

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANDREA RYBA

**MODELAGEM DA BIOSSORÇÃO DE MERCÚRIO COM MACRÓFITAS
ENVOLVENDO EQUAÇÕES DIFERENCIAIS DE ORDEM INTEIRA E
FRACIONÁRIA**

CURITIBA

2011

ANDREA RYBA

**MODELAGEM DA BIODISSOLUÇÃO DE MERCÚRIO COM MACRÓFITAS
ENVOLVENDO EQUAÇÕES DIFERENCIAIS DE ORDEM INTEIRA E
FRACIONÁRIA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Everton Fernando Zanoelo

Co-orientador: Prof. Marcelo K. Lenzi

CURITIBA

2011

DEDICATÓRIA

À minha família, pelo amor e apoio e
ao meu querido Marcelo.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Everton F. Zanoelo pela liberdade, apoio, compreensão e também pelo tempo reservado para ajudar a solucionar os meus problemas.

Ao Professor Marcelo K. Lenzi pelo tempo reservado para estudar comigo o cálculo fracionário.

Ao Professor Ervim Lenzi, da Universidade Estadual de Maringá, pela gentileza de ceder os dados experimentais para realização desse trabalho.

Aos professores da PPGEQ, que contribuíram muito para o meu crescimento intelectual e pessoal, agradeço.

Aos meus pais, Emilia e Amauri, ao meu irmão, Marcelo, à minha cunhada Andressa, ao meu sobrinho Jean e aos meus tios, Alceu e Eunice, agradeço pelo amor incondicional, apoio e compreensão.

Ao Marcelo, meu noivo, agradeço por encher meu coração de alegria, conforto e coragem. Sem você, com certeza, tudo seria muito mais difícil. O amor que sentimos um pelo outro é a força motriz que sustenta a caminhada da minha vida. Faltam palavras para traduzir a felicidade de estar ao seu lado. Obrigada por dançar comigo na festa da vida.

À Odete, Ervim e Pedro, que mesmo distante, nunca me esqueceram e sempre confiaram em mim.

Aos amigos, agradeço pelos bons momentos juntos, pela paciência e compreensão, em especial a Ana Flavia, a Juliana e a Ediely.

A Deus, pela vida.

“Se fui capaz de ver mais longe é porque me apoiei em ombros de gigantes.”

(Isaac Newton)

RESUMO

A presença de metais pesados em águas residuárias, provenientes principalmente de atividades antropogênicas, tornou-se um problema de grande relevância. Esses resíduos, ao serem lançados ao meio ambiente, comprometem o equilíbrio do sistema, podendo atingir o ser humano por bioacumulação ao longo da cadeia alimentar, resultando em sérios problemas à saúde humana. Neste contexto, métodos eficientes e de baixo custo tem sido propostos com o objetivo de recuperar íons metálicos e por consequência reduzir a carga poluente. Dentre estas técnicas alternativas, a biossorção emerge como um instrumento de grande potencial na remoção e recuperação de metais pesados de soluções aquosas. Nesta investigação, dados experimentais de biossorção de mercúrio reportados na literatura foram utilizados para o desenvolvimento de modelos de biossorção do referido poluente. Dois modelos de pseudo-primeira ordem com derivadas de ordem inteira, de área superficial constante (Modelo 1) e variável (Modelo 2), os quais foram obtidos a partir de balanços materiais de mercúrio nas fases líquidas e sólidas do sistema de adsorção, foram propostos. Um terceiro modelo de ordem inteira e de pseudo-segunda ordem, freqüentemente reportado na literatura, também foi investigado (Modelo 3). Um quarto equacionamento matemático alternativo, baseado no modelo de pseudo-primeira ordem de área constante, porém assumindo derivadas de ordem fracionária da concentração de mercúrio em relação ao tempo, também foi sugerido (Modelo 4). Todos os modelos envolvem um coeficiente global (aparente ou efetivo), o qual teoricamente representa uma combinação de resistências ao transporte (difusivas e convectivas) e a adsorção do mercúrio. O efeito da concentração inicial de mercúrio na fase líquida (500, 1000 e 2000 ppm) e sólida, bem como a influência do tipo de biossorvente (*Eichhornia crassipes*, *Eichhornia azurea*, *Salvinia ariculata*), sobre a cinética de biossorção e sobre a concentração no equilíbrio foram considerados. Os resultados evidenciaram que os modelos semi-empíricos de pseudo-primeira ordem com área superficial constante e derivadas de ordem inteira (Modelo 1) e fracionária (Modelo 4) são os que melhor descreveram os resultados experimentais de referência. Um único coeficiente efetivo foi capaz de descrever a cinética de adsorção nas diferentes condições investigadas, o que indica que a cinética de biossorção é governada

pela convecção externa. As áreas superficiais específicas estimadas dos biossorventes e o parâmetro c_3 da isoterma de Langmuir-Freundlich evidenciaram uma maior capacidade adsorptiva da *S. ariculata*. Os resultados calculados também demonstraram que a área superficial da macrófita com maior potencial de adsorção está muito aquém das encontradas nos melhores adsorventes. Entretanto, considerando-se o grande volume de material adsorvente requerido em uma unidade de tratamento de metais pesados e o baixo custo dos biossorventes analisados, considera-se que as macrófitas investigadas apresentam potencial considerável de remoção de mercúrio de águas residuárias.

ABSTRACT

The presence of heavy metals in wastewater, mainly from anthropogenic activities, has become an environmental issue of great relevance. When released to the environment, these wastes affect the system equilibrium and can reach humans by bioaccumulation along the food chain, resulting in serious harm to human health. In this framework, methods have been proposed to treat wastewater efficiently and at low cost, in which metal ions can be recovered, resulting in a minimum waste release. Among these available alternative techniques, biosorption has emerged as a powerful tool in the removal and recovery of heavy metals from aqueous solutions. In this investigation, experimental data of mercury biosorption reported in the literature were used to develop models for biosorption of the mentioned pollutant. Two pseudo-first order models involving integer and fractional derivatives with constant (Model 01) and variable surface area of adsorption (Model 02), which were obtained from material balances for water in the solid and liquid phase of the adsorption system were proposed. A third integer pseudo-second order model often presented in the literature was also investigated (Model 03). In addition, a fourth equation based on the pseudo-first order model with constant area, but involving fractional derivatives of mercury concentration with respect to adsorption time was considered (Model 04). All the suggested models involve a global (effective or apparent) coefficient, which is theoretically a combination of resistances to mass transport (diffusive and convective) and adsorption. The effect of initial mercury concentration in the bulk liquid (500, 1000 and 2000 ppm) and solid phase, as well the influence of adsorbent (*Eichhornia crassipes*, *Eichhornia azurea*, *Salvinia ariculata*), on the kinetics of biosorption and on equilibrium was theoretically studied. The calculated results revealed that the semi-empirical pseudo-first orders that assume constant surface area of adsorption involving integer (Model 01) and fractional derivatives (Model 04) were the best to describe the experimental results of biosorption considered as benchmark in this investigation. A single value of the already described effective coefficient when applied in the models was able to describe correctly the kinetic biosorption results at all the investigated operating conditions, what reveals that external mass transfer is governing the biosorption. The calculated specific area of the investigated bioadsorbents and the parameter c_3 of the Langmuir-

Freundlich isotherm indicated that *S. ariculata* has the larger capacity of adsorption. The results also shown that even the largest estimated surface area is much lower than those found in the best classical adsorbents. However, the large volume of adsorbent required for wastewater treatments when associated to the low cost of the investigated bioadsorbents makes their use a reliable way to reduce the content of heavy metal by biosorption in wastewater.

LISTA DE TABELAS

Tabela 01	Limite permitido do mercúrio em Águas Naturais de acordo com a <i>Resolução nº. 357/2005 do CONAMA</i>	09
Tabela 02	Formas de representação mais comuns de derivadas fracionárias.....	21
Tabela 03	Concentração de Hg detectada na macrófita <i>E. crassipes</i> (RODRIGUES,1991).....	28
Tabela 04	Concentração de Hg detectada na solução aquosa para a <i>E. crassipes</i> (RODRIGUES,1991).....	28
Tabela 05	Concentração de Hg detectada na macrófita <i>E. azurea</i> (RODRIGUES, 1991).....	28
Tabela 06	Concentração de Hg detectada na solução aquosa para a <i>E. azurea</i> (RODRIGUES, 1991).....	29
Tabela 07	Concentração de Hg detectada na macrófita <i>E. ariculata</i> (RODRIGUES, 1991).....	29
Tabela 08	Concentração de Hg detectada na solução aquosa para a <i>E. ariculata</i> (RODRIGUES,1991).....	30
Tabela 09	Tipos de isotermas utilizadas para análise do equilíbrio do processo.....	41
Tabela 10	Parâmetros dos modelos de transporte com área constante (Modelo 01), de transporte com área variável (Modelo 02) e de pseudo-segunda ordem (Modelo 03).....	43
Tabela 11	Coeficientes da correlação empírica (Equação 55) para cálculo de C_{se} nas diferentes condições investigadas.....	43
Tabela 12	Coeficientes da correlação empírica (Equação 53) para cálculo da razão α nas diferentes condições investigadas...	44
Tabela 13	Ordem da derivada fracionária estimada, para o modelo de pseudo-primeira ordem com área constante, para os três tipos de macrófitas aquáticas.....	58
Tabela 14	Área superficial por massa (g) de biossorvente de acordo com a Equação (60).....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Representação esquemática dos mecanismos de biossorção: (a) de acordo com a dependência do metabolismo das células; (b) de acordo com a localização do metal removido na célula (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997).....	16
Figura 02	Ilustração da interpretação geométrica em perspectiva probabilística da derivada de ordem fracionária (Machado, 2003).....	22
Figura 03	Cinética de sorção de Hg por <i>E. crassipes</i> a $C_{li}=500$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.....	46
Figura 04	Variação da concentração de Hg na fase líquida no experimento de sorção com <i>E. crassipes</i> a $C_{li}\approx 500$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.....	47
Figura 05	Cinética de sorção de Hg por <i>E. crassipes</i> a $C_{li}=1000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.....	47
Figura 06	Variação da concentração de Hg na fase líquida no experimento de sorção com <i>E. crassipes</i> a $C_{li}\approx 1000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.....	48
Figura 07	Cinética de sorção de Hg por <i>E. crassipes</i> a $C_{li}=2000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.....	48
Figura 08	Variação da concentração de Hg na fase líquida no	

	experimento de sorção com <i>E. crassipes</i> a $C_{li} \approx 2000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.....	49
Figura 09	Cinética de sorção de Hg por <i>E. azurea</i> a $C_{li} = 500$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.....	49
Figura 10	Variação da concentração de Hg na fase líquida no experimento de sorção com <i>E. azurea</i> a $C_{li} \approx 500$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.....	50
Figura 11	Cinética de sorção de Hg por <i>E. azurea</i> a $C_{li} = 1000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.....	50
Figura 12	Variação da concentração de Hg na fase líquida no experimento de sorção com <i>E. azurea</i> a $C_{li} \approx 1000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.....	51
Figura 13	Cinética de sorção de Hg por <i>E. azurea</i> a $C_{li} = 2000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.....	51
Figura 14	Variação da concentração de Hg na fase líquida no experimento de sorção com <i>E. azurea</i> a $C_{li} \approx 2000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.....	52
Figura 15	Cinética de sorção de Hg por <i>S. ariculata</i> a $C_{li} = 500$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua:	

	Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.....	52
Figura 16	Variação da concentração de Hg na fase líquida no experimento de sorção com <i>S. ariculata</i> a $C_{li} \approx 500$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.....	53
Figura 17	Cinética de sorção de Hg por <i>S. ariculata</i> a $C_{li} = 1000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.....	53
Figura 18	Variação da concentração de Hg na fase líquida no experimento de sorção com <i>S. ariculata</i> a $C_{li} \approx 1000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.....	54
Figura 19	Cinética de sorção de Hg por <i>S. ariculata</i> a $C_{li} = 2000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.....	54
Figura 20	Variação da concentração de Hg na fase líquida no experimento de sorção com <i>S. ariculata</i> a $C_{li} \approx 2000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.....	55
Figura 21	Comparação entre valores calculados e experimentais de concentração de Hg na fase sólida no equilíbrio para as macrófitas investigadas.....	55
Figura 22	Efeito da concentração inicial de adsorbato na fase líquida (C_{li}) e sólida (C_{si}) sobre a concentração calculada (linhas) e experimental (símbolos) de equilíbrio para <i>E.</i> <i>crassipes</i> . Linha contínua e losangos: $C_{si} = 0.0$ ppm (1ª injeção de Hg); linha tracejada e quadrados: $C_{si} = 73$ ppm	

	(2ª injeção de Hg).....	56
Figura 23	Relação entre os valores de α ajustados e obtidos pela equação empírica.....	57
Figura 24	Efeito da concentração inicial de adsorbato na fase líquida (C_{li}) e sólida (C_{si}) sobre a razão α calculada com a Equação (31) e ajustada para reproduzir perfis de concentração de mercúrio na fase líquida para <i>E. crassipes</i> . Linha contínua e losangos: $C_{si}=0.0$ ppm (1ª injeção de Hg); linha tracejada e quadrados: $C_{si}=73$ ppm (2ª injeção de Hg).....	58
Figura 25	Cinética de sorção de Hg por <i>E. crassipes</i> a $C_{li}=500$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 04; linha tracejada: Modelo 01.....	59
Figura 26.	Cinética de sorção de Hg por <i>E. crassipes</i> a $C_{li}=1000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 04; linha tracejada: Modelo 01.....	59
Figura 27	Cinética de sorção de Hg por <i>E. crassipes</i> a $C_{li}=2000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 04; linha tracejada: Modelo 01.....	60
Figura 28	Cinética de sorção de Hg por <i>E. azurea</i> a $C_{li}=500$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 04; linha tracejada: Modelo 01.....	60
Figura 29	Cinética de sorção de Hg por <i>E. azurea</i> a $C_{li}=1000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 04; linha tracejada: Modelo 01.....	61
Figura 30	Cinética de sorção de Hg por <i>E. azurea</i> a $C_{li}=2000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 04; linha tracejada: Modelo 01.....	61
Figura 31	Cinética de sorção de Hg por <i>E. ariculata</i> a $C_{li}=500$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 04; linha tracejada: Modelo 01.....	62
Figura 32	Cinética de sorção de Hg por <i>S. ariculata</i> a $C_{li}=1000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua:	

	Modelo 04; linha tracejada: Modelo 01.....	62
Figura 33	Cinética de sorção de Hg por <i>S. ariculata</i> a $C_{ii}=2000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 04; linha tracejada: Modelo 01.....	63
Figura 34	Relação entre os valores de concentração na macrófita <i>E. crassipes</i> experimentais e preditos pelo Modelo 04. Símbolos: Losango: $C_{ii}=500$ ppb; Triângulo: $C_{ii}=1000$ ppb e Quadrado: $C_{ii}=2000$ ppb.....	64
Figura 35	Relação entre os valores de concentração na macrófita <i>E. azurea</i> experimentais e preditos pelo Modelo 04. Símbolos: Losango: $C_{ii}=500$ ppb; Triângulo: $C_{ii}=1000$ ppb e Quadrado: $C_{ii}=2000$ ppb.....	64
Figura 36.	Relação entre os valores de concentração na macrófita <i>S. ariculata</i> experimentais e preditos pelo Modelo 04. Símbolos: Losango: $C_{ii}=500$ ppb; Triângulo: $C_{ii}=1000$ ppb e Quadrado: $C_{ii}=2000$ ppb.....	65
Figura 37	Isotermas de equilíbrio a temperatura ambiente para <i>E. crassipes</i> . Linha com traços curtos: Langmuir; linha contínua: Langmuir-Freundlich; linha com traços longos: Henderson; linha com pontos: Redlich-Peterson.....	66
Figura 38	Isotermas de equilíbrio a temperatura ambiente para <i>E. azurea</i> . Linha com traços curtos: Langmuir; linha contínua: Langmuir-Freundlich; linha com traços longos: Henderson; linha com pontos: Redlich-Peterson.....	66
Figura 39	Isotermas de equilíbrio a temperatura ambiente para <i>S. ariculata</i> . Linha com traços curtos: Langmuir; linha contínua: Langmuir-Freundlich; linha com traços longos: Henderson; linha com pontos: Redlich-Peterson.....	67

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área superficial por massa (g) de biossorvente	(m ² g ⁻¹)
a	Área de adsorção	(m ²)
a _i	Coeficientes da correlação empírica	-
b _i	Coeficientes da correlação empírica para cálculo de concentração no sólido no equilíbrio	-
c _i	Constantes empíricas de equilíbrio	-
C _{li}	Concentração inicial de Hg na solução	(ppb)
C _l	Concentração de Hg no líquido	(ppb)
C _l ^{exp}	Concentração experimental de Hg no líquido	(ppb)
C _l ^{calc}	Concentração, predita pelo modelo, de Hg no líquido	(ppb)
C _{le}	Concentração no equilíbrio de Hg em solução	(ppb)
C _{RP}	Constante da isoterma de Redlich-Peterson	-
C _s	Concentração de Hg no sólido	(ppm)
C _s ^{calc}	Concentração predita pelo modelo de Hg no sólido	(ppm)
C _s ^{exp}	Concentração experimental de Hg no sólido	(ppm)
C _{se}	Concentração da espécie, em equilíbrio, na fase sólida	(ppm)
C _{se,max}	Máxima capacidade de adsorção	(ppm)
$\frac{d^n f(x)}{dx^n}$	Derivada de ordem inteira n de f(x) em relação à x	-
exp(x)	Função exponencial de x	-
E _{α,β} ^(k)	Derivada de ordem k da função Mittag-Leffler com parâmetros α e β	-
f	Função objetivo a ser minimizada na estimação de parâmetros	-
F(s)	Função f transformada para a variável independente s a partir de uma transformada integral que pode ser a transformada de Laplace	-

$f(t)$	Função f com variável independente t	-
$f(x)$	Função f com variável independente x	-
$f^{(\beta)}(x)$	Derivada de ordem fracionária β de $f(x)$ em relação à x	-
$\frac{d^\beta f(x)}{dx^\beta}$	Derivada de ordem fracionária β de $f(x)$ em relação à x	-
$f^{(k)}(0)$	Derivada de ordem inteira k de $f(x)$ em relação à t e avaliada em $t=0$	-
$j!$	Fatorial de j	-
k'	Coeficiente de Transporte	$(m^{-2}.s^{-1})$
k_1	Produto do coeficiente de transporte por área de adsorção constante (coeficiente global)	(s^{-1})
k_i	Parâmetros dos modelos de ordem inteira	(s^{-1})
k_f	Constante da isoterma de Freundlich	-
$K(s,t)$	Núcleo da transformação	-
M	Massa de Hg por unidade de massa seca de adsorvente	$(g\ Hg.g^{-1}ads)$
M_e	Massa de Hg por unidade de massa seca de adsorvente, no equilíbrio	$(g\ Hg.g^{-1}ads)$
m_{ag}	Massa de água	(g)
M_{as}	Massa de alga seca	(g)
m_{Hg}	Massa de mercúrio	(g)
$\ln(x)$	Logaritmo neperiano de x	-
n	Ordem de derivada inteira	-
N	Número de experimentos	-
nf	Índice da isoterma de Freundlich	-
PM_{Hg}	Massa molecular de $HgCl_2$	$(g\ mol^{-1})$
s	Variável independente no domínio de Laplace	-
t	Tempo	(s)
x	Variável independente	-
$x(t)$	Função x com variável independente t	-
$y(t)$	Função y com variável independente t	-

LETRAS GREGAS

α	Razão entre a massa de adsorvente seco e massa de líquido	(g ads.g ⁻¹ sol)
β	Ordem de derivada fracionária	-
$\Gamma(x)$	Função gama do argumento x	-
$\gamma(\alpha, k)$	Coeficiente do cálculo para explicação geométrica da derivada fracionária – fator de ponderação	-
θ	Inclinação do triângulo usado para explicar a definição de Grünwald-Letnikov, para a derivada fracionária	-
ρ_{Hg}	densidade de HgCl ₂	(g l ⁻¹)

ÍNDICE

DEDICATÓRIA	I
AGRADECIMENTOS.....	II
RESUMO	III
ABSTRACT	V
LISTA DE TABELAS.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE SÍMBOLOS	XIII
LETRAS GREGAS	XV
1. INTRODUÇÃO.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 MERCÚRIO.....	7
2.1.1 Impacto Ambiental e Legislação.....	8
2.2 MACRÓFITAS AQUÁTICAS.....	10
2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO E TRATAMENTO DE EFLUENTES ...	12
2.3.1 Adsorção	13
2.3.2 Biossorção.....	14
2.4 EQUAÇÕES DIFERENCIAIS DE ORDEM FRACIONÁRIA	18
2.4.1 Definição e Representação	19
2.4.2 Aplicações	23
2.5 EQUILÍBRIO NO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DE METAIS PESADOS.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1 EXPERIMENTOS DE REFERÊNCIA.....	26
3.1.1 Procedimento Experimental.....	26
3.1.2 Determinação Analítica	27
3.1.3 Dados Experimentais	27
3.2 MODELAGEM DE ORDEM INTEIRA	30
3.2.1 Modelos de Pseudo-primeira Ordem.....	30
3.2.1.1 Modelo de área superficial constante – Modelo 01	31
3.2.1.2 Modelo de área superficial variável – Modelo 02.....	32
3.2.2 Modelo Empírico de Pseudo-Segunda Ordem – Modelo 03	34
3.3 MODELAGEM DE ORDEM FRACIONÁRIA	35

3.3.1 Representação de CAPUTO	35
3.3.2 Transformada de Laplace.....	36
3.3.3 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem de Área Constante com Derivada Fracionárias – Modelo 04	37
3.4 AJUSTE DOS PARÂMETROS DOS MODELOS	38
3.5 MODELAGEM DO EQUILÍBRIO	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5. CONCLUSÕES.....	69

1. INTRODUÇÃO

Diante do grande aumento da atividade industrial e conseqüente aumento da quantidade de efluentes gerados com potencial de contaminação, observa-se uma elevação considerável dos níveis de poluição ambiental e deterioração de ecossistemas, tornando-se necessário um controle mais rigoroso dos resíduos lançados ao meio ambiente. Para tanto, normas regulamentadoras, definidas em leis e decretos, tem sido publicadas para tentar combater os efeitos nocivos do uso indiscriminado de produtos químicos tóxicos e de seu descarte para o meio ambiente.

