. S.; PASQUAL, A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na agricultura**, v. 15, n. 1, p. 46-58, 2000.

ELWAKEEL, K. Z.; EL-SAYED, G. O.; ABO EL-NASSR, S. M. Removal of ferrous and manganous from water by activated carbon obtained from sugarcane bagasse. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 2, p. 471-483, 2015.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 849-854, 2004.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y. H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of hazardous materials**, v. 162, n. 2, p. 616-645, 2009.

FERREIRA, D. C., DA SILVA, N. A., LIMA, A. D. F., BEGNINI, M. L. Biosorção de chumbo e níquel pelas fibras do cocos *Nucifera L.* **Fazu em Revista**, n. 9, 2013.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FOMINA, M; GADD, G. M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 3-14, 2014.

FREIRE, M. F. I. Metais pesados e plantas medicinais. **Rev. Cient. Eletr. Agron**, p. 1-14, 2005.

GARG, U. K., KAUR, M. P., GARG, V. K., SUD, D. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v.140, n.1, p 60-68, 2007.

GIMBERT, F., MORIN-CRINI, N., RENAULT, F., BADOT, P. M., CRINI, G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 1, p. 34-46, 2008.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of colloid and interface science**, v. 47, n. 3, p. 755-765, 1974.

GHASEMI, M., GHOREYSHI, A. A., YOUNESI, H., KHOSHHAL, S. Synthesis of a high characteristics activated carbon from walnut shell for the removal of Cr (VI) and Fe (II) from aqueous solution: single and binary solutes adsorption. **Iranian Journal of Chemical Engineering**, v. 12, n. 4, p. 29, 2015.

GOMES, G. P., DE AZEREDO, L. S. G., SEKIYA, A., EUZEBIO, M. P., ROBAINA, R. R., & MARINHO, C. D. Registro e proteção de olerícolas no Brasil-período de 1998 a 2014. **Horticultura Brasileira**, v. 34, n. 1, 2015.

GONÇALVES JUNIOR, A. C. G.; LUCHESE, E. B.; LENZI, E. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e crômio, em soja cultivada em Latossolo Vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais. **Química nova**, v. 23, n. 2, p. 173-177, 2000.

GOUVEIA, E. R., NASCIMENTO, R. D., SOUTO-MAIOR, A. M., ROCHA, G. D. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1500-1503, 2009.

GROTTO, H. Z. W. Metabolismo do ferro: uma revisão sobre os principais mecanismos envolvidos em sua homeostase. **Revista Brasileira de Hematologia e Hemoterapia**, 2008.

GUIZA, S. Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 134-140, 2017.

GUILHERME, A. A.; DANTAS, P. V. F; SANTOS, E. S; FERNANDES, F. A. N; MACEDO, G. R. Evaluation of Composition, Characterization and Enzymatic Hydrolysis of Pretreated Sugar Cane Bagasse. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 1, p. 23-33, 2015.

GUERRERO, C., I.; MORALES, B., L.; CRISTIANI, U.; E. Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies of Amaranth Dye Biosorption from Aqueous Solution Onto Water Hyacinth Leaves. **Journal of environmental management**, v. 152, p. 99-108, 2015.

GUERRERO, C., I.; MORALES, B.; L., VILLEGAS, G., T., L.; CRISTIANI, U., E. Biosorption of Amaranth Dye from Aqueous Solution. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 13, n. 8, p. 1917-1926, 2014.

GUPTA, V. K.; ALI, I. Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 18, n. 2, p. 131-140, 2000.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, n. 1, p. 39-58, 2011.

GUPTA, V. K.; NAYAK, A.; AGARWAL, S. Bioadsorbents for remediation of heavy metals: current status and their future prospects. **Environmental Engineering Research**, v. 20, n. 1, p. 1-18, 2015.