Recentemente, a presença de metais pesados em águas residuárias tem se tornado um problema de grande relevância. Tais resíduos, provenientes de atividades antropogênicas - que incluem agricultura, produção de baterias, queima de combustíveis fósseis, mineração e processos metalúrgicos, tintas, indústrias cloro-alcalis e polpa de madeira - são lançados ao meio ambiente comprometendo o equilíbrio do sistema aquático. Os íons metálicos, por não serem biodegradáveis, são contaminantes particularmente preocupantes, pois possuem características de bioacumulação ao longo da cadeia alimentar. Tais contaminantes, em particular o mercúrio, podem atingir o homem, causando distúrbios neurológicos e renais, assim como deterioração das funções pulmonares (LENZI et al., 2009).

A fim de minimizar essa poluição aquática, alguns métodos ditos convencionais podem ser empregados para a remoção de metais presentes em efluentes, tais como a precipitação química, troca iônica, separação com membranas, métodos eletroquímicos e os processos de sorção em carvão ativo (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997). Os métodos para este propósito são considerados eficientes quando reduzem a concentração das espécies a níveis aceitáveis pela legislação vigente, apresentam baixo custo, utilizam tecnologias acessíveis, geram menor quantidade possível de resíduos e possuem características renováveis. Em função destes quesitos de eficiência, muitos dos métodos convencionais anteriormente mencionados não são recomendados ou considerados adequados para remoção de mercúrio.

Neste contexto, métodos alternativos vêm sendo propostos para recuperação de íons metálicos e minimização da geração de resíduos. Em

particular, a biossorção tem se demonstrado um instrumento de grande potencial na remoção e recuperação de metais pesados de soluções aquosas. Esta técnica é baseada na capacidade de ligação entre o metal e o adsorvente, sendo que este último pode ser biomassa, bactérias, fungos ou algas (MONTANHER, 2009). Dentre estes biomateriais, as algas têm despertado especial interesse devido à sua abundância, baixo custo, elevada eficiência e a possibilidade de recuperação do metal, características importantes para o propósito em questão.

Em paralelo, para o êxito do método, torna-se necessário um conhecimento mais abrangente do processo; essa visão mais ampla pode ser disponibilizada por um modelo matemático adequado que possibilita uma predição, a partir de condições estabelecidas durante a realização dos experimentos, de condições operacionais não testadas. A literatura apresenta diversas técnicas clássicas para o desenvolvimento de modelos matemáticos, porém observa-se o surgimento de uma nova tendência envolvendo ferramentas matemáticas baseadas no uso de equações diferenciais de ordem fracionária. Um de seus principais atrativos é o poder de generalização de modelos (ISFER, 2009).

O objetivo deste estudo é investigar a remoção de mercúrio de efluentes líquidos utilizando as macrófitas aquáticas do tipo *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms., *Eichhornia azurea* (Sw.) Kunth. e *Salvinia ariculata* Aubl, através do desenvolvimento de modelos matemáticos. Para tanto, a modelagem matemática da dinâmica do processo será tratada em termos fenomenológicos envolvendo modelos de pseudo-primeira ordem, com derivadas de ordem inteira e área superficial de adsorção constante ou variável. Uma equação diferencial de ordem inteira, a qual assume empiricamente que a taxa de sorção é proporcional ao quadrado do gradiente de concentração de mercúrio também foi proposta. Um último equacionamento idêntico ao modelo de pseudo-primeira ordem com área constante, porém assumindo uma derivada de ordem fracionária da concentração de mercúrio em relação ao tempo, também foi proposto. A representação de dados experimentais de equilíbrio de sorção de mercúrio com plantas aquáticas (RODRIGUES, 1991) envolvendo isotermas clássicas de adsorção é um objetivo adicional importante desta investigação.

Em resumo, pode-se dizer que a relevância deste trabalho é principalmente atribuída ao fato de que um modelo matemático validado (como o que pretende-se desenvolver) pode prever condições de operação que não foram contempladas nos experimentos. Este potencial de predição do modelo permite que o mesmo possa ser aplicado na otimização de processos em escala industrial, reduzindo custos de testes experimentais dispendiosos e ao mesmo tempo minimizando os riscos de operações experimentais. Além do aspecto citado, deve-se destacar a importância da investigação teórica de um processo alternativo de remoção de mercúrio, envolvendo uma nova e promissora técnica de modelagem baseada na utilização de equações diferenciais de ordem fracionária.

Em relação à apresentação, este trabalho está dividido em 5 capítulos. O CAPÍTULO 1 apresenta uma introdução, onde o tema de estudo é abordado e os objetivos que motivaram o presente trabalho são expostos. O CAPÍTULO 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre: 2.1) o mercúrio (um breve histórico, toxicidade, impacto ambiental e legislação); 2.2) as macrófitas aquáticas (algumas informações morfológicas sobre algas e particularidades das espécies estudadas, como *E. crassipes*, *E. azurea*, e *S. ariculata*); 2.3) os processos de separação de metais pesados de soluções aquosas (processos convencionais de adsorção e biossorção); 2.4) equações de ordem fracionária; e, 2.5) equilíbrio em processos de adsorção. O CAPÍTULO 3 apresenta inicialmente informações relacionadas aos experimentos reportados na literatura (RODRIGUES, 1991) que deram sentido ao desenvolvimento deste trabalho. São apresentadas informações sobre como foram realizados os experimentos, como os dados foram analisados e também apresenta os dados experimentais obtidos. Em seguida, o capítulo trata da modelagem do processo de sorção de Hg (II) em macrófitas aquáticas. Em particular, descreve-se a modelagem de ordem inteira, considerando uma adsorção com área superficial constante (Modelo 01), área superficial variável (Modelo 02), um modelo empírico de pseudo-segunda (Modelo 03) e outro modelo de área superficial constante, mas com ordem fracionária na derivada (Modelo 04). A descrição dos dados experimentais de referência no equilíbrio, a partir de isotermas de equilíbrio reportadas na literatura também é considerada neste capítulo. O CAPÍTULO 4 apresenta detalhadamente os resultados obtidos, bem como uma

discussão sobre os mesmos. O CAPÍTULO 5 discorre sobre as conclusões obtidas a partir dos resultados calculados, bem como sugestões de trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre métodos de remoção de íons metálicos, mais especificamente Hg (II), de efluentes aquosos e de equações diferenciais de ordem fracionária. Além disso, uma revisão sobre assuntos gerais abordados é apresentada como forma de contextualização.

2.1 MERCÚRIO

O mercúrio é um metal, cujo símbolo é Hg, que em condições de temperatura (20-25°C) e pressão (1 atm) ambientes, apresenta-se na fase líquida com cor cinza prateado e brilhante e seus compostos, em três estados de oxidação: 0, 1+ e 2+. Encontra-se na crosta terrestre e respectivas rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, no petróleo, carvão e materiais betuminosos (BRITO FILHO, 1988). Dentre os metais, o mercúrio é considerado um dos mais tóxicos e ainda não apresenta função biológica. Este metal resiste a processos naturais de degradação, podendo permanecer por muitos anos em ecossistemas aquáticos e terrestres, sem perder sua toxicidade (MENDES, 2009).

Este metal pesado acompanha o ser humano e a evolução das civilizações; na antiga China, Índia e Grécia o mercúrio metálico e o cinábrio (HgS) eram usados para fins medicinais. Nos anos de 1600 a 1700 seu uso deu-se na instrumentação científica, sendo em 1693 empregado nos barômetros de Torricelli e em 1720 nos termômetros de Fahrenheit. No Brasil, é atualmente usado na extração de ouro e prata, através do processo de amalgamação e também em instrumentos como termômetros, barômetros, bombas de difusão, lâmpadas fluorescentes, baterias, entre outros (CETEM, 2011). É empregado também como fungicida e bactericida, na forma de compostos inorgânicos e principalmente orgânicos. Na agricultura é aplicado na forma de cloreto de etilmercúrio (C_2H_5HgCl) na conservação de sementes, e na indústria como dimetilditiocarbamato de fenilmercúrio ($C_6H_5 - Hg - S - C(=S) - N(CH_3)_2$) vem sendo usado para conservar a pasta de papel nas fábricas

de celulose. Para estas finalidades, seu uso esta sendo proibido (LENZI et al., 2009).

Estima-se que são utilizados cerca de 120 a 170 toneladas por ano de mercúrio, das quais mais de 40% são lançadas para o meio ambiente (LENZI et al., 2009).

A toxicidade do Mercúrio foi tragicamente confirmada na baía de Minamata, no Japão, entre 1953 a 1960, quando foram registradas a morte de centenas de pessoas e milhares acabaram intoxicadas (CETEM, 2011). Atualmente, sabe-se que o mercúrio, em concentrações tóxicas, mas não letais, com intoxicação crônica, destrói processos enzimáticos e metabólicos do cérebro, causando sensação de timidez, perda de memória e sintomas psicopatológicos, tais como sensação de medo, insônia, depressão, irritabilidade, tremores e insanidade, conjunto de efeitos denominado eretismo. Causa também, danos aos rins, cegueira, quebra de cromossomos e tem como consequência o fenômeno da teratogênese. Seu efeito carcinogênico é questionável com casos experimentais de formação de tumores; e apresenta efeito acumulativo nos seres vivos, animais e vegetais. Devido a este efeito acumulativo, existem muitos estudos recentes que avaliam tal situação principalmente em regiões e garimpo, mineradoras de ouro e regiões industrializadas, envolvendo pessoas que ali trabalham ou vivem bem como o meio abiótico e biótico (LENZI et al., 2009).

2.1.1 Impacto Ambiental e Legislação

No Brasil, devido a atividades de extração de ouro metálico, espalhou-se mercúrio por rios brasileiros, em quase todo o território nacional. Essa contaminação teve início em 1850, com a exploração do ouro, após os ricos depósitos terem se esgotado, onde o ouro era separado gravimetricamente. Desta data até por volta de 1960, estima-se que cerca de 500 toneladas de mercúrio tenham sido liberadas para o meio ambiente. Já de 1970 a 1984 o consumo interno brasileiro estava na faixa de 100 toneladas ao ano nos garimpos e na agroindústria. A partir de 1984 a demanda dobrou, devido à expansão das atividades garimpeiras nos estados do Pará, Rondônia e Mato Grosso. Além da atividade de mineração, a fabricação de cloro e soda cáustica, quando atingiu seu pico máximo, teve contribuição representativa no consumo

de mercúrio. Atualmente, com os avanços tecnológicos, esta atividade não chega a consumir 5% do mercúrio total usado no Brasil (LENZI et al., 2009).

Em face ao grande aumento da atividade industrial e conseqüente aumento da quantidade de efluentes com potencial de contaminação gerado, tornou-se necessária a criação de uma legislação específica com o objetivo de regulamentar os limites permitidos de mercúrio em águas naturais. Logo, surgiu a *Resolução nº 357/2005 do CONAMA*, cujos limites podem ser observados na Tabela 01.

Tabela 01. Limite permitido do mercúrio em Águas Naturais de acordo com a *Resolução nº. 357/2005 do CONAMA*.

Elemento	Fonte	Efeitos e Significância	Limite Permitido (mg.L ⁻¹)	
			Classes 1 e 2	Classe 3
Mercúrio	resíduos industriais, mineração, carvão, garimpo	tóxico, forma o metilmercúrio por bactérias anaeróbicas	0,0002	0,002

A classe 1 envolve águas destinadas: a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000; d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

A classe 2 envolve águas que podem ser destinadas: a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000; d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e) à aqüicultura e à atividade de pesca.

A classe 3 envolve águas que podem ser destinadas: a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou

avançado; *b*) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; *c*) à pesca amadora; *d*) à recreação de contato secundário; *e*) à dessedentação de animais (BRASIL, 2005).

A *Resolução* nº. 20/1986 do CONAMA determina que o efluente de qualquer natureza, só poderá ser lançado direta ou indiretamente nos corpos d'água se apresentar no máximo 0,01 mg de Hg/l de efluente.

2.2 MACRÓFITA AQUÁTICA

Recentemente, pesquisadores reportaram que algumas macrófitas aquáticas podem remover compostos orgânicos e inorgânicos da água, funcionando como verdadeiros filtros biológicos e, devido a sua agilidade e eficiência no processo, acabam intituladas “polidoras finais”. As macrófitas exercem importante papel na remoção de substâncias dissolvidas, principalmente em concentrações elevadas (MENDES, 2009), assimilando-as através de um mecanismo de incorporação em sua estrutura porosa (biomassa), acabam por renovar efluentes, que, quando liberados para o corpo aquático, causam menos impactos ambientais (RODRIGUES, 1991).

A remoção dos metais está associada aos constituintes da parede celular, que varia entre os diferentes tipos de algas. No caso de algas verdes, os principais constituintes da parede celular são a pectina e a celulose. Normalmente as algas são porosas em sua estrutura o que permite, muitas vezes, que moléculas e íons livres, presentes em soluções, passem livremente pela parede celular (SILVA, 2000). É importante também mencionar que a maioria das membranas celulares é permeável a moléculas neutras, mas não a íons, favorecendo a remoção destes de efluentes contaminados. SILVA (2000) reporta ainda que a porosidade da estrutura da parede celular e seus constituintes podem promover um arranjo de ligantes químicos capazes de reter os íons metálicos presentes em soluções aquosas. Diz ainda que, as diferenças existentes nos constituintes das células e a estrutura da parede celular das várias espécies de algas podem promover uma adsorção seletiva, aspecto esse muito interessante do ponto de vista de recuperação de metais preciosos, como o ouro.

Assim, as macrófitas aquáticas têm sido utilizadas na remoção parcial de agentes traços potencialmente perigosos ou mal cheirosos para a água potável, incluindo cádmio, níquel, chumbo, mercúrio, fenol, entre outros. Quando empregadas em sistemas de tratamento de águas residuárias, apresentam baixo custo na construção do equipamento e baixo custo de manutenção (RODRIGUES, 1991). Apresentam-se, ainda, como bioindicadoras de poluição e potenciais agentes descontaminantes de substâncias em concentrações muito baixas (MENDES, 2009).

Nem todas as macrófitas estão igualmente adaptadas para o crescimento em águas contaminadas. O despejo de efluentes domésticos e industriais em rios têm conduzido à um desequilíbrio nos sistemas hídricos, em virtude da grande disponibilidade de nutrientes, o que aumenta a proliferação das plantas aquáticas. Esse desequilíbrio gera transtornos para usinas hidrelétricas, abastecimento, recreação, transporte, entre outros. Nesta situação, chega a ser considerada nociva e infestante. As espécies que melhor se adaptam ao ambiente poluído são comumente conhecidas como ervas daninhas, dentre elas destaca-se o gênero *Eichhornia*, chamado aguapés. As espécies mais relevantes do gênero *Eichhornia* são a *Eichhornia crassipes* e a *Eichhornia azurea*, enquanto que do gênero *Salvinia* destaca-se a *Salvinia ariculata* (RODRIGUES, 1991).

A *Eichhornia crassipes* aguapé que tem sido designado como uma das dez piores ervas daninhas do mundo, pois causa diversos problemas ao sistema aquático quando presentes em grandes quantidades. Normalmente, domina as águas de regiões tropicais e subtropicais. Suas flores são vistosas e as folhas possuem pedúnculos inchados na forma de bexiga, formando espécies de rosetas flutuantes. As raízes são escuras e fibrosas, formando uma massa densa debaixo da roseta. Apresentam comprimento variado, indo de poucos centímetros até acima de 1 metro. Multiplicam-se vegetativamente e de maneira rápida (RODRIGUES, 1991; MENDES, 2009) e chegam a aumentar a sua área cerca de 8 a 15% ao dia, estando em condições propícias para o crescimento (LAVARDA, 2010).

No que se refere a *Eichhornia azurea*, embora corresponda à outra espécie de aguapé, apresenta várias características morfológicas de flores e folhas comuns à *Eichhornia crassipes*, o que gera certa dificuldade quanto à

diferenciação entre ambas, mesmo porque seu habitat também é o mesmo. Entretanto, a *Eichhornia azurea* não apresenta a bexiga flutuante, apresenta flores aos pares e folhas submersas e curvadas à um ângulo exato, de tal forma que a terça parte delas fica acima da superfície da água. Quanto às raízes, escuras e fibrosas, são tão ou mais densas do que a *Eichhornia crassipes* (RODRIGUES, 1991) e suas raízes são fixadas no fundo do leito (LAVARDA, 2010).

A *Salvinia ariculata*, macrófita flutuante (LAVARDA, 2010), apresenta talos ramificados dispostos horizontalmente e ausência de raízes; duas fileiras de folhas dorsais, redondas, flutuantes e fotossintéticas, revestidas sobre a superfície com pêlos impermeáveis e sob ela, com pêlos capazes de umedecer. Existem folhas submersas, finamente divididas e dispostas ventralmente, que muitas vezes podem funcionar como tufos de raízes. Nos trópicos, estas plantas podem se tornar tão densas que chegam a interferir na navegação (RODRIGUES, 1991).

As paredes celulares das algas apresentam caráter aniônico e isso explica sua afinidade pelos cátions metálicos em solução. Essa característica da parede celular é explicada pela complexidade e heterogeneidade de polissacarídeos que compõem sua estrutura (SILVA, 2000).

2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO E TRATAMENTO DE EFLUENTES

Em virtude de características altamente tóxicas apresentadas pelos metais pesados ao meio ambiente e à saúde humana, muitas técnicas de remoção e recuperação dos mesmos têm sido amplamente desenvolvidas como forma de auxiliar no tratamento de efluentes contaminados. Os métodos mais empregados incluem precipitação, flotação, troca iônica, processos de separação por membranas, técnicas eletroquímicas, extração com solventes e processos biológicos. Entretanto, muitos desses métodos convencionais sofrem restrições de ordem técnica ou econômica (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997), principalmente quando se trata de baixas concentrações de poluentes contidas no efluente a ser tratado e da utilização de produtos químicos com custo elevado.

Os processos de adsorção e biossorção surgem como alternativas as técnicas convencionais anteriormente citadas, devido principalmente à simplicidade e à alta eficiência dos mesmos para concentrações baixas de poluentes (FEBRIANTO et al., 2009). Como citado por ZHANG et al. (2010), a adsorção pode ser considerada um método efetivo e de baixo custo, em se tratando de remoção de íons mercúrio.

2.3.1 Adsorção

Para a utilização do processo de adsorção torna-se necessário o emprego de materiais adsorventes que apresentem baixo custo, área superficial elevada e alta eficiência. Algumas condições como o tempo, o pH, a concentração inicial do metal na solução, a temperatura e a condição inicial do sorvente – úmida, seca, viva ou morta – influenciam no processo como um todo e têm sido avaliadas por pesquisadores da área. Para tanto, diferentes tipos de adsorventes tem sido propostos em estudos recentes, tais como carvão ativado, polímeros e silicatos (ZHANG et al., 2010).

No grupo do carvão ativado, a utilização de rejeitos da agricultura e subprodutos industriais tem sido pesquisada, como reportado por FEBRIANTO et al. (2009). Este adsorvente, além dos requisitos necessários para ser considerado um bom adsorvente, encontra-se em abundância e é utilizado *in natura*, ou preparado quimicamente para ser utilizado na forma de adsorventes carbonáceos em pó.

EL-SHAFFEY (2010) também faz uso da técnica anteriormente citada. O autor apresenta uma alternativa de baixo custo para adsorção de mercúrio II – Hg II – de soluções aquosas, cuja principal característica é a utilização de adsorvente carbonáceo, preparado a partir de rejeitos agrícolas, como cascas de arroz, através de um tratamento com ácido sulfúrico. O equilíbrio foi alcançado após 120 horas de contato, com melhor desempenho obtido para a condição inicial molhada. A temperatura influenciou na taxa de sorção e a energia de ativação obtida indicou que o processo é controlado quimicamente. Os autores observaram também que a sorção foi beneficiada com o aumento do pH.

Já ZABIHI et al. (2010), apresenta o carbono ativado preparado a partir de casca de nozes com ativação química usando reagentes $ZnCl_2$, como sendo

uma alternativa viável economicamente. ZABIHI et al. (2010) constataram que a captação de Hg (II) decresce com o aumento do pH da solução e que o comportamento de adsorção é bem descrita por uma cinética de pseudo-segunda ordem e por modelos de isoterma de Langmuir. Nesta mesma linha, NAMASIVAYAM e KADIRVELU (1999) reportam a utilização de um adsorvente preparado a partir de fibra de coco, cuja adsorção foi bem representada pelas isotermas de Langmuir e Freundlich.

No grupo dos polímeros, KAGAYA et al. (2010) reportam um estudo empregando um adsorvente polimérico, onde usaram polioamidas em pó para o tratamento de efluentes aquosos com pH na faixa de 1 a 8. O processo de sorção foi bem representado pela isoterma de Langmuir e a remoção do metal pesado variou na faixa de 0,70 a 0,85 g Hg g⁻¹. Portanto, adsorventes preparados com polioamidas são considerados excelentes, já que apresentam resultados satisfatórios para o propósito da remoção de mercúrio de soluções aquosas para condições ácidas e neutras. São, ainda, solúveis em clorofórmio e podem ser revestidos com uma camada de resina polimérica, apresentando resultados tão bons quanto polioamidas em pós. Já QU et al. (2010) apresentam um estudo, cujo adsorvente empregado é a dietilenotriamina, suportada em sílica gel, que apresentou elevada capacidade de adsorção, principalmente a elevadas temperaturas. ZHANG et al. (2010) cita a polianilina como eficiente adsorvente para tratamento de efluentes contaminados com mercúrio (II).

Representando o grupo dos silicatos, LOPES et al. (2008) apresentam o titanossilicato como uma alternativa interessante para a remoção de íons mercúrio de soluções aquosas. Neste caso, o processo de troca iônica governa o processo e a isoterma de Freundlich representa bem os dados do equilíbrio.

2.3.2 Bioadsorção

A bioadsorção é uma operação de transferência de massa envolvendo uma fase sólida e outra líquida, cuja finalidade é o tratamento de um efluente em questão ou recuperação de algum componente de uma mistura líquida. No caso da bioadsorção, o adsorvente utilizado é chamado de bioadsorvente e nada mais é do que biomassa viva ou morta, sendo explorada, então, a sua capacidade de reter substâncias presentes em soluções.

Esse processo de separação é considerado um instrumento de grande potencial para o tratamento de efluentes e recuperação de metais nobres; e também é uma alternativa econômica e simples aos processos convencionais de separação. A necessidade de métodos de separação econômicos e efetivos tem levado pesquisadores a estudar e melhorar as tecnologias existentes.

A complexidade da estrutura dos microorganismos faz com que existam diversos mecanismos pelos quais os metais possam ser removidos da solução aquosa. Na bioissorção, cada mecanismo de remoção de metal pode ser diferente de um bioissorvente para outro, devido ao fato dessa remoção estar ligada aos grupos funcionais químicos existentes em sua estrutura (LAVARDA, 2010). Esses mecanismos podem ser classificados de acordo com a dependência do metabolismo das células - dependência metabólica ou não metabólica - ou então de acordo com a localização do metal removido na célula - acumulação / precipitação extracelular; sorção/ precipitação na superfície da célula ou acumulação intracelular (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997). A Figura 01 demonstra esquematicamente os diferentes mecanismos de bioissorção.

Para que ocorra o transporte do metal através da membrana celular (acumulação intracelular, dependente do metabolismo da célula, ver Figura 01) é necessário avaliar a viabilidade das células na captura dos íons metálicos. Estando este processo associado ao sistema de defesa do microorganismo, este necessita de um período para adaptação para a remoção do metal pesado, logo a bioissorção não é imediata (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997).

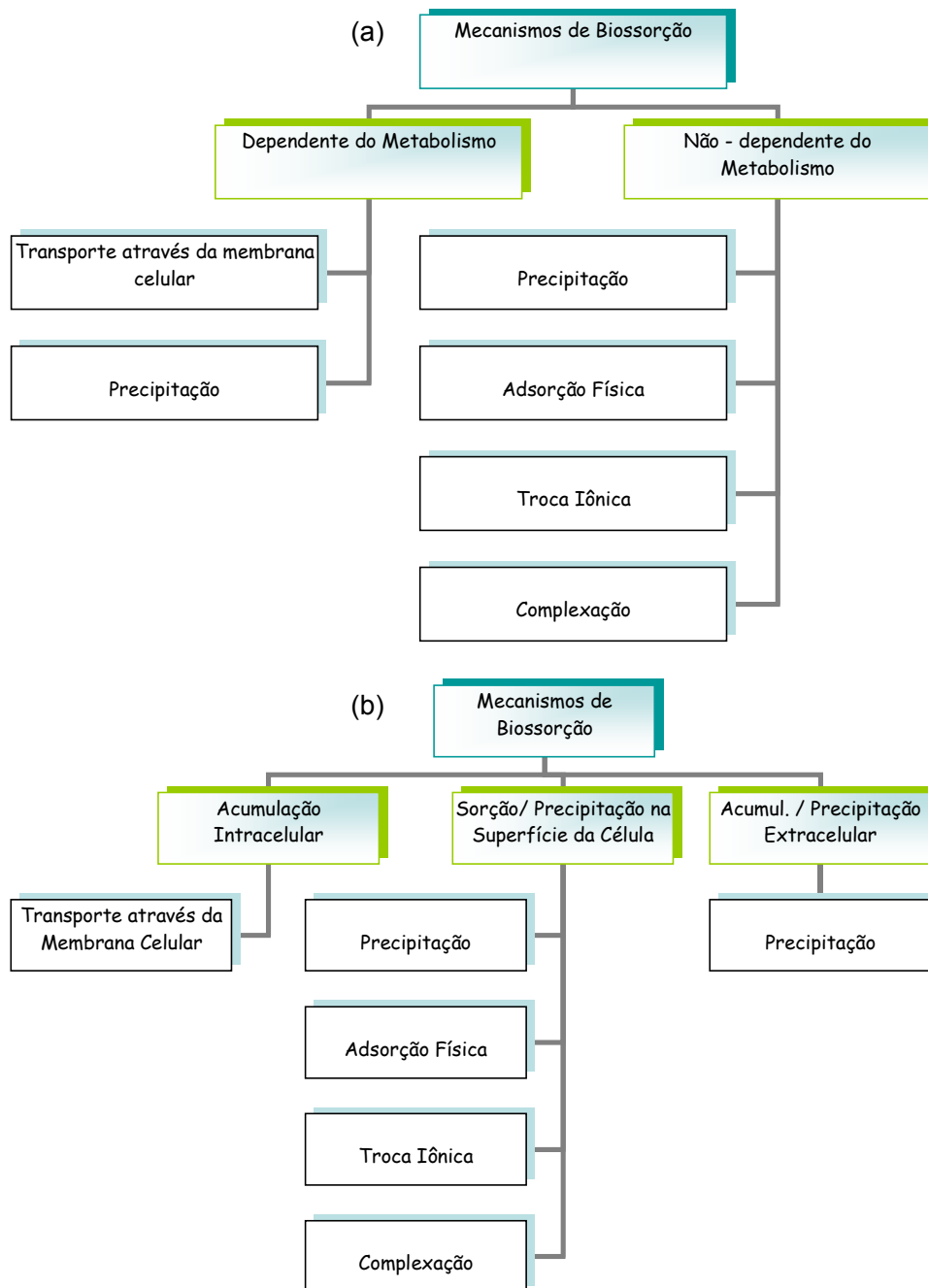


Figura 01. Representação esquemática dos mecanismos de biossorção: (a) de acordo com a dependência do metabolismo das células; (b) de acordo com a localização do metal removido na célula. Fonte: (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997).

Em relação à interação entre o metal e a superfície da célula, baseada na adsorção física (sorção/ precipitação na superfície da célula, mecanismo não metabólico), é facilitada pelo fato da parede celular, composta principalmente por polissacarídeos, proteínas e lipídios, apresentar maior

capacidade de ligação com grupos funcionais do tipo carboxila, hidroxila, sulfato, fosfato e grupos de aminas. Esse processo ocorre de forma rápida e pode ser reversível (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997).

Como é possível observar na Figura 01 o mecanismo de precipitação não é classificado como único. Se, com a presença do metal pesado, o mecanismo se tornar dependente de metabolismo da célula, ocorrerá a formação de compostos que favorecerão o processo de precipitação na solução; já, se a precipitação não for dependente do metabolismo da célula, a interação entre a superfície do microorganismo e o metal é favorecida, e a precipitação ocorrerá na superfície da célula (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997).

Muitos trabalhos têm sido reportados com o uso de biossorventes, representando uma promissora classe de adsorventes. KRATOCHVIL e VOLESKY (1998) apresentam a biomassa não viva como uma alternativa altamente eficiente para a descontaminação de efluentes contendo metais pesados. A possibilidade de regeneração do biossorvente aumenta a economia de processo, permitindo a sua reutilização em ciclos de sorção múltiplos. O processo resulta em um efluente livre de metal e pequenos volumes de soluções, contendo metais concentrados, que podem ser facilmente recuperados.

GIN et al. (2002), apresentam um modelo de equilíbrio, através de uma abordagem termodinâmica, com a finalidade de descrever as relações entre os parâmetros importantes para a sorção de metais pesados por duas espécies de algas, *Oocystis* sp. e *Chlorococcum* SP (vivas e não vivas). Neste modelo, tanto a eficiência de remoção quanto de adsorção de metais por unidade de biomassa de algas são consideradas funções simples da relação entre a concentração de biomassa de alga e a concentração inicial do metal para as condições de pH e temperatura constantes.

HERRERO et al. (2005) afirmam que a macro alga marinha marrom, *Cystoseira Baccata*, pode competir com biossorventes comerciais para a remoção de mercúrio (II) de efluentes, devido principalmente ao seu baixo custo e elevada capacidade de remoção.

TUZEN et al. (2009) reportaram também a biomassa, mais especificamente líquen (*Xanthoparmelia conspersa*), como alternativa viável na remoção de Hg (II). O modelo de isoterma de Langmuir representa

precisamente os dados de equilíbrio, em relação ao modelo de Freundlich, assim como a cinética de segunda ordem é descrita de forma satisfatória. Além disso, a biomassa pode ser regenerada usando HCl na concentração 1M, com até 85% de recuperação; ao utilizar HNO_3 , 1M, a recuperação de mercúrio II chega a 95%. Isso permite a reutilização da biomassa, sem perda considerável da capacidade de remoção de metais pesados.

MENDES et al. (2009) avaliou as alterações morfológicas e os efeitos tóxicos do metal no crescimento da macrófita aquática *Eichhornia crassipes* decorrentes de sua exposição a uma solução de nitrato de mercúrio desidratado. Com esse estudo foi possível concluir que, em elevadas concentrações de Mercúrio, a espécie apresentou diminuição de ganho de massa fresca, além de evidenciar sintomatologia típica de intoxicação pelo metal presente na solução, como cloroses, enrugamento, enrolamento da lâmina foliar e necroses. DELITE (2007) também reporta que a capacidade de remoção de poluente pela *Eichhornia crassipes* está diretamente relacionada à concentração de metais pesados presentes no meio, que em excesso se torna prejudicial ao crescimento da planta, reduzindo assim a capacidade de bioabsorção.

MURAMOTO e OKI (1983) reportam o emprego da espécie de macrófita aquática *Eichhornia crassipes*, encontrada em abundância em rios e lagos de regiões tropicais e subtropicais, para a remoção de metais pesados de soluções aquosas. O mercúrio (II) foi um dos íons metálicos removidos com sucesso pela *Eichhornia crassipes*.

2.4 EQUAÇÕES DIFERENCIAIS DE ORDEM FRACIONÁRIA

O cálculo fracionário tem sua origem em 30 de Setembro de 1695 em uma carta escrita por l'Hospital ao seu amigo Leibniz, na qual é proposto e discutido o significado de uma derivada de ordem meio. Essa nota levou ao surgimento da teoria das derivadas e integrais de ordem arbitrária, chamada de Cálculo Fracionário, que durante três séculos foi tratada como um campo matemático puramente teórico sem grandes aplicações em outras áreas (HILFER, 2000). No final do século XIX esta teoria tomou forma principalmente devido aos trabalhos de Liouville, Grünwald, Letnikov e Riemann, somado às

contribuições de outros brilhantes matemáticos, como Euler, Lagrange, Laplace, Fourier, Abel, Heaviside, entre outros (CAMARGO, 2009).

A partir da década de 60, M. Caputo, resolveu problemas de viscoelasticidade e sismologia; utilizando uma nova definição, proposta por ele, para a derivada de ordem fracionária, embora a assim chamada derivada fracionária de Grünwald – Letnikov, tenha se mostrado bastante eficiente no campo do cálculo numérico. Ao final do século XX, Lorenzo E Hartley propuseram uma interpretação geométrica para a derivada de ordem não-inteira de Grünwald – Letnikov (CAMARGO, 2009). Apesar de surgirem novas teorias, o foco principal das pesquisas foi a aplicação do ferramental existente às ciências experimentais, visando a descrição matemática de sistemas poliméricos, eletroquímicos, biológicos, bem como a descrição de fenômenos de transporte e o desenvolvimento de técnicas de controle de processos (ISFER, 2009).

As equações diferenciais fracionárias são um excelente instrumento para a descrição de propriedades de memória e hereditariedade de vários materiais e processos e tal estudo foi desempenhado por DENG (2007), dentre outros. Esta é a principal vantagem das derivadas de ordem não-inteira em comparação com as derivadas de ordem inteira, onde tais efeitos são de fato negligenciados (ISFER, 2009). Em seus estudos, DENG (2007) prova que um operador diferencial de ordem inteira é somente um operador local, enquanto um operador fracionário é um operador não-local. A propriedade da não-localidade de um operador consiste do fato de que o próximo estado de um sistema não só depende de seu estado atual, mas também de todos os estados anteriores a partir do estado inicial (DENG, 2007), refinando-se assim a representação matemática de sistemas naturais.

2.4.1 Definição e Representação

A forma de se representar uma derivada inteira de ordem n , sendo $n \in \mathbb{Z}$, de uma forma mais generalizada pode ser observada, como segue:

$$f^{(n)}(x) = \frac{d^n f(x)}{dx^n} = \lim_{h \rightarrow \infty} \frac{1}{h^n} \cdot \sum_{r=0}^n (-1)^r \cdot \binom{n}{r} \cdot f(x - r \cdot h)$$

Onde

(01)

$$\binom{n}{r} = \frac{n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \cdot \dots \cdot (n-r+1)}{r!}$$

As derivadas de ordem fracionária constituem uma generalização da expressão acima, permitindo que a ordem da derivada, β seja tal que $\beta \in \mathfrak{R}$, ao contrário do que ocorre no caso de derivadas de ordem inteira, onde $n \in \mathbb{Z}$ (OLDHAM e SPANIER, 2006). Enquanto derivadas de ordem inteira necessitam apenas de um valor do domínio da função, aquele no qual se deseja obter o valor da derivada, a representação e o cálculo de derivadas de ordem fracionária necessitam de dois valores. Além daquele valor, no qual se deseja a derivada, torna-se necessário um segundo valor representando um valor a qualquer, tal que $a < x$, que tem o papel de atuar como um terminal inferior, definindo o limite do domínio da função ou da derivada (ISFER, 2009). Assim, a representação de uma derivada de ordem fracionária β , sendo $\beta \in \mathfrak{R}$, é dada por:

$$f^{(\beta)}(x) = \frac{d^\beta f(x)}{dx^\beta} = {}_a D_x^\beta f(x) \quad (02)$$

Existem diversas formas de cálculo e representação de ${}_a D_x^\beta f(x)$, sendo que cada uma representa vantagens e desvantagens. As formas de representação mais comumente utilizadas são apresentadas na Tabela 02 (HILFER, 2000):

Tabela 02. Formas de representação mais comuns de derivadas fracionárias.

Grünwald - Letnikov	${}_a D_x^\beta f(x) = \lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ n \cdot h = x - a}} \frac{1}{h^\beta} \cdot \sum_{r=0}^n (-1)^r \cdot \binom{\beta}{r} \cdot f(x - r \cdot h)$	(03)
Riemann- Liouville	${}_a D_x^\beta f(x) = \frac{d^{m+1}}{dx^{m+1}} \cdot \left[\int_a^x (x - \tau)^{m-\beta} \cdot f(\tau) \cdot d\tau \right] \text{ onde}$ $m \leq \beta \leq m+1 \quad \beta \in \mathfrak{R} \text{ e } m \in \mathfrak{N}$	(04)
Caputo	${}_a D_x^\beta f(x) = \frac{1}{\Gamma(m-\beta)} \cdot \left[\int_a^x \frac{f^{(m)}(\tau)}{(x-\tau)^{\beta+1-m}} d\tau \right] \text{ onde}$ $m \leq \beta \leq m+1; \beta \in \mathfrak{R} \text{ e } m \in \mathfrak{N}$	(05)
Hamardad	${}_a D_x^\beta f(x) = \frac{1}{\Gamma(1-\beta)} \cdot \left[\int_0^x \frac{f(x) - f(\tau)}{x \cdot \left(\ln \left(\frac{x}{\tau} \right) \right)^{\beta+1}} d\tau \right]$	(06)
Marchaud	${}_{-\infty} D_x^\beta f(x) = \frac{1}{\Gamma(1-\beta)} \cdot \left[\int_{-\infty}^x \frac{f(x) - f(\tau)}{(x-\tau)^{\beta+1}} d\tau \right]$	(07)
Chen	${}_a D_x^\beta f(x) = \frac{1}{\Gamma(1-\beta)} \cdot \frac{d}{dx} \left[\int_0^x f(\tau) \cdot (x-\tau)^{-\beta} d\tau \right]$	(08)

Devido à quantidade e à complexidade de representações existentes para derivadas de ordem fracionárias, a existência de uma interpretação física torna-se não tão clara e objetiva quanto para a ordem inteira (MACHADO, 2003). Segundo o autor, diversos pesquisadores propuseram diferentes aproximações para tal interpretação, porém uma alternativa plausível é a abordagem probabilística.