GUSMÃO, K. A. G.; GURGEL, L. V. A.; MELO, T. M. S.; GIL, L. F. Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: kinetic and equilibrium aspects. **Journal of environmental management**, v. 118, p. 135-143, 2013.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, v. 99, n. 3, p. 225-243, 2001.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 141, n. 1-4, p. 1-33, 2002.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Kinetics study of competitive heavy metal adsorption by Sphagnum moss peat. **Environ. Technol.**, 17, 71-77 (1996).

HOMAGAI, P. L.; GHIMIRE, K. N.; INOUE, K. Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 2067-2069, 2010.

IEA, Instituto de Economia Agrícola. **A Produção da Agropecuária Paulista: considerações frente à anomalia climática**, 2015. Disponível em:<<http://www.iea.sp.gov.br/out/erTexto.php?codTexto=13660>> Acesso em:15 jul. 2016.

KANG, C.; KWON, Y.J.; SO, J.S. Bioremediation of heavy metals by using bacterial mixtures. **Ecological Engineering**, v. 89, p. 64-69, 2016.

KARNITZ, O.; GURGEL, L. V. A.; DE MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; MELO, T. M. S.; DE FREITAS GIL, R. P.; GIL, L. F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource technology**, v. 98, n. 6, p. 1291-1297, 2007.

KWAK, I. S., WON, S. W., CHOI, S. B., MAO, J., KIM, S., CHUNG, B. W., YUN, Y. S. Sorptive removal and recovery of nickel (II) from an actual effluent of electroplating industry: Comparison between Escherichia coli biosorbent and Amberlite ion exchange resin. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 3, p. 927-932, 2011.

LANGMUIR, Irving. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of the Franklin Institute**, v. 183, n. 1, p. 102-105, 1917.

LI, Q., CHEN, B., LIN, P., ZHOU, J., ZHAN, J., SHEN, Q., PAN, X. Adsorption of heavy metal from aqueous solution by dehydrated root powder of long-root Eichhornia crassipes. **International journal of phytoremediation**, v. 18, n. 2, p. 103-109, 2016.

LIM, J., KANG, H. M., KIM, L. H., KO, S. O. Removal of heavy metals by sawdust adsorption: equilibrium and kinetic studies. **Environmental Engineering Research**, v.13, n.2, p.79-84, 2008.

LIVINGSTONE, C. Zinc Physiology, Deficiency, and Parenteral Nutrition. **Nutrition in Clinical Practice**, p.371 - 382, 2015.

LOW, K. S.; LEE, C. K.; LIEW, S. C. Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 1, p. 59-64, 2000.

LUTTS, S; QIN, P; HAN, R. M. Salinity influences biosorption of heavy metals by the roots of the halophyte plant species *Kosteletzkya pentacarpos*. **Ecological Engineering**, v. 95, p. 682-689, 2016.

MACHADO, F. B. P. **Brasil, a doce terra** - História do Setor. 2010. Disponível em:< [https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/historia\\_da\\_cana\\_000fhc62u4b02wyiv80efhb2attuk4ec.pdf](https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/historia_da_cana_000fhc62u4b02wyiv80efhb2attuk4ec.pdf)> Acesso em: 20 Jul 2016.

MAFRA, A. G. F. D. Zinco e Câncer: uma revisão. **Revista saúde**, v. 1, n. 2, p. 144-156, 2005.

MAFRA, D; COZZOLINO, S. M. F. The importance of zinc in human nutrition. **Revista de Nutrição**, v. 17, n. 1, p. 79-87, 2004.

MAGRO, C. D.; DEON, M. C.; THOMÉ, A.; PICCIN, J. S.; COLLA, L. M. Biossorção Passiva de Cromo (VI) Através da Microalga *Spirulina platensis*. **Química Nova**, 2013, vol.36, n.8, p. 1139-1145.

MAHMOUD, M. E., YAKOUT, A. A., ABDEL-AAL, H., OSMAN, M. M. Immobilization of *Fusarium verticillioides* fungus on nano-silica (NSi-Fus): A novel and efficient biosorbent for water treatment and solid phase extraction of Mg (II) and Ca (II). **Bioresource technology**, v.134, p. 324-330, 2013.