Para ilustração, MACHADO (2003) considerou a representação de Grünwald-Letnikov indicada a seguir, obtida a partir de derivadas retrógradas:

$$D^\alpha [x(t)] = \lim_{h \rightarrow 0} \left[\frac{1}{h^\alpha} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \gamma(\alpha, k) \cdot x(t - k \cdot h) \right] \text{ onde} \quad (09)$$

$$\gamma(\alpha, k) = (-1)^k \cdot \frac{\Gamma(\alpha + 1)}{k! \Gamma(\alpha - k + 1)}$$

A partir dessa representação, observa-se que a derivada de ordem fracionária pode ser vista como uma soma ponderada, $\sum_{k=0}^{\infty} \gamma(\alpha, k) \cdot x(t - k \cdot h)$ de valores da função $x(t)$ para $k=0$ e valores passados de $x(t)$, obtidos para $k>1$, ou seja, para $x(t-h), x(t-2h)\dots$ e assim por diante. O fator de ponderação de $x(t)$, dado por $\gamma(\alpha, k)$, será sempre 1 para $0 < \alpha < 1$, sendo $\gamma(\alpha, 0) = 1$; para os demais valores, quanto mais próximo for do valor presente, $x(t)$, mais próximo de 1 é o fator de ponderação (ISFER, 2009). A Figura 02 ilustra graficamente o cálculo de uma derivada de ordem fracionária.

Observa-se que a definição de Grünwald-Letnikov para a derivada fracionária corresponde à inclinação θ do triângulo composto pela sua base h^α , dada por $x(0)$, valor presente e $E(X)$, situado em $t=h^\alpha$, que representa a média dos valores ponderados. Sendo a base paralela ao eixo t , quando $\alpha = 1$, todos os valores de γ são iguais a zero, e o valor imediatamente antes da informação presente tem valor igual a 1, resultando na fórmula da tangente. Já, quando $\alpha = 0$, todos os valores de γ são iguais a zero, e apenas o valor presente que é igual a 1, resultando no próprio valor da função. Assim, ao passo que $h \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow D^\alpha [x(t)]$ (ISFER, 2009).

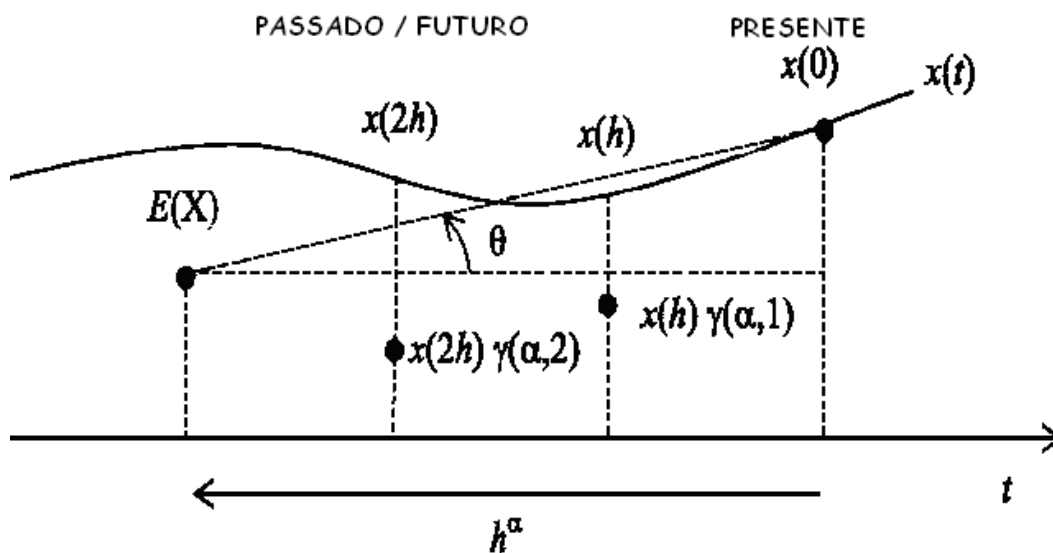


Figura 02. Ilustração da interpretação geométrica em perspectiva probabilística da derivada de ordem fracionária. Fonte: Machado, 2003.

2.4.2 Aplicações

Nos últimos anos, o progresso da ciência motivou o estudo da teoria do cálculo fracionário, para ser aplicado nas áreas da física, química e engenharia. Uma das principais aplicações de equações diferenciais de ordem fracionária está relacionada à modelagem de processos de difusão (CRANK, 1980) e em meios heterogêneos e anisotrópicos (LENZI et al., 2006). Encontra-se aplicação também em sistemas particulados (KHAN, 2005) e biológicos (MAGIN, 2010).

Segundo DENG (2007), o cálculo fracionário tem sido aplicado a modelos acústicos e sistemas térmicos, reologia e modelagem de materiais e sistemas mecânicos, processamento de sinais e sistemas de identificação, controle e robótica, entre outros. Além disso, muitos sistemas modelados com a ajuda do cálculo fracionário apresentaram um excelente comportamento, como é o caso de sistemas viscoelásticos, efeito da camada limite em dutos, ondas eletromagnéticas, cinética fracionária, polarização eletrodo-eletrólito (DENG, 2007).

2.5 EQUILÍBRIO NO PROCESSO DE BIODISSORÇÃO DE METAIS PESADOS

As operações de transferência de massa são diretamente dependentes do gradiente de concentração da espécie em difusão entre as fases. Quando o equilíbrio é estabelecido, o gradiente de concentração e a taxa de difusão da espécie tornam-se nulos na fase. Desta forma, a transferência requer que o sistema não tenha atingido o equilíbrio, existindo, então, uma força motriz, promovida pelo gradiente de concentração, auxiliando a transferência de massa (WELTY et al., 1984).

Considerando um sistema composto por duas fases, uma fluida (por exemplo, água contaminada com Hg (II)) e a outra sólida (por exemplo, macrófita aquática), admite-se uma concentração inicial de mercúrio na fase líquida e a fase sólida, livre deste. Quando as fases entram em contato, o mercúrio passa a ser transferido para a alga e então, o sistema estando a uma determinada temperatura (isoterma), o equilíbrio dinâmico será estabelecido. A quantidade de moléculas aderindo-se a superfície do sólido depende da concentração de mercúrio presente nesta fase. Assim, o equilíbrio dinâmico

passa a ser indicado por uma concentração de mercúrio constante na alga e na solução. Ainda, segundo WELTY et al. (1984), a condição de equilíbrio pode ser alterada, após nova adição de adsorbato, que depois de um período de tempo um novo equilíbrio dinâmico passa a ser estabelecido; ou seja, para o exemplo anteriormente mencionado, uma nova concentração de mercúrio será verificada na fase sólida e na fase líquida após o equilíbrio ter sido atingido.

A existência de uma relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas de adsorbente, a uma dada temperatura, é representada pelas chamadas isotermas de adsorção. De acordo com essas relações de equilíbrio, para uma dada quantidade de adsorbato presente na fase fluida, há uma quantidade definida de adsorbato presente na fase adsorvida. Algumas características tais como a natureza do sólido, em relação aos sítios ativos, distribuição de poros, etc., e a natureza do adsorbato, como dipolos, forma, tamanho molecular, etc., são determinantes no equilíbrio (SILVA, 2000). As isotermas clássicas empregadas para descrever o equilíbrio em sistemas biológicos são Langmuir e Freundlich.

O modelo de Langmuir (Equação 10) foi originalmente formulado baseando-se na formação de uma camada homogênea sobre a superfície sólida, sem a existência de interação entre as moléculas adsorvidas. O modelo assume ainda que o calor de adsorção é constante, que existe um número finito de sítios ativos, e que a interação soluto-soluto é inexistente. Este modelo é amplamente utilizado para descrever afinidade adsortiva (SILVA, 2000) e é representado pela Equação (10):

$$\frac{C_{se}}{C_{semax}} = \frac{c_1 \cdot C_{le}}{1 + c_1 \cdot C_{le}} \quad (10)$$

onde C_{se} é a concentração da espécie, em equilíbrio, na fase sólida, C_{semax} refere-se à máxima capacidade de adsorção, C_{le} é a concentração da espécie em solução no equilíbrio e c_1 é a constante de equilíbrio.

Conforme SILVA (2000), para a utilização do modelo de Langmuir, algumas hipóteses devem ser consideradas: *i*) a superfície é composta por somente um tipo de sítio de adsorção; *ii*) cada sítio pode receber somente uma molécula; *iii*) adsorção ocorre apenas na monocamada; *iv*) somente um tipo de molécula de

adsorbato pode ser adsorvida, inexistindo assim, competitividade; v) solução é diluída; vi) as energias de adsorção de todos os sítios ativos são iguais e não dependem dos sítios vizinhos estarem ou não ocupados; vii) a adsorção é reversível.

O modelo de Freundlich assume a não uniformidade dos sítios, que pode ser devida ao fato de existir previamente ou então ser causada pela existência de forças repulsivas entre átomos ou moléculas adsorvidas. Essa não uniformidade pode levar a diferentes calores de adsorção, que diminuem com o aumento da cobertura na superfície (SILVA, 2000). A Equação (11) apresenta o modelo de isoterma de Freundlich:

$$C_{se} = k_f \cdot C_{le}^{nf} \quad (11)$$

onde k_f é a constante da isoterma de Freundlich.

A combinação dos modelos de Langmuir e de Freundlich resulta no modelo de Langmuir – Freundlich, representado pela Equação (12), sendo c_2 e c_3 constantes empíricas.

$$\frac{C_{se}}{C_{semax}} = \frac{c_2 \cdot (C_{le})^{c_3}}{1 + c_2 \cdot (C_{le})^{c_3}} \quad (12)$$

Além das isotermas acima mencionadas, outras isotermas, como as de Henderson e de Redlich-Peterson também descrevem o equilíbrio de forma satisfatória e freqüentemente têm sido citadas na literatura. A primeira é dada pela Equação (13) e a segunda pela Equação (14), sendo c_4 , c_5 , c_6 e c_7 constantes empíricas.

$$\frac{C_{se}}{C_{semax}} = [c_4 \cdot \ln(C_{le})]^{(1/c_5)} \quad (13)$$

$$\frac{C_{se}}{C_{semax}} = \frac{c_6 C_{le}}{1 + c_6 (C_{le})^{c_7}} \quad (14)$$

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 EXPERIMENTOS DE REFERÊNCIA

Para a realização da investigação teórica da adsorção de íons metálicos usando macrófitas aquáticas foram utilizados os dados experimentais apresentados por RODRIGUES (1991). O autor estudou o processo de remoção de metais pesados, mais especificamente de íons Hg em soluções aquosas, utilizando algas que vivem em água doce. Seu trabalho baseou-se no estudo reportado por MURAMOTO e OKI (1983), cuja espécie avaliada também foi objeto de estudo de RODRIGUES (1991). Embora RODRIGUES (1991) tenha considerado em sua investigação cinco diferentes espécies de algas, somente os dados de biossorção envolvendo a *Eichhornia crassipes*, *Eichhornia azurea* e *Salvinia ariculata* foram utilizados na presente investigação.

Na seqüência será apresentada a forma com que os experimentos foram conduzidos, bem como o modo utilizado para analisar as amostras. Por fim, serão reportados os dados obtidos por RODRIGUES (1991), os quais foram empregados para avaliação e validação dos modelos propostos nesta dissertação.

3.1.1 Procedimento Experimental

Para a realização dos experimentos, macrófitas adultas foram coletadas na lagoa do rio Baía, afluyente do rio Paraná, na região de Porto Rico, situada no estado do Paraná. Devido à necessidade de manter as plantas vivas para a realização dos experimentos e de promover o desenvolvimento e a adaptação das espécies ao novo ambiente, as mesmas foram mantidas por seis dias em solução nutritiva preparada a partir de Hoagland e Arnon diluídas a 1:50. Segundo RODRIGUES (1991), esta solução proporciona a manutenção do pH próximo a neutralidade, já que favorece as trocas iônicas com os vegetais, as quais são decorrentes de processos fisiológicos. Recipientes de polipropileno de 17 litros de capacidade simulavam tanques para realização do processo em batelada. A fim de manter as condições de temperatura e umidade controladas,

os experimentos foram conduzidos em casa de vegetação, localizada no campus da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Uma vez fixada a temperatura ($25 \pm 3^\circ \text{C}$) e umidade relativa do ar ($89 \pm 3\%$) adequadas para o pleno desenvolvimento de espécies vegetais, simulou-se um sistema estático de biofixação envolvendo as algas mencionadas. Os experimentos foram conduzidos com duas injeções de Hg (II) nas concentrações nominais de 500, 1000 e 2000 ppm. As concentrações de poluentes foram escolhidas com base no trabalho de MURAMOTO e OKI (1983). A segunda injeção de mercúrio foi realizada somente após um intervalo de 120 horas contado a partir da primeira injeção. Amostras de algas e de solução foram obtidas nos tempos de 24, 48, 96, 120, 144, 168 e 216 horas, a fim de determinar experimentalmente as concentrações do metal pesado nas fases sólida e líquida.

3.1.2 Determinação Analítica

As amostras contendo raiz, caule e folhas de macrófitas passaram por um processo de secagem, moagem e posteriormente por destruição da matéria orgânica (RODRIGUES et al., 1993). Este último estágio de tratamento das amostras ocorreu por via úmida, conforme descrito por GORSUCH (1959) e recomendado pelo ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. A análise das amostras tratadas se deu via espectrofotometria de absorção atômica, seguido de um gerador de vapor de mercúrio (EAA-SGVM).

As alíquotas de solução removidas do recipiente contendo água, mercúrio e macrófitas foram pré-tratadas com ácido nítrico concentrado, para fins de conservação. Na seqüência, as mesmas passaram por um processo de digestão, descrito detalhadamente por OMANG (1971), e encaminhadas também ao espectrofotômetro.

3.1.3 Dados Experimentais

As Tabelas 3 a 8 reportam as concentrações de mercúrio determinadas em diferentes tempos, na fase sólida e líquida dos recipientes utilizados nos experimentos estáticos de biofixação, envolvendo as macrófitas *E. crassipes*, *E. azurea* e *S. ariculata*.

Tabela 03. Concentração de Hg na *E. crassipes* (C_s)(RODRIGUES, 1991).

Tempo de Contato (h)	C_s (ppm)		
	$C_{ii}=500$ ppb	$C_{ii}=1000$ ppb	$C_{ii}=2000$ ppb
0	0,64	0,64	0,64
24	46,95	137,80	167,85
48	61,33	141,150	180,30
96	79,98	123,60	195,15
120	66,35	131,98	185,10
144	133,00	209,40	622,50
168	426,50	389,85	642,50
216	460,25	535,00	713,50

Tabela 04. Concentração de Hg na solução aquosa para a *E. crassipes* (C_i) (RODRIGUES, 1991).

Tempo de Contato (h)	C_i (ppb)		
	$C_{ii}=500$ ppb	$C_{ii}=1000$ ppb	$C_{ii}=2000$ ppb
120	609,00	1090,75	2492,50
144	141,75	151,50	991,38
168	107,38	122,75	479,38
216	87,13	95,50	231,13

Tabela 05. Concentração de Hg na macrófita *E. azurea* (C_s) (RODRIGUES, 1991).

Tempo de Contato (h)	C_s (ppm)		
	$C_{ii}=500$ ppb	$C_{ii}=1000$ ppb	$C_{ii}=2000$ ppb
0	0,07	0,07	0,07
24	15,10	83,00	123,00
48	21,21	137,25	179,25
96	26,28	178,75	279,25
120	29,10	178,38	266,75
144	90,89	518,0	616,00
168	152,87	682,50	732,50
216	186,62	629,50	698,50

Nas Tabelas 04 e 08 observa-se a inexistência de resultados referentes aos tempos iniciais, de 24, 48 e 96 horas. Este fato ocorreu devido a perda de oportunidade de coleta das amostras (RODRIGUES, 1991).

Tabela 06. Concentração de Hg na solução aquosa para a *E. azurea* (C_i) (RODRIGUES, 1991).

Tempo de Contato (h)	C_i (ppb)		
	$C_{ii}=500$ ppb	$C_{ii}=1000$ ppb	$C_{ii}=2000$ ppb
0	813,50	1240,13	2286,75
24	94,63	164,63	182,50
48	59,88	139,50	149,38
96	23,75	93,50	103,25
120	617,25	1178,63	2542,50
144	206,75	508,88	1082,75
168	105,50	319,63	946,75
216	88,63	643,00	1852,50

Tabela 07. Concentração de Hg na macrófita *S. ariculata* (C_s) (RODRIGUES, 1991).

Tempo de Contato (h)	C_s (ppm)		
	$C_{ii}=500$ ppb	$C_{ii}=1000$ ppb	$C_{ii}=2000$ ppb
0	11,468	11,47	11,47
24	238,03	426,31	531,81
48	240,53	426,33	536,00
96	281,75	423,36	540,99
120	283,49	426,24	550,24
144	803,33	733,00	1822,35
168	822,50	752,00	1849,06
216	829,00	925,50	1858,14

Tabela 08. Concentração de Hg na solução aquosa para a *S. ariculata* (C_i) (RODRIGUES, 1991).

Tempo de Contato (h)	C_i (ppb)		
	$C_{ii}=500$ ppb	$C_{ii}=1000$ ppb	$C_{ii}=2000$ ppb
120	563,50	1232,25	2297,50
144	217,25	328,13	1175,00
168	123,875	224,750	654,875
216	61,000	167,750	522,250

3.2 MODELAGEM DE ORDEM INTEIRA

Três diferentes modelos cinéticos de biossorção foram propostos nesta investigação envolvendo equações diferenciais de ordem inteira. Todos envolvem um coeficiente aparente, o qual teoricamente é uma combinação de resistências ao transporte e a adsorção do soluto pelas macrófitas. Os Modelos 1 e 2 são de pseudo-primeira ordem, porém o primeiro assume uma área constante de adsorção, enquanto que no segundo a área é considerada variável. O Modelo 3 é empírico e considera que a taxa de adsorção é proporcional a diferença ao quadrado entre a concentração de poluente no equilíbrio e em um tempo t .

3.2.1 Modelos de Pseudo-primeira Ordem

Um balanço material na fase sólida do leito de adsorção contendo água, mercúrio e o biossorvente é representado pela Equação (15). O termo a esquerda da igualdade representa o acúmulo de mercúrio, enquanto o termo direito considera que a variação de concentração de mercúrio na fase sólida é devida a uma combinação de resistências convectivas, difusivas e de adsorção.

$$\frac{d(m_{as}M)}{dt} = -k \cdot a \cdot (M - M_e) \quad (15)$$

Uma simples regra de três permite a obtenção de uma expressão que relaciona a massa de mercúrio por unidade de massa seca de macrófita (M)

com a concentração de Hg no sólido em ppm (C_s) (Equação 16). A Equação (17) é obtida por substituição de M da Equação (16) em (15).

$$C_s = 10^6 \cdot \frac{m_{\text{Hg}}}{m_{\text{as}}} = 10^6 M \quad (16)$$

$$\frac{dC_s}{dt} = -k' \cdot a \cdot (C_s - C_{se}) \quad (17)$$

onde $k' = k/m_{\text{as}}$.

Um equação diferencial ordinária que representa a variação da fração mássica de mercúrio na fase líquida do leito de adsorção é prontamente obtida assumindo-se que a mesma quantidade de mercúrio adsorvido da fase sólida foi removido da solução.

$$\frac{d(m_{\text{Hg}}/m_{\text{ag}})}{dt} = \frac{k \cdot a}{m_{\text{ag}}} \cdot (M - M_e) \quad (18)$$

As Equação (16) e (19), quando consideradas na Equação (18), permitem a obtenção de uma equação diferencial ordinária para determinação da variação da concentração de Hg na fase líquida em ppb em função da concentração na fase sólida em ppm (Equação 20).

$$C_l = 10^9 \cdot \frac{m_{\text{Hg}}}{m_{\text{ag}}} \quad (19)$$

$$\frac{dC_l}{dt} = k' \cdot a \cdot \left(\frac{10^9 m_{\text{as}}}{10^6 m_{\text{ag}}} \right) \cdot (C_s - C_{se}) \quad (20)$$

3.2.1.1 Modelo de área superficial constante – Modelo 01

As Equações (17) e (20) podem ser respectivamente representadas por:

$$\frac{dC_s}{dt} = -k_1 \cdot (C_s - C_{se}) \quad (21)$$

$$\frac{dC_l}{dt} = -\alpha \cdot \frac{dC_s}{dt} = \alpha \cdot k_1 \cdot (C_s - C_{se}) \quad (22)$$

onde k_1 é dado pelo produto do coeficiente de transporte por uma área de adsorção constante e α pela razão entre a massa de macrófita seca e massa de líquido vezes 1000.

As equações diferenciais ordinárias acima são separáveis e não acopladas, e sendo assim podem ser revolvidas consecutivamente por simples integração, o que resulta nas Equações (23) e (24).

$$C_s = C_{se} - (C_{se} - C_{si}) \exp[-k_1 \cdot (t - t_i)] \quad (23)$$

$$C_l = C_{li} + \alpha \cdot (C_{se} - C_{si}) \{ \exp[-k_1 \cdot (t - t_i)] - 1.0 \} \quad (24)$$

3.2.1.2 Modelo de área superficial variável – Modelo 02

O modelo em questão deriva de uma interpretação fenomenológica do modelo de MURAMOTO e OKI (1983), que após adaptação à nomenclatura do presente trabalho é representado pela seguinte equação diferencial ordinária:

$$\frac{dC_s}{dt} = k_2 \cdot C_s \cdot \left(1 - \frac{C_s}{C_{se}} \right) \quad (25)$$

Convém ressaltar que a equação diferencial (ED) originalmente reportada por MURAMOTO e OKI (1983) é equivocadamente escrita e não conduz à expressão algébrica que representa a solução da ED pelos autores apresentada. A solução da Equação (25) é obtida por separação de variáveis e integração por substituição, o que gera a seguinte equação algébrica (Equação 26), também presente na investigação de MURAMOTO e OKI (1983):

$$C_s = \frac{C_{se}}{1 + c' \exp(-k_2 \cdot t)} \quad (26)$$

onde c' e k_2 são constantes.

O modelo de MURAMOTO e OKI (1983) (Equação 25) é tratado pelos autores como uma equação empírica. Uma equação da taxa de adsorção classicamente reportada na literatura (SMITH, 1981) assemelha-se a Equação (25), porém neste caso a primeira variável a multiplicar a constante k_2 é a concentração de adsorbato na fase líquida e não na fase sólida, como indicado por MURAMOTO e OKI (1983). Apesar disto, uma simples manipulação algébrica da Equação (25), conduz a Equação (27):

$$\frac{dC_s}{dt} = -k_2 \cdot \left(\frac{C_s}{C_{se}} \right) (C_s - C_{se}) \quad (27)$$

a qual revela que o modelo de MURAMOTO e OKI (1983) torna-se idêntico ao modelo de pseudo-primeira ordem, representado pela Equação (17):

$$\frac{dC_s}{dt} = -k' \cdot a \cdot (C_s - C_{se}) \quad (17)$$

Pode-se entender desta forma desde que se assuma que a área superficial é variável com o tempo e cresce de acordo com a variação temporal de C_s/C_{se} . Visto que os resultados experimentais obtidos neste trabalho indicam que o incremento do tempo de adsorção leva a um crescimento logarítmico da referida razão, então pode-se assumir que o modelo de MURAMOTO e OKI (1983) é um modelo de pseudo-primeira ordem com variação logarítmica da área superficial, ou seja, a Equação (17) passa a ser escrita como:

$$\frac{dC_s}{dt} = -k_2 \cdot (k_3 \cdot \ln t + k_4) (C_s - C_{se}) \quad (28)$$

sendo a equação da taxa de variação da concentração de Hg na fase líquida prontamente obtida:

$$\frac{dC_l}{dt} = -\alpha \cdot \frac{dC_s}{dt} = \alpha \cdot k_2 \cdot (k_3 \cdot \ln t + k_4) \cdot (C_s - C_{se}) \quad (29)$$

As Equações (28) e (29) constituem um sistema de EDO's separáveis de primeira ordem, cuja solução analítica é representada por:

$$C_s = C_{se} - (C_{se} - C_{si}) \exp\{k_2 [-k_3 t \ln(t) + k_3 t_i \ln(t_i) + k_3(t - t_i) - k_4(t - t_i)]\} \quad (30)$$

$$C_l = C_{li} + \alpha(C_{se} - C_{si}) \left\{ \exp\{k_2 [-k_3 t \ln(t) + k_3 t_i \ln(t_i) + k_3(t - t_i) - k_4(t - t_i)]\} - 1 \right\} \quad (31)$$

3.2.2 Modelo Empírico de Pseudo-Segunda Ordem – Modelo 03

Modelos empíricos para representação da cinética de adsorção são utilizados com freqüência na literatura (PICCIN et al., 2009). Os mais comuns são os modelos de pseudo-segunda ordem ou de Ho e McKay (SKODRAS et al., 2008) e o modelo de Elovich (WU et al., 2009). O modelo de pseudo-primeira ordem, também chamado de equação de Lagergren (PICCIN et al., 2009), é eventualmente tratado como um modelo empírico na literatura (ex.; VIEIRA et al., 2009; PICCIN et al., 2009), porém pode ser obtido por um balanço material de forma idêntica ao modelo de pseudo-primeira ordem com área constante, o que o torna um modelo semi-empírico, visto que os parâmetros do modelo foram ajustados.

O modelo de pseudo-segunda ordem é representado pelo seguinte sistema de equações diferenciais:

$$\frac{dC_s}{dt} = k_5 \cdot (C_s - C_{se})^2 \quad (32)$$

$$\frac{dC_l}{dt} = -\alpha \cdot \frac{dC_s}{dt} = -\alpha \cdot k_5 \cdot (C_s - C_{se})^2 \quad (33)$$

cuja solução é representada pelas Equações (34) e (35):

$$C_s = \frac{C_{si} - k_5 \cdot C_{se} \cdot (C_{si} - C_{se}) \cdot (t - t_i)}{1 - k_5 \cdot (C_{si} - C_{se}) \cdot (t - t_i)} \quad (34)$$

$$C_l = C_{li} - \alpha \cdot \left[\frac{C_{si} - k_5 \cdot C_{se} \cdot (C_{si} - C_{se}) \cdot (t - t_i)}{1 - k_5 \cdot (C_{si} - C_{se}) \cdot (t - t_i)} - C_{si} \right] \quad (35)$$

3.3 MODELAGEM DE ORDEM FRACIONÁRIA

Assim como na modelagem de ordem inteira, o objetivo da modelagem de ordem fracionária é obter uma relação matemática capaz de descrever os dados obtidos experimentalmente de forma eficaz para futura predição das condições não abordadas nos experimentos. Para tanto, desenvolveu-se um modelo matemático com área superficial constante para avaliar a adsorção de Hg (II) usando as referidas macrófitas. O modelo, intitulado Modelo 04, relaciona a transferência de massa a uma área superficial constante.

3.3.1 Representação de CAPUTO

A derivada de ordem fracionária de uma função pode ser obtida por diversas formas, conforme pode ser observado na Tabela 1. Para a realização deste trabalho, a representação da derivada de ordem fracionária, β , utilizada foi a de CAPUTO, representada pela Equação (05).

$${}_a D_x^\beta f(x) = \frac{1}{\Gamma(m - \beta)} \cdot \left[\int_a^x \frac{f^{(m)}(\tau)}{(x - \tau)^{\beta + 1 - m}} d\tau \right] \text{ onde} \quad (05)$$

$$m \leq \beta \leq m + 1; \beta \in \mathfrak{R} \text{ e } m \in \mathfrak{N}$$

A escolha da abordagem de CAPUTO está relacionada à solução das equações diferenciais de ordem fracionária. A solução de uma equação diferencial possui constantes de integração, determinadas por condições iniciais ou de contorno para que a solução seja individualizada. No caso, a abordagem de CAPUTO, embora a ordem seja fracionária, pode-se abrir mão de tais condições (ISFER, 2009).

3.3.2 Transformada de Laplace

Para a obtenção da solução analítica de equações diferenciais lineares existe uma técnica, baseada em transformadas integrais (RICE e DO, 1995), que trata da mudança de variáveis independentes de um domínio t para um domínio s , permitindo transformar a equação em uma forma mais simples de ser resolvida. Por exemplo, equações diferenciais ordinárias podem ser transformadas em equações algébricas e equações diferenciais parciais podem ser transformadas em equações diferenciais ordinárias. É necessário também que essa transformação seja desfeita, ou seja, a solução final deve ser em termos da variável original do problema (domínio do tempo). A Equação 36 mostra a equação genérica de uma transformada integral.

$$F(s) = \int_a^b K(s,t) \cdot f(t) dt \quad (36)$$

Na equação acima, $f(t)$ é a função original que será transformada para o domínio s em $F(s)$ a partir de uma integral definida pelos limites a e b . Esta integral possui, ainda, um núcleo da transformação $K(s,t)$, cujo objetivo principal é garantir a convergência da integral. A transformada de Laplace é dada pela expressão a seguir, sendo um caso particular da Eq. (36).

$$F(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} \cdot f(t) dt \quad (37)$$

Assim, no caso da derivada de Caputo, a transformada de Laplace é dada pela seguinte expressão (PODLUNBY, 1999):

$$\int_0^{\infty} e^{-st} \cdot [{}_0D_t^\beta f(t)] dt = s^\beta \cdot F(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^{\beta-k-1} \cdot f^{(k)}(0), \text{ onde } n-1 < \beta < n \quad (38)$$

Para o caso das condições iniciais nulas, tem-se:

$$\int_0^{\infty} e^{-st} \cdot [{}_0D_t^{\beta} f(t)] dt = s^{\beta} \cdot F(s), \text{ onde } n-1 < \beta < n \quad (39)$$

Neste caso, o limite inferior da derivada de Caputo deve ser igual ao limite inferior da integral da definição da transformada de Laplace, ou seja, $a=0$. Assim, para a determinação da solução de equações diferenciais de ordem fracionária será utilizada a técnica da transformada de Laplace e a definição de derivada fracionária apresentada por Caputo.

3.3.3 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem de Área Constante com Derivada Fracionárias – Modelo 04

Nesta etapa do trabalho, será considerado apenas um tipo de modelo dinâmico descrito por equações diferenciais de ordem fracionária. Este modelo é representado pela expressão abaixo, a qual nada mais é do que o Modelo 01 (Equação 21), porém com derivada de ordem fracionária:

$$\frac{d^{\beta} C_s(t)}{d^{\beta} t} = -k_1 (C_s - C_{se}) \quad (40)$$

Esta equação é linear e não-homogênea, podendo-se obter a solução analítica aplicando a técnica de transformada de Laplace:

$$C_s(s) = k_1 \cdot C_{se} \cdot \frac{s^{-1}}{s^{\beta} + k_1} + C_i \cdot \frac{1}{s^{\beta} + k_1} \quad (41)$$

A Equação (41) refere-se à concentração na fase sólida, porém está no domínio s . Então, para obter a solução analítica no domínio t é necessário aplicar a transformada inversa. Segundo PODLUBNY (1999), aplicando a transformada inversa de Laplace na Equação (41), obtem-se:

$$C_s(t) = k_1 \cdot C_{se} \cdot \varepsilon_0(t, -k_1; \beta, \beta + 1) + C_{si} \cdot \varepsilon_0(t, -k_1; \beta, \beta) \quad (42)$$

sendo esta a equação que representa a concentração de Hg na fase sólida, que representa o Modelo 04.

Conforme PODLUBNY (1999), para o cálculo dos valores de $C_s(t)$ é necessário o cálculo da função $\varepsilon_k(t, y; \alpha, \beta)$,

$$\varepsilon_k(t, y; \alpha, \beta) = t^{\alpha \cdot k + \beta - 1} \cdot E_{\alpha, \beta}^{(k)}(y \cdot t^\alpha) \quad (43)$$

Para tanto, torna-se necessário o cálculo da função Mittag-Leffler, dada por:

$$E_{\alpha, \beta}^{(k)}(y \cdot t^\alpha) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(j+k)! \cdot (y \cdot t^\alpha)^j}{j! \cdot \Gamma(\alpha \cdot j + \alpha \cdot k + \beta)} \quad (44)$$

3.4 AJUSTE DOS PARÂMETROS DOS MODELOS

Os parâmetros dos modelos devem ser escolhidos de forma a minimizarem a distância entre o valor observado e o valor predito pelo modelo (JOHNSON e WICHERN, 2002).

Com exceção de α e β os demais parâmetros dos modelos foram determinados de modo a minimizar a função objetivo representada pela Equação (45)

$$f = \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{C_s^{\text{calc},i} - C_s^{\text{exp},i}}{C_s^{\text{exp},i}} \right)^2 \right] \cdot \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{C_l^{\text{calc},i} - C_l^{\text{exp},i}}{C_l^{\text{exp},i}} \right)^2 \right] \quad (45)$$

onde n é o número total de experimentos que envolvem medidas simultâneas de C_s e C_l . O método Simplex foi empregado em todos os cálculos de otimização da função acima reportada e a linguagem de programação utilizada foi o Fortran.

No procedimento de ajuste de k_1 os valores de C_s foram calculados pela Equação (23), enquanto que os de C_l foram estimados por uma expressão alternativa, dada pela Equação (46):

$$C_1 = C_{le} - (C_{le} - C_{li}) \cdot \exp[k_1 \cdot (t - t_i)] \quad (46)$$

obtida por solução da seguinte ED:

$$\frac{dC_1}{dt} = k_1 \cdot (C_1 - C_{le}) \quad (47)$$

Os valores de C_s envolvidos no ajuste dos parâmetros k_2 , k_3 e k_4 foram calculados pela Equação (30), enquanto que os de C_l foram estimados por uma expressão alternativa a Equação (31), denominada Equação (48):

$$C_1 = C_{le} - (C_{le} - C_{li}) \exp\{k_2 [-k_3 t \ln(t) + k_3 t_i \ln(t_i) + k_3(t - t_i) - k_4(t - t_i)]\} \quad (48)$$

obtida por solução da seguinte ED:

$$\frac{dC_1}{dt} = k_2 \cdot (k_3 \cdot \ln t + k_4) \cdot (C_1 - C_{le}) \quad (49)$$

No ajuste do parâmetro k_5 , os valores de C_s calculados foram obtidos pela Equação (34), enquanto que a Equação (35) foi substituída pela Equação (50):

$$C_1 = \frac{C_{li} - (-k_5 / \alpha) \cdot C_{le} \cdot (C_{li} - C_{le}) \cdot (t - t_i)}{1 - (-k_5 / \alpha) \cdot (C_{li} - C_{le}) \cdot (t - t_i)} \quad (50)$$

que representa a solução da equação diferencial abaixo:

$$\frac{dC_1}{dt} = -\frac{k_5}{\alpha} \cdot (C_1 - C_{le})^2 \quad (51)$$

As Equações (47), (49) e (51) foram respectivamente obtidas por substituição de C_s dado pela Equação (52) nas Equações (22), (29) e (33).

$$C_s = \frac{C_l}{\alpha} \quad (52)$$

A variável α foi determinada de modo a reproduzir dados de variação de concentração de mercúrio na fase líquida em cada diferente condição experimental investigada, envolvendo a Equação (24) para cálculo de C_l . Diferentes valores de α foram obtidos em função das concentrações iniciais nas fases líquidas e sólidas através o método de Levenberg-Marquadt. Os parâmetros da Equação (53) foram ajustados com o método Simplex de otimização a fim de reproduzir os dados de α obtidos para as diferentes macrófitas em função das concentrações iniciais de mercúrio nas fases sólida e líquida.

$$\alpha = [a_1 \cdot \ln(C_{li})]^{a_2} + a_3 \cdot \ln(C_{si} + a_4) \quad (53)$$

Para estimar os valores de β , como mencionado anteriormente, o método Simplex foi empregado nos cálculos de otimização da função dada pela equação (54), reportada por PODLUBNY (1999), e a linguagem de programação utilizada foi o Fortran.

$$f = \sum_{i=0}^N (C_s^{\text{exp},i} - C_s^{\text{calc},i})^2 \quad (54)$$

Os valores de k_1 e C_{se} utilizados na estimação de β são os mesmos calculados anteriormente para o Modelo 01.

3.5 MODELAGEM DO EQUILÍBRIO

Todos os modelos cinéticos propostos são dependentes da concentração de mercúrio na fase sólida em uma condição de equilíbrio (C_{se}). A fim de evitar a utilização de dados experimentais na simulação das curvas cinéticas, desenvolveu-se uma expressão empírica que pudesse estabelecer uma correlação entre a propriedade em questão e as condições de operação. A

Equação (55) deriva de modelos de isotermas de adsorção que reportam uma dependência logarítmica entre a concentração na fase sólida e líquida do adsorvente, tais como as isotermas de Henderson, Henderson-Thompson, Chen-Clayton, Henderson (ZANOELO, 2005) e Temkin (THOMAS e THOMAS, 1997). Os parâmetros da Equação (45) foram determinados pelo método Simplex de otimização, utilizando como função objetivo o somatório das diferenças relativas ao quadrado entre os valores calculados e experimentais de concentração de Hg na fase sólida no equilíbrio.

$$C_{se} = [b_1 \cdot \ln(C_{li})]^{b_2} + b_3 \cdot \ln(C_{si} + b_4) \quad (55)$$

As concentrações de mercúrio em equilíbrio nas fases sólida e fluida foram obtidas a temperatura ambiente e em pH próximo a 7,0. Entretanto, os efeitos do tipo de biossorvente (macrófita) e da concentração inicial de mercúrio na fase líquida e sólida sobre as relações de equilíbrio foram investigados. A fração da superfície sólida coberta por mercúrio em função da concentração na fase líquida foi representada por quatro diferentes isotermas conforme pode ser observado na Tabela 2. (BARROW, 1988; THOMAS e THOMAS, 1997; ALLEONI et al., 1998; KLUG et al., 1998; ZANOELO, 2005; RODRIGUES et al., 2009), as quais são definidas nas Equações (56) a (59), respectivamente:

Tabela 09. Tipos de isotermas utilizadas para análise do equilíbrio do processo.

Langmuir	$\frac{C_{se}}{C_{semax}} = \frac{c_1 \cdot C_{le}}{1 + c_1 \cdot C_{le}}$	(56)
Langmuir-Freundlich	$\frac{C_{se}}{C_{semax}} = \frac{c_2 \cdot (C_{le})^{c_3}}{1 + c_2 \cdot (C_{le})^{c_3}}$	(57)
Henderson	$\frac{C_{se}}{C_{semax}} = [c_4 \cdot \ln(C_{le})]^{(1/c_5)}$	(58)
Redlich-Peterson	$\frac{C_{se}}{C_{semax}} = \frac{c_6 C_{le}}{1 + c_6 (C_{le})^{c_7}}$	(59)

As máximas concentrações de Hg na fase sólida no equilíbrio (C_{semax}), para cada macrófita, foram observadas quando os ensaios cinéticos foram realizados nas máximas concentrações iniciais de mercúrio na fase líquida. Entretanto, após a segunda adição de mercúrio, observou-se uma variação de C_{semax} , com valor máximo novamente evidenciado no máximo valor de C_{li} .

A área superficial de 1 g de biossorvente pode ser estimada a partir da máxima concentração de Hg no equilíbrio, na fase sólida e após a segunda adição de mercúrio. A Equação (60) resume o procedimento de cálculo, o qual é reportado em detalhe por BARROW (1988).

$$A = \left[\left(\frac{C_{semax}^{k=2}}{10^6 \rho_{Hg}} \right) \cdot \left(\frac{6,03 \times 10^{23}}{24,8} \right) \right] \cdot \left[\left(\frac{PM_{Hg}}{10^3 \rho_{Hg}} \right) \cdot \frac{1}{6,03 \times 10^{23}} \right]^{2/3} \quad (60)$$

onde C_{semax} para $k=2$ é a máxima concentração de equilíbrio de $HgCl_2$ na fase sólida em ppm após a segunda injeção de mercúrio, PM_{Hg} é a massa molecular de $HgCl_2$ ($271,52 \text{ g mol}^{-1}$) e ρ_{Hg} é a densidade de $HgCl_2$ em g l^{-1} (5440 g l^{-1}) (PERRY e CHILTON, 1980).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 03 a 08, 09 a 14 e 15 a 20 apresentam os perfis de concentração de Hg em função do tempo de adsorção para as macrófitas *E. crassipes*, *E. azurea* e *S. ariculata*, respectivamente. Os dados experimentais são comparados com resultados calculados a partir do modelo de pseudo-primeira ordem com área constante (Modelo 01), modelo de pseudo-primeira ordem com área variável (Modelo 02) e modelo de pseudo-segunda ordem (Modelo 03). O parâmetro k_1 do Modelo 01, k_2 , k_3 e k_4 do Modelo 02, e k_5 do Modelo 03 são reportados na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem com área constante (Modelo 01), de pseudo-primeira ordem com área variável (Modelo 02) e de pseudo-segunda ordem (Modelo 03).