MANAHAN, S. **Química ambiental**. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 944p.

MANI, D.; KUMAR, C. Biotechnological advances in bioremediation of heavy metals contaminated ecosystems: an overview with special reference to phytoremediation. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 11, n. 3, p. 843-872, 2014.

MARTÍN-LARA, M. Á., RICO, I. L. R., VICENTE, I. D. L. C. A., GARCÍA, G. B., DE HOCES, M. C. Modification of the Sorptive Characteristics of Sugarcane Bagasse for Removing Lead from Aqueous Solutions. **Desalination**, v. 256, n. 1, p. 58-63, 2010.

MELARATO, M; PANOBIANCO, M; VITTI, G. C.; VIEIRA, R. D. Manganês e potencial fisiológico de sementes de soja. **Ciência Rural [online]**. v.32, n.6, pp.1069-1071, 2002.

MENEZES, J., PRADO, R. B., SILVA JR, G. C., MANSUR, K. L., SANTOS O. E. (2012). Qualidade da Água Superficial em Área Rural. **Caderno de Estudos Geoambientais-CADEGEO**, v. 3, n. 1, 2012

MICÓ, C., RECATALÁ, L., PERIS, M., SÁNCHEZ, J. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. **Chemosphere**, v. 65, n. 5, p. 863-872, 2006.

MIOTTO, A.; CERETTA, C. A., BRUNETTO, G., NICOLOSO, F. T., GIROTTO, E., FARIAS, J. G.; TRENTIN, G. Copper uptake, accumulation and physiological

changes in adult grapevines in response to excess copper in soil. **Plant and Soil**, v. 374, n. 1-2, p. 593-610, 2014.

MITTAL, A.; KURUP, L.; GUPTA, V. K. Use of waste materials—bottom ash and de-oiled soya, as potential adsorbents for the removal of amaranth from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, n. 2, p. 171-178, 2005.

MOORE, W. J. **Físico-química**. Tradução da 4<sup>a</sup> ed. Americana: Helena Li Chun [e outros] supervisão: Ivo Jordan- são Paulo: Blucher, 1976.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; LAVARDA, F. L.; COLOMBO, A.; BORBA, C. E.; LEICHTWEIS, W. A.; MORA, N. D. Remoção dos Metais Pesados Cd(II), Cu(II) E Zn(II) Pelo Processo de Biossorção Utilizando a Macrófita *Eichhornia crassipes*. **Revista Escola Minas**. vol.66, n.3, p. 355-362, 2013

MOGHADAM, M. R., NASIRIZADEH, N., DASHTI, Z., BABANEZHAD, E. Removal of Fe (II) from aqueous solution using pomegranate peel carbon: equilibrium and kinetic studies. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 19, 2013.

MOREIRA, S. A., Sousa, F. W., Oliveira, A. G., Nascimento, R. F., de Brito, E. S. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1717-1722, 2009.

MOTHÉ, C. G.; DE MIRANDA, I. C. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 661, 2009.

MOUBARIK, A., GRIMI, N. Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. **Food Research International**, v. 73, p. 169-175, 2015.

MORUZZI, R. B.; REALI, M. A. P. Oxidação e remoção de ferro e manganês em águas para fins de abastecimento público ou industrial: uma abordagem geral. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, p. 29-43, 2012.

NAIDU, A., CHADRAPRABHA, M. N., KANAMADI, R. D. RAMACHANDRA, T. V. Adsorption of methylene blue and amaranth on to tamarind pod shells. **Journal of Biochemical Technology**, v. 3, n. 5, p. 189-192, 2014.

NAMASIVAYAM, C., SURESHKUMAR, M. V. Removal of chromium (VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent. **Bioresource Technology**, v.99, n.7, p. 2218-2225, 2008.

NGAH, W. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. **Bioresource technology**, v. 99, n. 10, p. 3935-3948, 2008.

O'NEAL, S. L.; ZHENG, W. Manganese toxicity upon overexposure: a decade in review. **Current environmental health reports**, v. 2, n. 3, p. 315-328, 2015.

OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 2, p. 88-102, 2011.

OSMAN, H. E.; BADWY, R. K.; AHMAD, H. F. Usage of some agricultural by-products in the removal of some heavy metals from industrial wastewater. **Journal of Phytology**, v. 2, n. 3, 2010.

PORPINO, K. K. P.; BARRETO, M. D. C. S.; CAMBUIM, K. B.; CARVALHO FILHO, J. R. D.; TOSCANO, I. A. S.; LIMA, M. D. A. Fe (II) adsorption on *Ucides Cordatus* crab shells. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 928-932, 2011.

PUTRA, W. P.; KAMARI, A.; YUSOFF, S. N. M.; ISHAK, C. F.; MOHAMED, A.; HASHIM, N.; ISA, I. M. biosorption of Cu (II), Pb (II) and Zn (II) ions from aqueous solutions using selected waste materials: Adsorption and characterisation studies. **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences**, v. 4, n. 01, p. 25, 2014.

PRASAD, M. N. V. (Ed.). **Bioremediation and bioeconomy**. Elsevier, 2015.

QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos Níveis de Basais de Concentração de Metais**. 1 Ed. São Paulo. Biblioteca 24 horas, 2012.

RASHED, M. N. Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. In: **Organic pollutants-monitoring, risk and treatment**. InTech, 2013.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 629-641, 2013.

ROCHA, C. G., ZAIA, D. A. M., SILVA ALFAYA, R. V., SILVA ALFAYA, A. A. Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Hg (II) ions in industrial effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n.1, p. 383-388, 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

SALA, F. C.; COSTA, C. P da. Retrospectiva e tendência da alfacicultura brasileira. **Horticultura brasileira**, v. 30, n. 2, p. 187-194, 2012.

SALIBA, E. D. O. S., RODRIGUEZ, N. M., DE MORAIS, S. A. L., PILÓ-VELOSO, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; DUTRA, A. J. B.; PENNA. M. T. M. Comunicação Técnica elaborada para o Livro Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações Parte 2 – Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações.



**CETEM- Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia.** Capítulo 28 – pág. 633- 648. Rio de Janeiro, 2008.

SANTOS, H. P. TOMASI, R. Comportamento fisiológico de plantas de aveia (*Avena strigosa*) em solos com excesso de cobre. **Embrapa Uva e Vinho-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)**, 2004.

SANTOS, V. C.G., DE SOUZA, J. V., TARLEY, C. R., CAETANO, J., DRAGUNSKI, D. C. Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse in natura and chemically modified. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 216, n. 1-4, p. 351-359, 2011.

SANTOS, F. A. QUEIRÓZ, J. D., COLODETTE, J. L., FERNANDES, S. A., GUIMARÃES, V. M., REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 290, 1996.

SEDIYAMA, M. A; SANTOS, M. R; VIDIGAL, S. M; SALGADO, L. T. Produtividade e Exportação de Nutrientes em Beterraba Cultivada com Cobertura Morta e Adubação orgânica. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 9, p. 883-889, 2011.

SELATNIA, A., BAKHTI, M. Z., MADANI, A., KERTOUS, L., & MANSOURI, Y. Biosorption of Cd  $2^{+}$  from aqueous solution by a NaOH $^{-}$  treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. **Hydrometallurgy**, v. 75, n. 1, p. 11-24, 2004.

SHINWARI, K. I., SHAH, A. U., AFRIDI, M. I., ZEESHAN, M., HUSSAIN, H., HUSSAIN, J., AHMAD, O. Application of plant growth promoting rhizobacteria in bioremediation of heavy metal polluted soil. **Asian Journal of Multidisciplinary Studies**, v. 3, n. 4, 2015.