Modelo	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
1	0,07067	-	-	-	-
2	-	0,08636	0,1031	0,6277	-
3	-	-	-	-	0,002917

Além das constantes reportadas na Tabela 10, todos os modelos propostos dependiam da correta estimativa de C_{se} por aplicação da Equação (55), cujos parâmetros são reportados na Tabela 11.

Tabela 11. Coeficientes da correlação empírica (Equação 55) para cálculo de C_{se} nas diferentes condições investigadas.

Macrófitas	b_1	b_2	b_3	b_4
<i>E. crassipes</i>	0,673	3,381	74,370	0,490
<i>E. azurea</i>	0,505	4,457	42,100	0,0411
<i>S. ariculata</i>	1,205	2,892	81,433	0,505

O cálculo da concentração de mercúrio na fase líquida em função da concentração na fase sólida no equilíbrio com as Equações (24), (31) e (35),

envolveram valores de α determinados através da Equação (53), com parâmetros definidos na Tabela 12.

Tabela 12. Coeficientes da correlação empírica (Equação 53) para cálculo da razão α nas diferentes condições investigadas.

Macrófitas	a_1	a_2	a_3	a_4
E. crassipes	0,224	3,477	-0,496	0,0116
E. azurea	0,277	2,820	-0,889	2,327
S. ariculata	0,175	3,768	-0,106	0,164

As Figuras 03 a 20 evidenciam a forte dependência dos modelos investigados com a correta estimativa da concentração de Hg na fase sólida no equilíbrio. As maiores diferenças entre os valores calculados e experimentais de concentração, observadas nas Figuras 09 e 11, são claramente atribuídas a uma falha de estimativa desta variável por meio da equação empírica proposta. Entretanto, de modo geral, a correta representação dos perfis cinéticos de concentração pelos modelos sugeridos, assim como os desvios desprezíveis entre valores experimentais e calculados de C_{se} , representados na Figura 21, indicam a validade da Equação (55) para cálculo dos dados de equilíbrio na fase sólida nas diferentes condições adotadas nos experimentos.

Os perfis de concentração na fase sólida e líquida podem ser observados nas Figuras 03 a 20, as quais indicam sutis diferenças entre os valores obtidos com os diferentes modelos. Com o objetivo de avaliar qual modelo melhor descreve os dados experimentais, foram calculados os coeficientes de determinação que, quanto mais próximos da unidade, indicam a qualidade do ajuste. Dessa forma, o Modelo 01, o qual envolve apenas dois parâmetros ajustáveis (k_1 e α) (em confronto com quatro do Modelo 02 e dois do Modelo 03) representa as concentrações de Hg na fase sólida com menores desvios em relação aos dados experimentais, já que o coeficiente de determinação obtido para este modelo foi de 0,973, enquanto que para os Modelos 02 e 03 foi de 0,972 e 0,964, respectivamente. Já, avaliando a concentração de Hg na fase líquida, os menores desvios em relação aos dados experimentais foram obtidos para o Modelo 02, cujo coeficiente de

determinação obtido foi de 0,974, enquanto que para os Modelos 01 e 03, foi de 0,933 para ambos. O crescimento da área superficial em função do tempo, adotado de forma empírica, deveria de fato resultar em uma maior taxa de adsorção de Hg quando consideradas as mesmas condições experimentais e um mesmo tempo de ensaio, como é sistematicamente evidenciado nas curvas cinéticas.

O comportamento do modelo de pseudo-segunda ordem também é prontamente entendido. Visto que a variação da concentração na fase sólida, assim como na fase líquida, é proporcional ao quadrado dos gradientes de concentração, naturalmente as inclinações das curvas cinéticas são mais abruptas nos períodos iniciais de adsorção.

Em concordância com o que havia sido explicado na etapa de desenvolvimento do Modelo 01, também na literatura (CRINI e BADOT, 2008) é evidenciado que o modelo de pseudo-primeira ordem, o qual é representado por uma expressão algébrica idêntica a Equação (23), considera que a adsorção é atribuída a um gradiente de concentração entre a superfície do adsorbato e a solução (CRINI e BADOT, 2008). Além disso, assume-se que geralmente este modelo representa adequadamente os resultados de adsorção somente nas etapas iniciais, quando teoricamente a convecção externa controla o processo (PICCIN et al., 2009). Esta última hipótese é que exatamente torna o modelo de pseudo-primeira ordem de área constante (ou de pseudo-primeira ordem) o mais apto a representar os resultados experimentais obtidos, visto que é justamente no período de velocidade de adsorção constante que os demais modelos falham em reproduzir o comportamento experimental.

O modelo de pseudo-segunda ordem teoricamente leva em consideração a transferência de massa externa e interna (SKODRAS et al., 2008), além de admitir a quimiosorção como etapa dominante (CRINI e BADOT, 2008), o que geralmente faz com que seja preferido em detrimento ao Modelo 01 por muitos autores (PICCIN et al., 2009). Apesar disto, baseado no fato de ter sido obtido um único valor para o coeficiente efetivo de transporte de massa para os diferentes tipos de macrófitas, é provável que a convecção externa seja a etapa dominante no processo de adsorção de mercúrio pelas macrófitas estudadas.

O modelo de Elovich (WU et al., 2009), geralmente considerado em estudos cinéticos de adsorção, assume que a taxa de adsorção decresce devido a saturação dos sítios ativos da superfície. Visto que este fenômeno é representado no modelo de pseudo-primeira ordem de área variável, pode-se admitir que os mesmos são análogos. Entretanto, a diferença residual entre os valores de concentração calculados pelo Modelo 01 e 02 indica que a diminuição da área superficial não tem efeito sobre a cinética de adsorção.

Ainda nas Figuras 03 a 20 as alimentações consecutivas de mercúrio no tempo no leito de adsorção, no tempo zero e 120 h, são tratadas de forma descontínua pelos modelos propostos. Os incrementos das concentrações na fase sólida após a segunda alimentação são atribuídos ao aumento da concentração de equilíbrio. Neste sentido, uma explicação para tal comportamento será apresentada quando da discussão dos resultados de equilíbrio. De forma análoga, serão tratados os aumentos das concentrações de equilíbrio devidos ao aumento da concentração inicial de Hg na fase líquida, responsáveis por maiores quantidades de Hg na fase sólida.

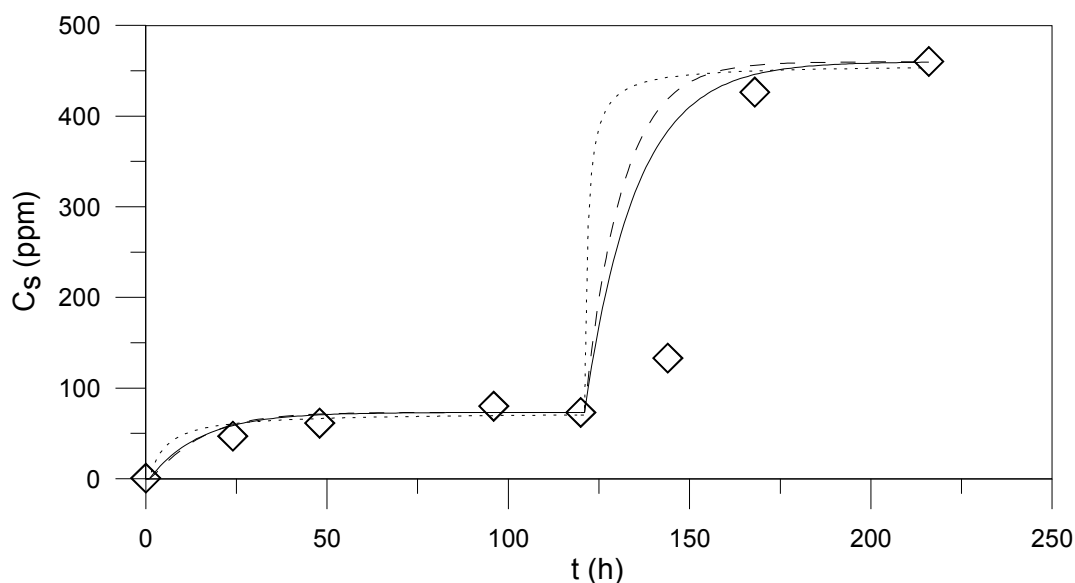


Figura 03. Cinética de sorção de Hg por *E. crassipes* a $C_{i1}=500$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.

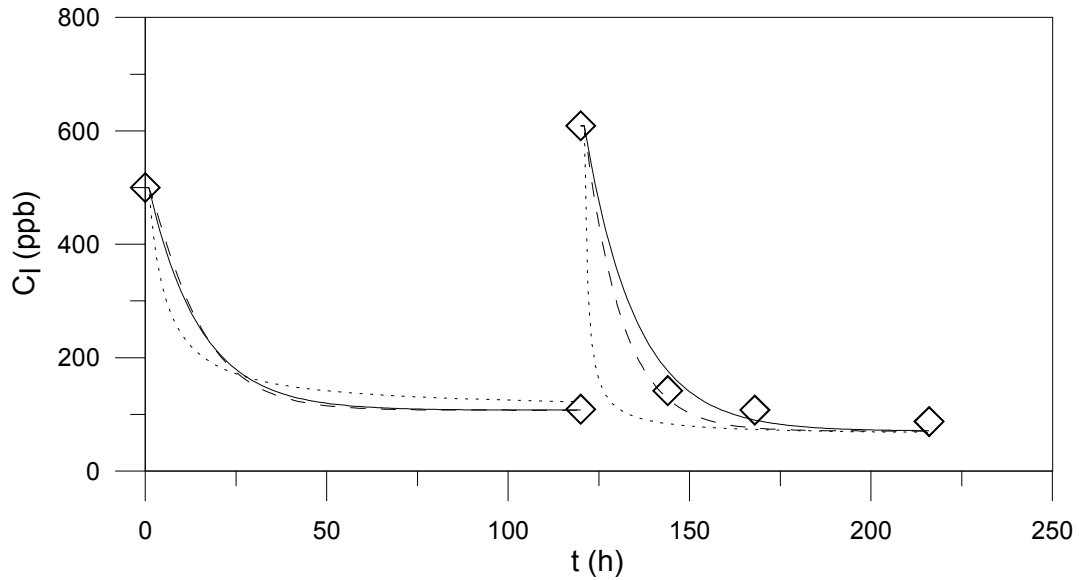


Figura 04. Variação da concentração de Hg na fase líquida no experimento de sorção com *E. crassipes* a $C_{li} \approx 500$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.

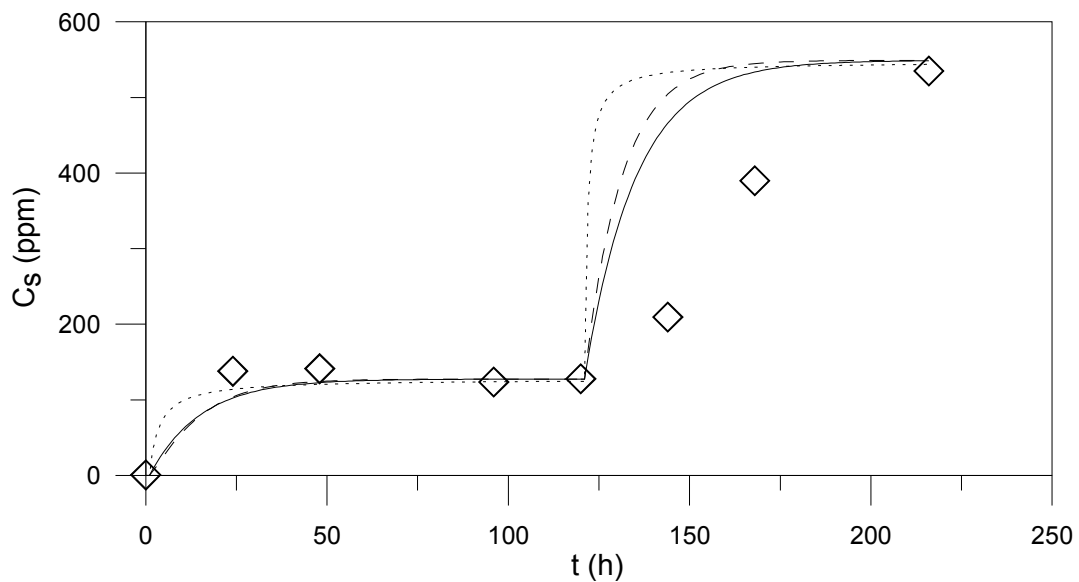


Figura 05. Cinética de sorção de Hg por *E. crassipes* a $C_{li}=1000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.

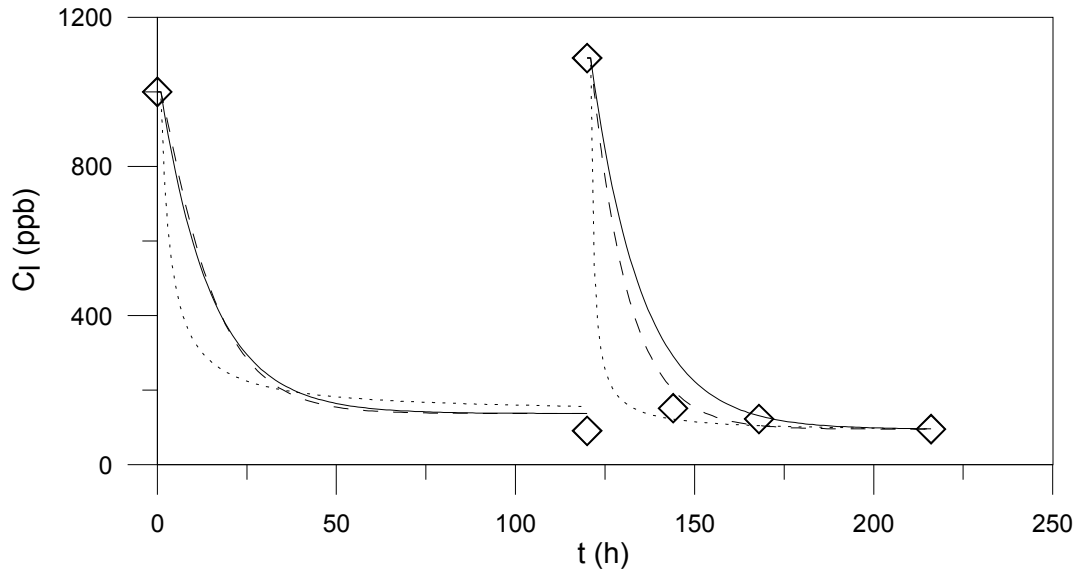


Figura 06. Variação da concentração de Hg na fase líquida no experimento de sorção com *E. crassipes* a $C_{li} \approx 1000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.

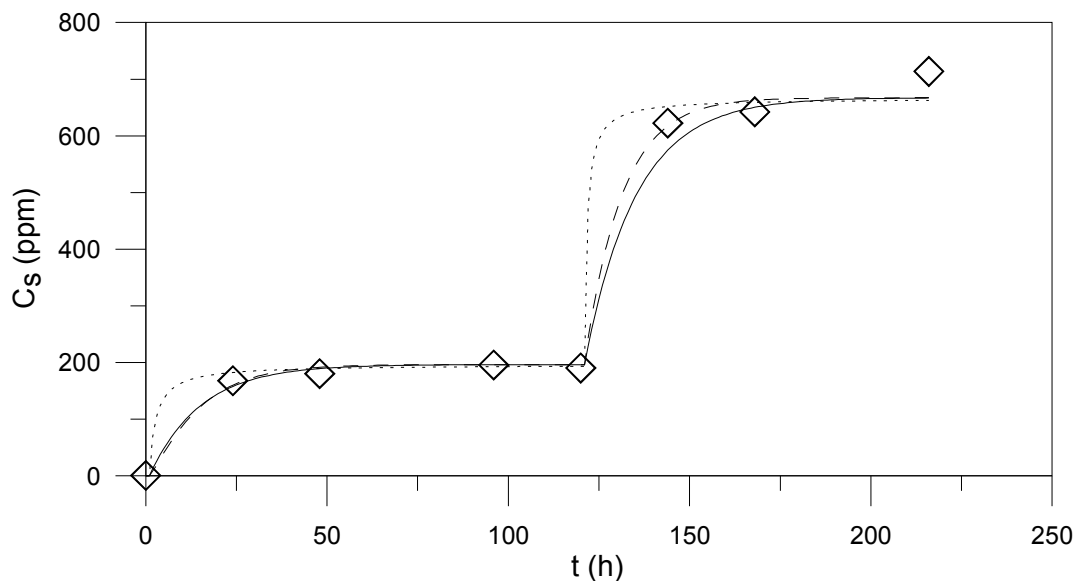


Figura 07. Cinética de sorção de Hg por *E. crassipes* a $C_{li} = 2000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.

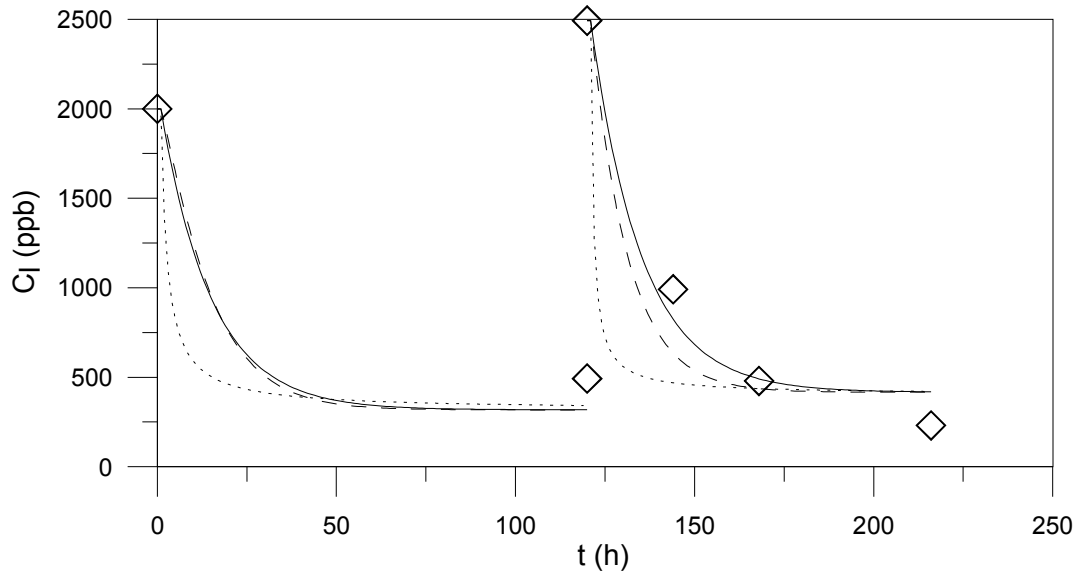


Figura 08. Variação da concentração de Hg na fase líquida no experimento de sorção com *E. crassipes* a $C_{ii} \approx 2000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.

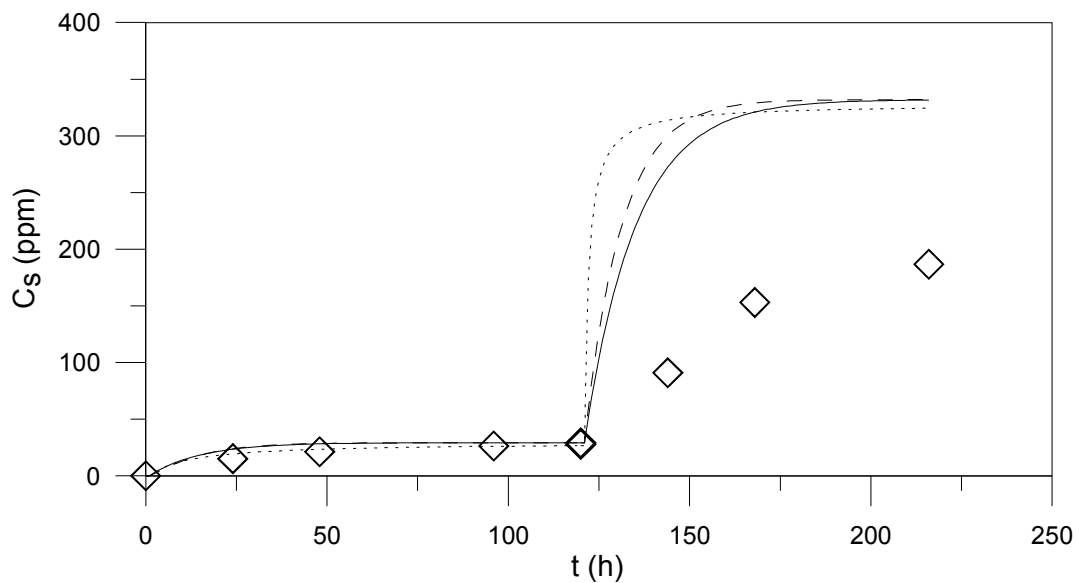


Figura 09. Cinética de sorção de Hg por *E. azurea* a $C_{ii} = 500$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.