SHINZATO, M. C. Montanheiro, T. J., Janasi, V. D. A., Andrade, S., Yamamoto, J. K. Removal of Pb $2^{+}$  from aqueous solutions using two Brazilian rocks containing zeolites. **Environmental Earth Sciences**, v. 66, n. 1, p. 363-370, 2012.

SHUKLA, S. R.; PAI, R. S.; SHENDARKAR, A. D. Adsorption of Ni (II), Zn (II) and Fe (II) on modified coir fibres. **Separation and Purification Technology**, v. 47, n. 3, p. 141-147, 2006.

SILVA, F. A. S.; AZEVEDO, C. A. V. The Assistat Software Version 7.7 and its use in the analysis of experimental data. **African Journal of Agricultural Research**, v.11, n.39, p.3733-3740, 2016.

SILVA, C. P. D., MARMITT, S., HAETINGER, C., STÜLP, S. Assessment Of Red Dye Degradation Through Photochemical Process. **Eng. sanit. ambient**, p. 73-77, 2008.

SILVA, A. E. M. D; LIRA, A. T. D; FERREIRA, M. D. A; BARROS, L. J. A. D; MELO, T. T. D. B; SIQUEIRA, T. D. Q; COSTA, C. T. F. Bagaço de cana-de-açúcar como volumoso exclusivo em dietas para ovinos. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, v. 16, n. 1, 2015.

SILVA, F. C., BOARETTO, A. E., BERTON, R. S., ZOTELLI, H. B., PEXE, C. A., & MENDONÇA, E. Cana-de-açúcar cultivada em solo adubado com lodo de esgoto: nutrientes, metais pesados e produtividade. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 33, n. 1, p. 1-8, 1998.

SILVA, J. L. B. C., DE LIMA PEQUENO, O. T. B., ROCHA, L. K. S., DE ARAÚJO, E. C. O., MARCIEL, T. A. R., Barros, A. J. M. Bioissorção de metais pesados: Uma revisão. Uma revisão. **Revista Saúde & Ciência Online**, v. 3, n. 3, p. 137-149, 2014.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Tradução da 7th ed. Ricardo Bicca de Alencastro Rio de Janeiro: LTC, 2012. 490 p.

SIZER, F. S., WHITNEY, E. N. Nutrição: **Conceitos e Controvérsias**. 8 Ed. Barueri-SP. Manole, 2003.

SOLIMAN, E. M.; AHMED, S. A.; FADL, Aliaa A. Reactivity of sugar cane bagasse as a natural solid phase extractor for selective removal of Fe (III) and heavy-metal ions from natural water samples. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 63-70, 2011.

TAGLIAFERRO, G. V., PEREIRA, P. H. F., RODRIGUES, L. A., SILVA, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

TAN, K. B.; ABDULLAH, A. Z., HORRI, B. A., SALAMATINIA, B Adsorption Mechanism of Microcrystalline Cellulose as Green Adsorbent for the Removal of Cationic Methylene Blue Dye. **Journal of The Chemical Society of Pakistan**, v. 38, n. 4, p. 651-664, 2016.

TRIPATHI, N. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Journal of Applied Chemistry**, v. 5, p. 91-108, 2013.

TSUTIYA, M. T. Metais pesados: o principal fator limitante para o uso agrícola de biossólidos das estações de tratamento de esgotos. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 753-761.

ULLAH, I., NADEEM, R., IQBAL, M., MANZOOR, Q. Biosorption of chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass. **Ecological engineering**, v. 60, p. 99-107, 2013.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of colloid and interface science**, v. 286, n. 1, p. 90-100, 2005.

VAGHETTI, J. C.P.C.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; DA CUNHA, B. M.; CARDOSO, N. F.; BRASIL, J. L.; DIAS, S. L. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu (II), Mn (II) and Pb (II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 1, p. 270-280, 2009.