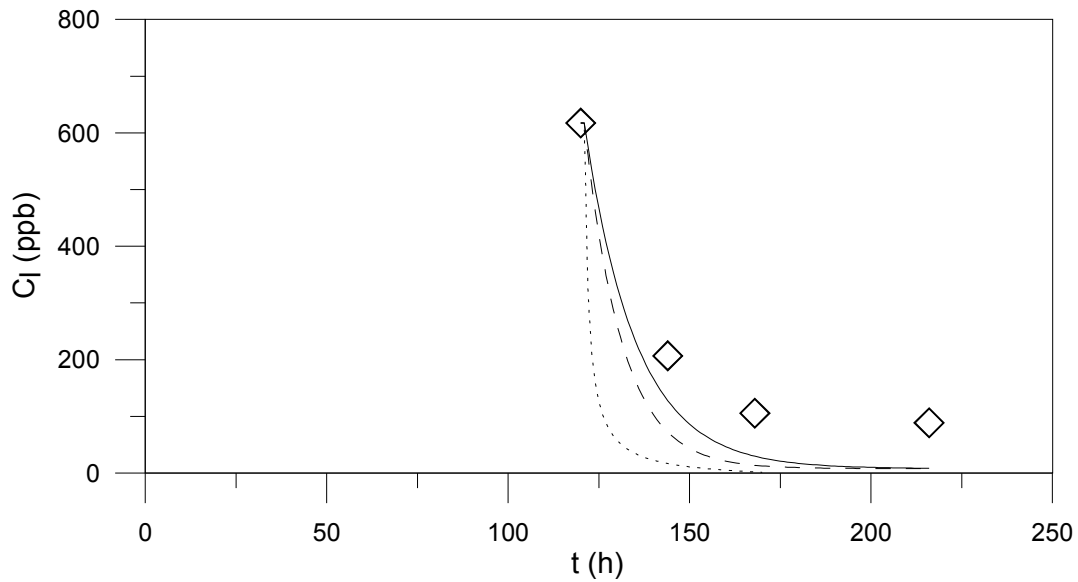


Figura 10. Variação da concentração de Hg na fase líquida no experimento de sorção com *E. azurea* a $C_{ii} \approx 500$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.

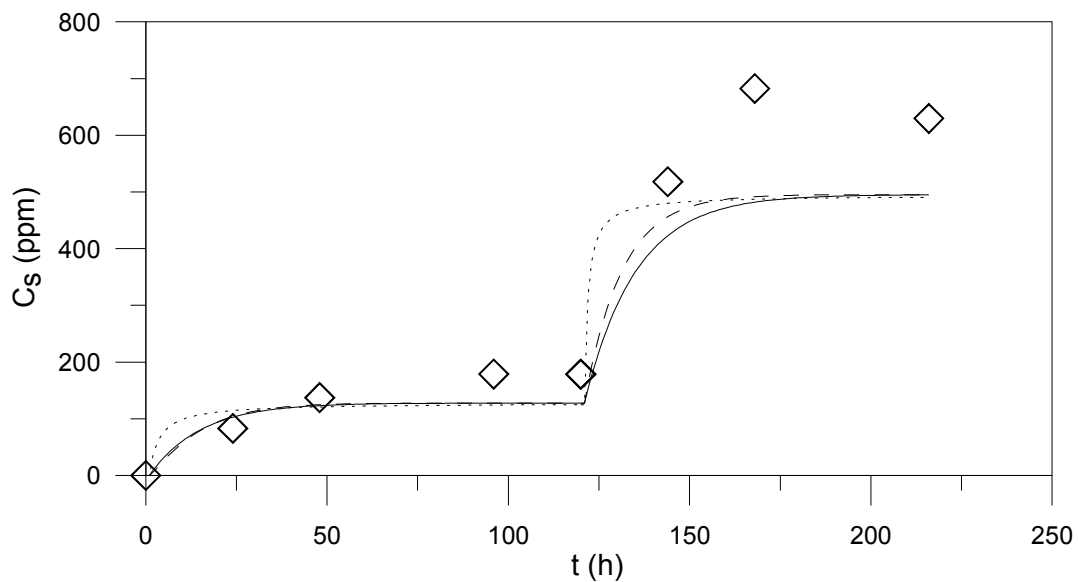


Figura 11. Cinética de sorção de Hg por *E. azurea* a $C_{ii} = 1000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.

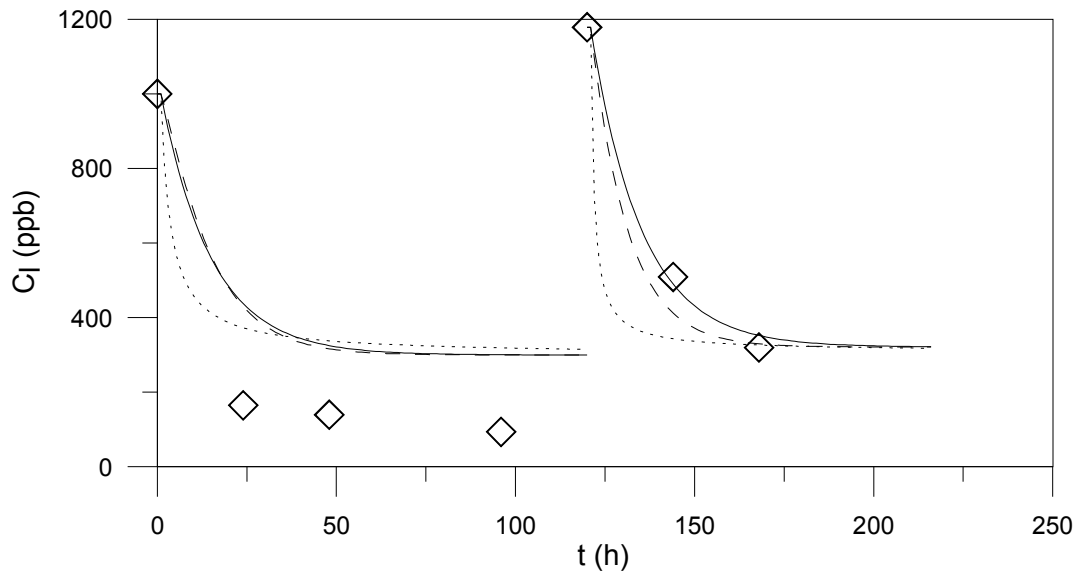


Figura 12. Variação da concentração de Hg na fase líquida no experimento de sorção com *E. azurea* a $C_{ii} \approx 1000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.

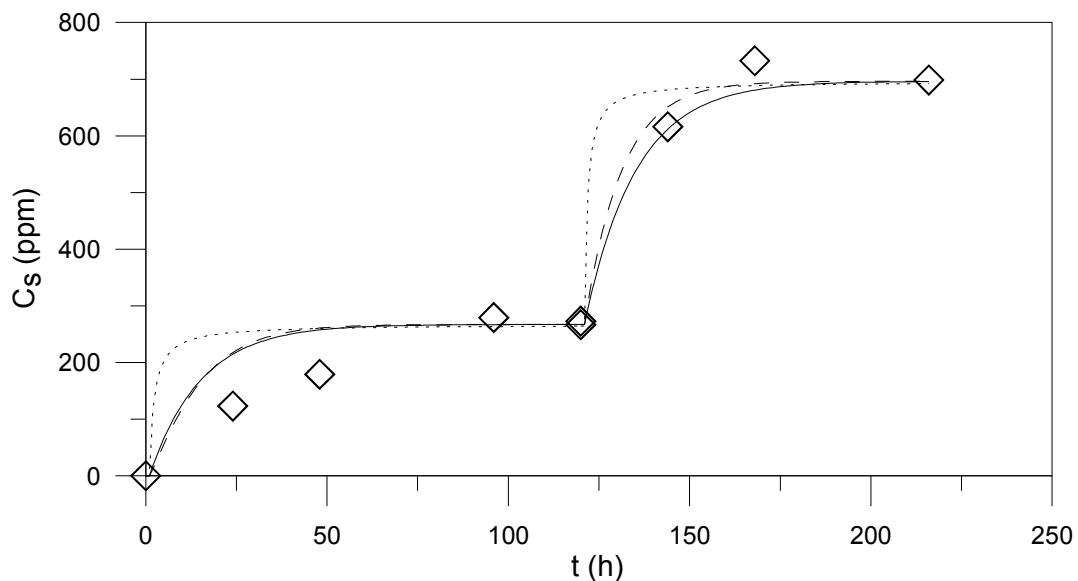


Figura 13. Cinética de sorção de Hg por *E. azurea* a $C_{ii} = 2000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.

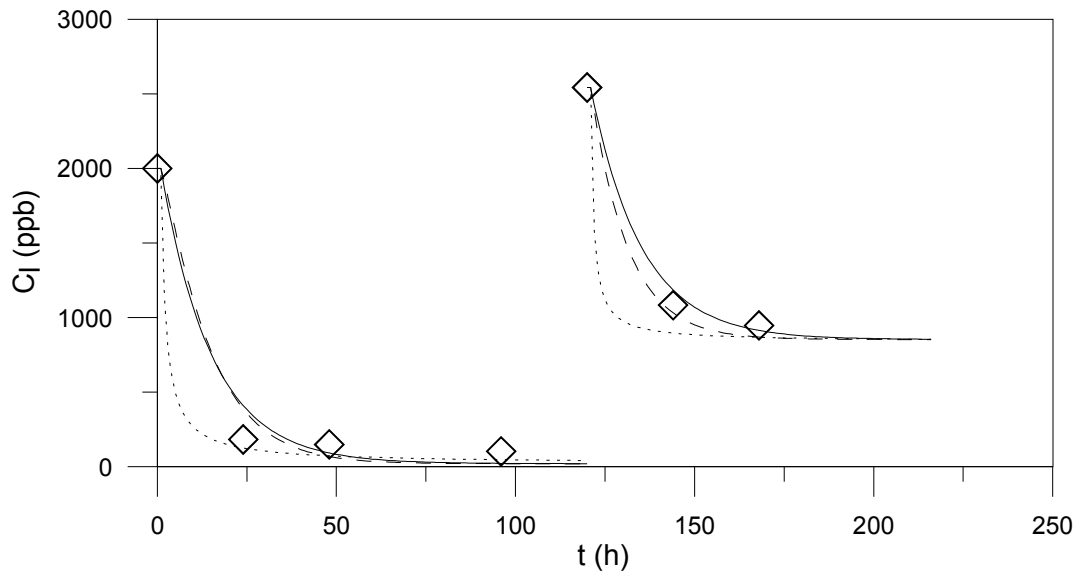


Figura 14. Variação da concentração de Hg na fase líquida no experimento de sorção com *E. azurea* a $C_{ii} \approx 2000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.

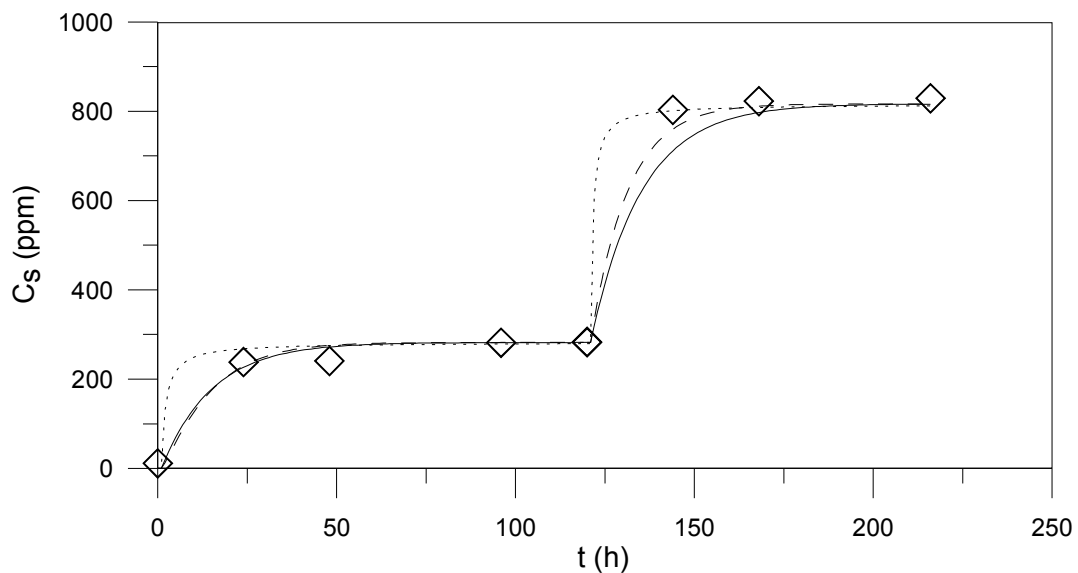


Figura 15. Cinética de sorção de Hg por *S. ariculata* a $C_{ii} = 500$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.

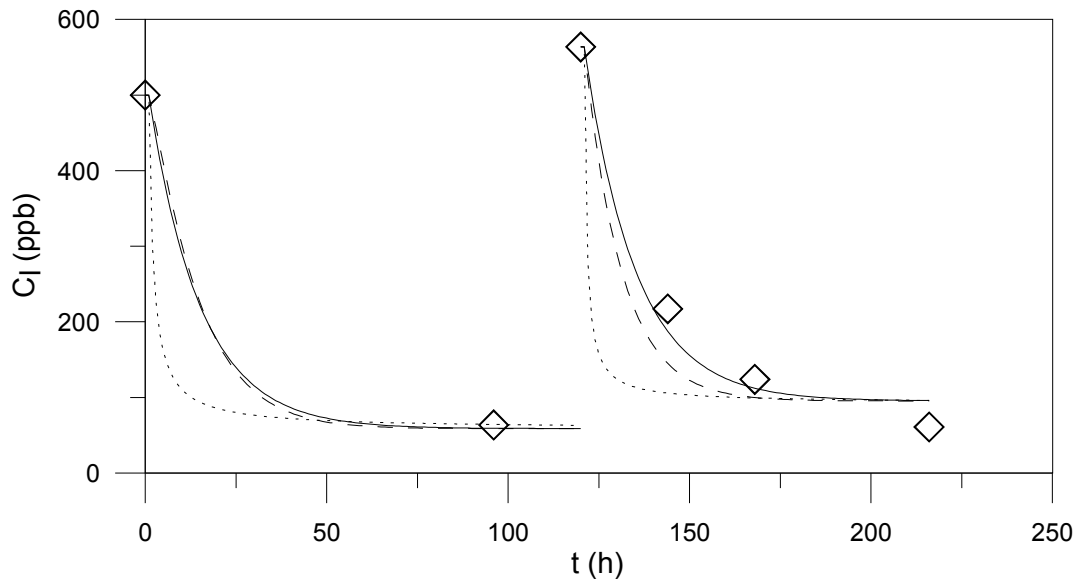


Figura 16. Variação da concentração de Hg na fase líquida no experimento de sorção com *S. ariculata* a $C_{i1} \approx 500$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.

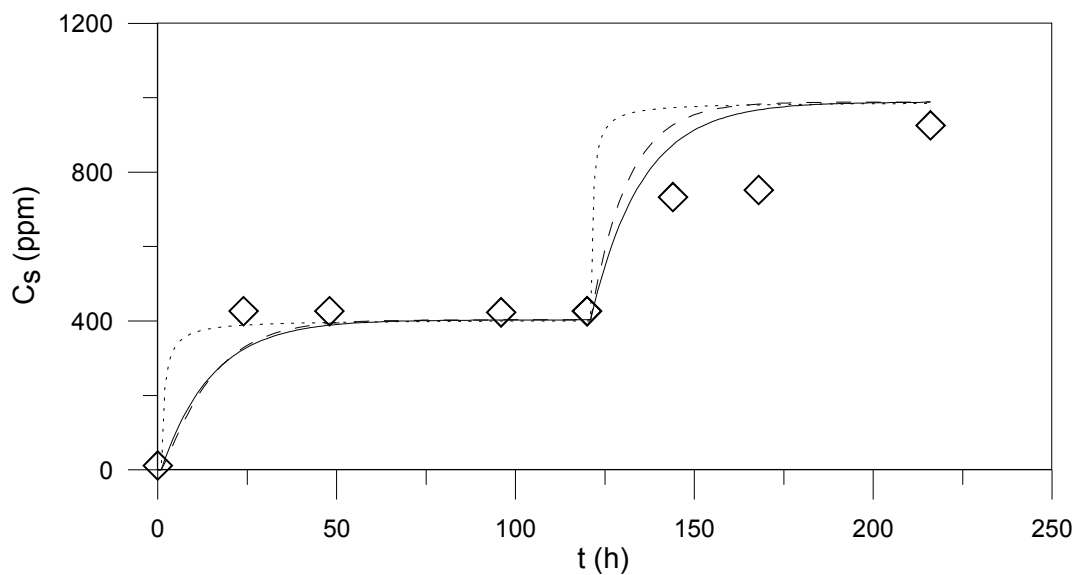


Figura 17. Cinética de sorção de Hg por *S. ariculata* a $C_{i1} = 1000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.

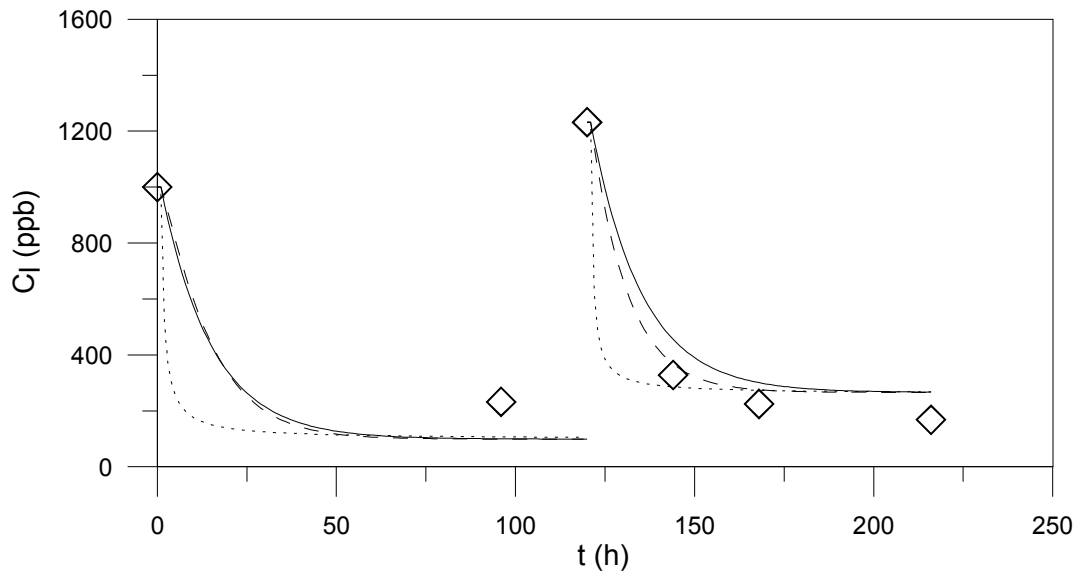


Figura 18. Variação da concentração de Hg na fase líquida no experimento de sorção com *S. ariculata* a $C_{li} \approx 1000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.