VAN R. B., CANTARELA, H., QUAGGIO, J. A., FURLANI, A. M. C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2.ed. Campinas: IAC, 1996. 285p. Boletim Técnico, 100

VERMA, D., GOPE, P. C., MAHESHWARI, M. K., SHARMA, R. K. Bagasse fiber composites-A review. **J. Mater. Environ. Sci**, v. 3, n. 6, p. 1079-1092, 2012.

VIDALI, M. Bioremediation. an overview. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 7, p. 1163-1172, 2001.

VOLESKY, Bohumil; HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metals. **Biotechnology progress**, v. 11, n. 3, p. 235-250, 1995.

WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for Heavy Metals Removal and their Future. **Biotechnology Advances**, 2009, 27, p. 195–226.

WILLIAMS, D. E.; COLEMAN, N. T. Cation exchange properties of plant root surfaces. **Plant and Soil**, v. 2, n. 2, p. 243-256, 1950.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12, p. 1781-1788, 2007.

YE, J., XIAO, H., XIAO, B., XU, W., GAO, L., LIN, G. Bioremediation of heavy metal contaminated aqueous solution by using red algae *Porphyra leucosticta*. **Water Science and Technology**, v. 72, n. 9, p. 1662-1666, 2015.

ZHENG, J. C., LIU, H. Q., FENG, H. M., LI, W. W., LAM, M. H. W., LAM, P. K. S., YU, H. Q. Competitive sorption of heavy metals by water hyacinth roots. **Environmental Pollution**, 2016.

ZHENG, J. C.; FENG, H. M.; LAM, M. H. W.; LAM, P. K. S.; DING, Y. W.; YU, H. Q. Removal of Cu (II) in aqueous media by biosorption using water hyacinth roots as a biosorbent material. **Journal of hazardous materials**, v. 171, n. 1, p. 780-785, 2009.

ZHIMING, Z., ZHANBIN, H., KE, T., ENTONG, L. The leaching research of environmental materials on Pb and Cd contaminated soil. In: The International Conference on Remote Sensing, **Environment and Transportation Engineering**. Atlantis Press, 2013.

ZHOU, C., GONG, X., HAN, J., GUO, R. Removal of Pb (II) and Zn (II) from aqueous solutions by raw crab shell: a comparative study. **Water Environment Research**, v. 88, n. 4, p. 374-383, 2016.

ZUQUETTE, L. V., SILVA JR, E. M.; GARCIA, A. Aspectos de sorção para os materiais inconsolidados da região de São Carlos (SP), Brasil. **Revista Escola de Minas**, v. 61, n. 2, p. 219-230, 2008.

#### REFERÊNCIAS (ILUSTRAÇÕES)

PLANTS FOR A FUTURE (PFAF), Disponível em:< <http://www.pfaf.org/user/plant.aspx?LatinName=Solanum+nigrum>> Acesso em 15 set 2016.

DESFONTAINES, R.L., FLORA ATLÂNTICA. 1799. *DISPONÍVEL EM*:< [http://plantillustrations.org/species.php?id\\_species=924834&lay\\_out=1&hd=0](http://plantillustrations.org/species.php?id_species=924834&lay_out=1&hd=0)> acesso em 15 set 2016.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. Disponível em: <[http://www.ufscar.br/~probio/m\\_eichhornia.jpg](http://www.ufscar.br/~probio/m_eichhornia.jpg)> Acesso em: 15 set 2016.

JACQUIN, N.J. VON, Icones plantarum rariorum, vol. 1: t. 143 (1781-1786). Disponível em: <[http://plantillustrations.org/taxa.php?id\\_taxon=5474&lay\\_out=1&hd=0&group=0](http://plantillustrations.org/taxa.php?id_taxon=5474&lay_out=1&hd=0&group=0)> Acesso em 15 set 2016.

SYNGENTA. B. Disponível em:< <http://www3.syngenta.com/country/es/sp/servicios/malas-hierbas/dicotiledoneas/Paginas/bledo.aspx>> Acesso em: 15 set 2016.