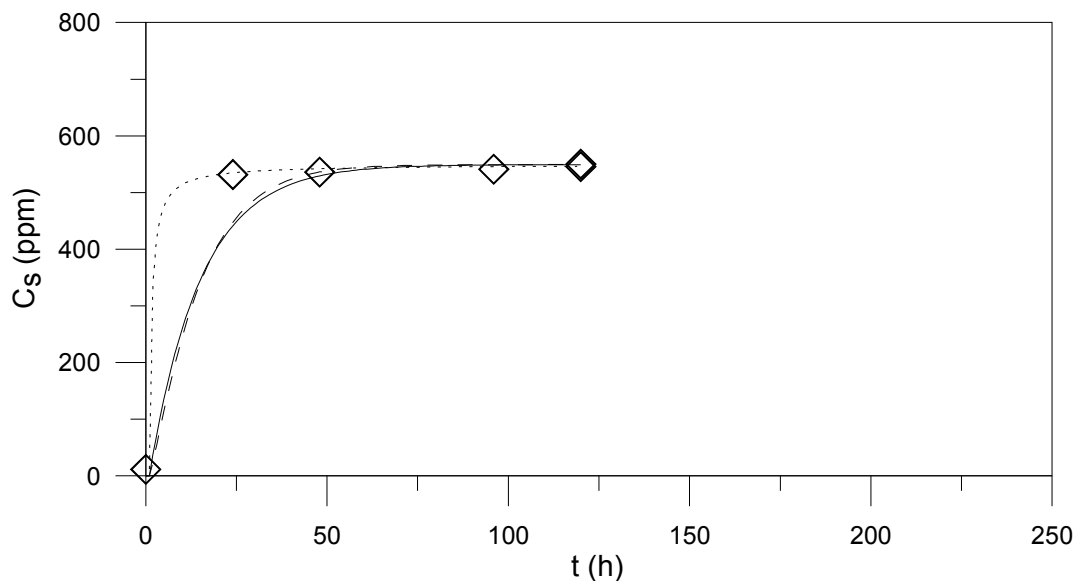


Figura 19. Cinética de sorção de Hg por *S. ariculata* a $C_{li} = 2000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.

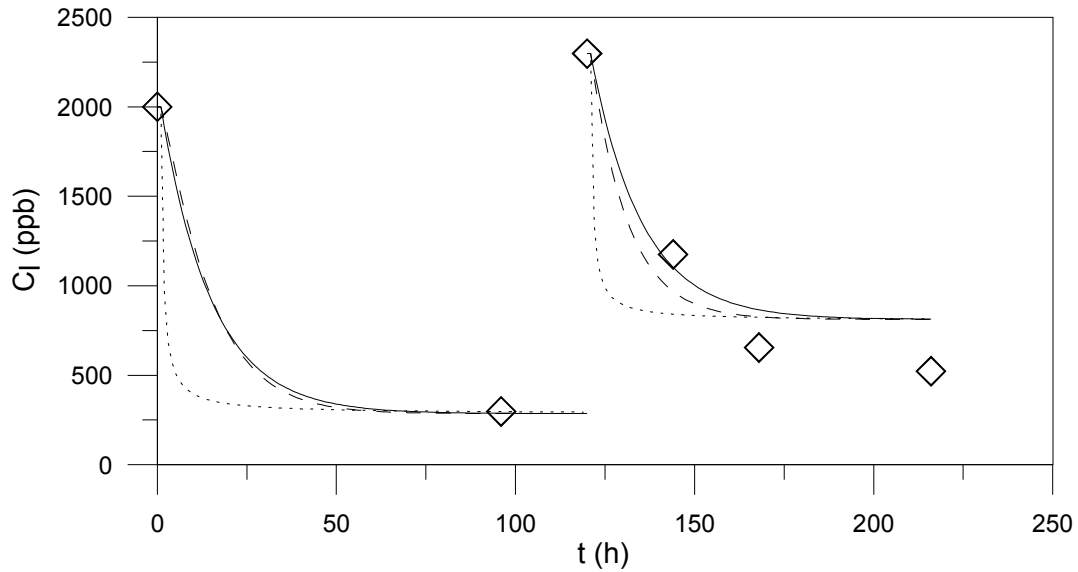


Figura 20. Variação da concentração de Hg na fase líquida no experimento de sorção com *S. ariculata* a $C_{li} \approx 2000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 01; linha tracejada: Modelo 02; linha com pontos: Modelo 03.

A Figura 21 demonstra a validade da Equação (55) para determinação das concentrações de equilíbrio de mercúrio na fase sólida nas condições investigadas.

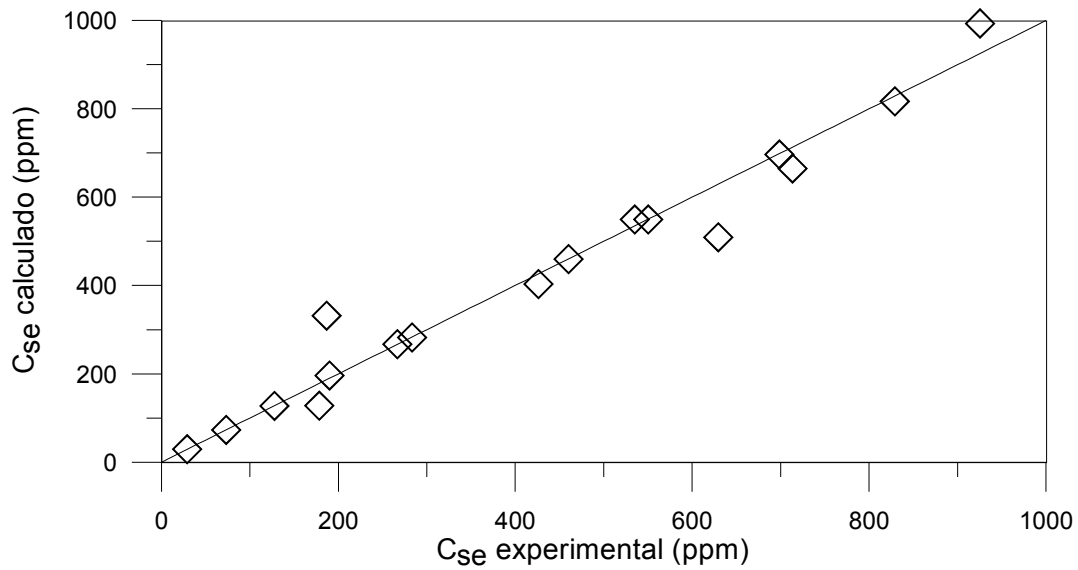


Figura 21. Comparação entre valores calculados e experimentais de concentração de Hg na fase sólida no equilíbrio para as macrófitas investigadas.

O efeito das concentrações iniciais em ambas as fases é claramente evidenciado na Figura 22. Como já reportado por outros autores (ex., VIEIRA et al., 2009; WELTY et al.; 1984, etc.) o aumento da concentração inicial da solução de adsorbato ocasiona um aumento da concentração de equilíbrio. A Figura 22 também demonstra o crescimento de C_{se} quando as macrófitas já submetidas ao contato com mercúrio, isto é com concentrações iniciais de Hg diferentes de zero, foram novamente imersas em soluções de adsorbato maiores do que as de equilíbrio. Este fato é atribuído ao incremento do gradiente de concentração de Hg entre as fases, o que ocasiona uma maior mobilidade de adsorbato na solução, promovendo a ocupação dos sítios ativos não encontrados pelo mercúrio remanescente na fase líquida no primeiro estado de equilíbrio observado nos perfis temporais de concentração na fase sólida.

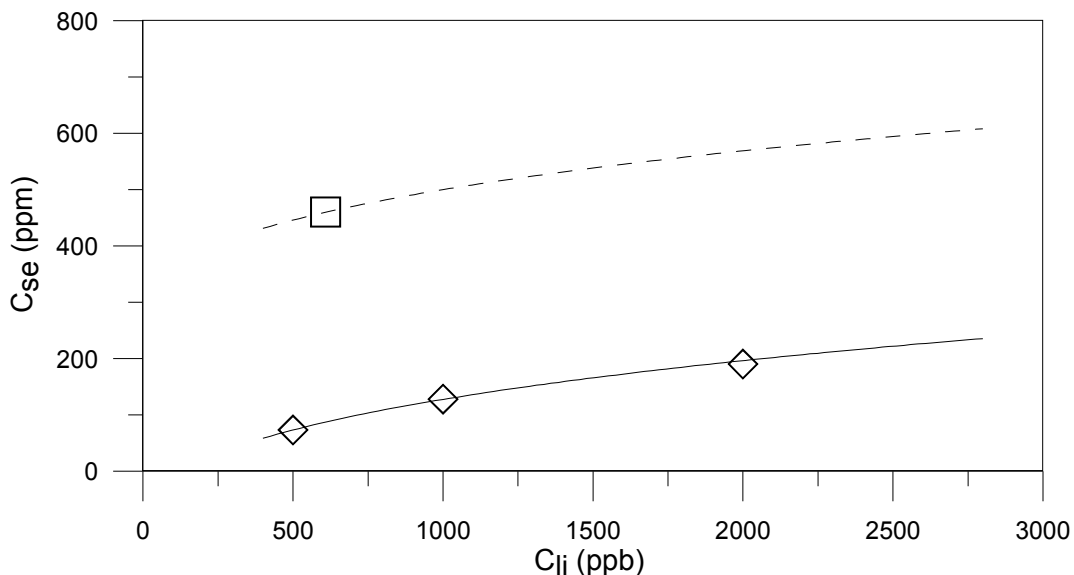


Figura 22. Efeito da concentração inicial de adsorbato na fase líquida (C_{li}) e sólida (C_{si}) sobre a concentração calculada (linhas) e experimental (símbolos) de equilíbrio para *E. crassipes*. Linha contínua e losangos: $C_{si}=0.0$ ppm (1ª injeção de Hg); linha tracejada e quadrados: $C_{si}=73$ ppm (2ª injeção de Hg).

Os resultados da Figura 22 demonstram que o aumento da concentração inicial do poluente na solução de fato aumenta a concentração de Hg no equilíbrio. Visto que uma maior quantidade de mercúrio está sendo adsorvida na fase sólida devido ao incremento deste fator, na mesma

proporção aumenta a quantidade de poluente a deixar a fase líquida. Neste sentido, o modelo assume que uma maior massa de adsorvente deveria estar presente no volume de controle, como reportado na Figura 24. Esta interpretação é provavelmente uma interpretação empírica, visto que a massa de macrófita nas soluções não pode ter aumentado em função do incremento da concentração inicial de mercúrio.

Assim como a Figura 21 valida a Equação (55) para cálculo de C_{se} , a Figura 23 dá consistência aos resultados da razão α obtidos pela Equação (53). Desvios desprezíveis são observados entre os valores calculados e ajustados de α para manter a massa de mercúrio constante no volume de controle.

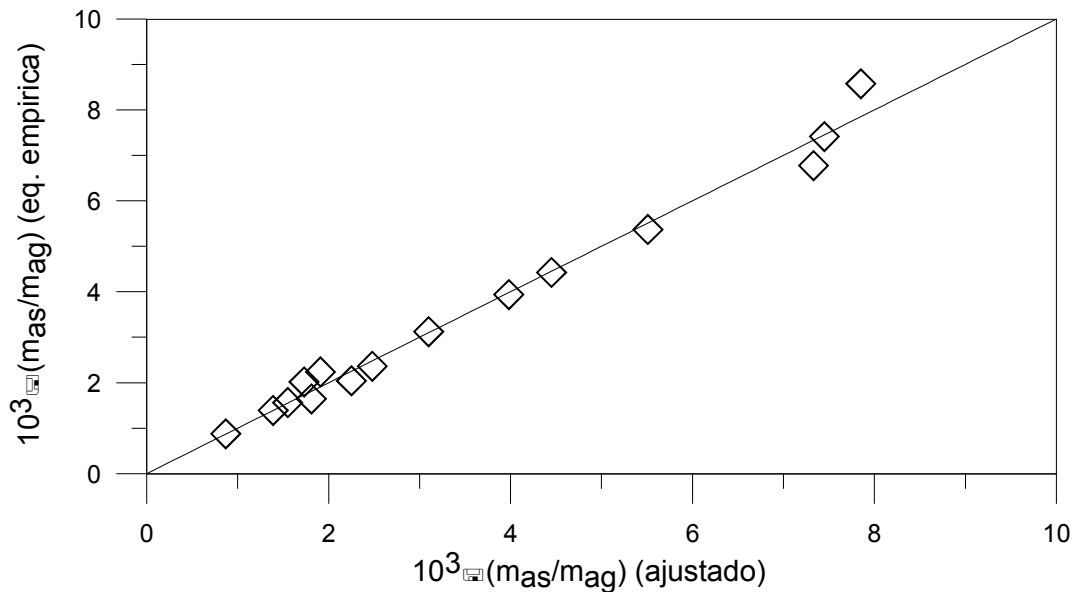


Figura 23. Relação entre os valores de α ajustados e obtidos pela equação empírica.

Na verdade, os resultados obtidos após consecutivas alimentações de mercúrio em concentrações iniciais análogas, reportados na Figura 24, indicam uma mortalidade da macrófita devido à presença de mercúrio, como também reportado por MURAMOTO e OKI (1983) e MENDES et al. (2009). Essa evidência pode ser observada pela redução da razão α devido ao incremento da concentração inicial de poluente na fase líquida, para uma razão constante entre a massa de adsorvente e água na solução.

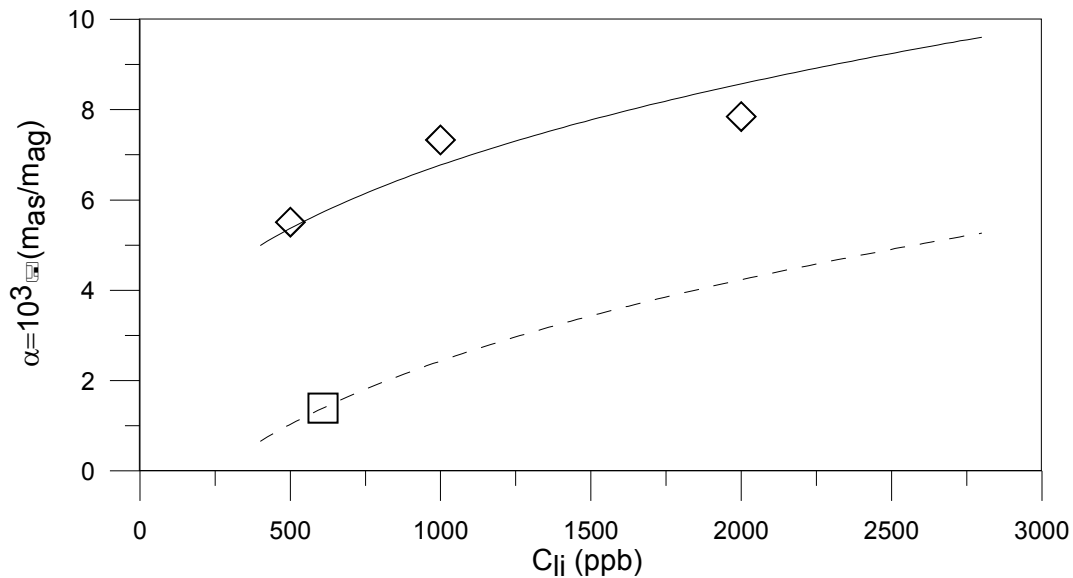


Figura 24. Efeito da concentração inicial de adsorbato na fase líquida (C_{li}) e sólida (C_{si}) sobre a razão α calculada com a Equação (31) e ajustada para reproduzir perfis de concentração de mercúrio na fase líquida para *E. crassipes*. Linha contínua e losangos: $C_{si}=0.0$ ppm (1ª injeção de Hg); linha tracejada e quadrados: $C_{si}=73$ ppm (2ª injeção de Hg).

As Figuras 25 a 33 apresentam os perfis cinéticos de concentração de Hg considerando os resultados do modelo de ordem fracionária. Os dados experimentais são comparados com resultados calculados a partir do modelo de pseudo-primeira ordem com área constante de ordem inteira (Modelo 01) e de ordem fracionária (Modelo 04). De acordo com o modelo de ordem fracionária, é necessária a determinação da ordem β da derivada para cada tipo de macrófita aquática; esses valores podem ser observados na Tabela 13.

Tabela 13. Ordem da derivada fracionária estimada, para o modelo de pseudo-primeira ordem com área constante, para os três tipos de macrófitas aquáticas.

Macrófitas	β
<i>E. crassipes</i>	0,77
<i>E. azurea</i>	1,02
<i>S. ariculata</i>	1,37

Nas Figuras 25 a 33 observa-se uma sutil diferença entre os modelos, porém o modelo de ordem inteira (Modelo 01) foi o que melhor ajustou os dados experimentais, conforme comprovado pelos coeficientes de determinação obtidos 0,973 e 0,817, para o Modelo 01 e 04, respectivamente.

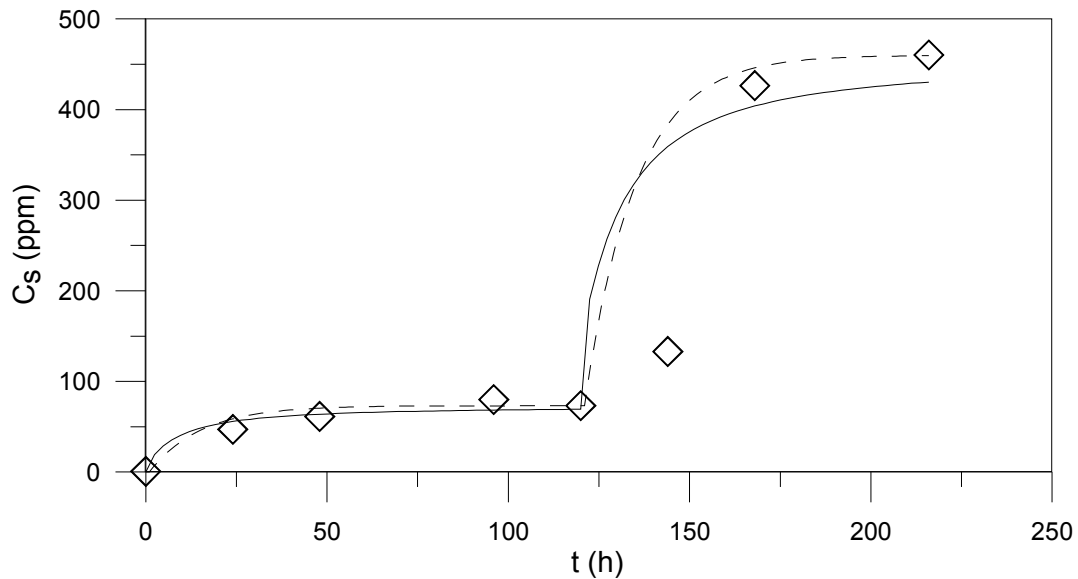


Figura 25. Cinética de sorção de Hg por *E. crassipes* a $C_{ii}=500$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 04; linha tracejada: Modelo 01.

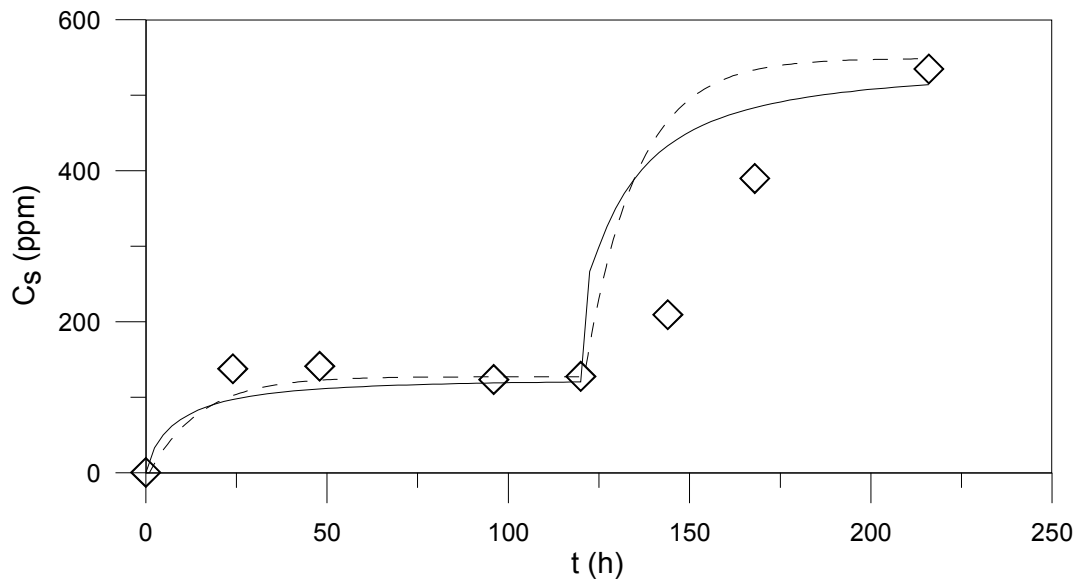


Figura 26. Cinética de sorção de Hg por *E. crassipes* a $C_{ii}=1000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: modelo fracionário; linha tracejada: Modelo 01.

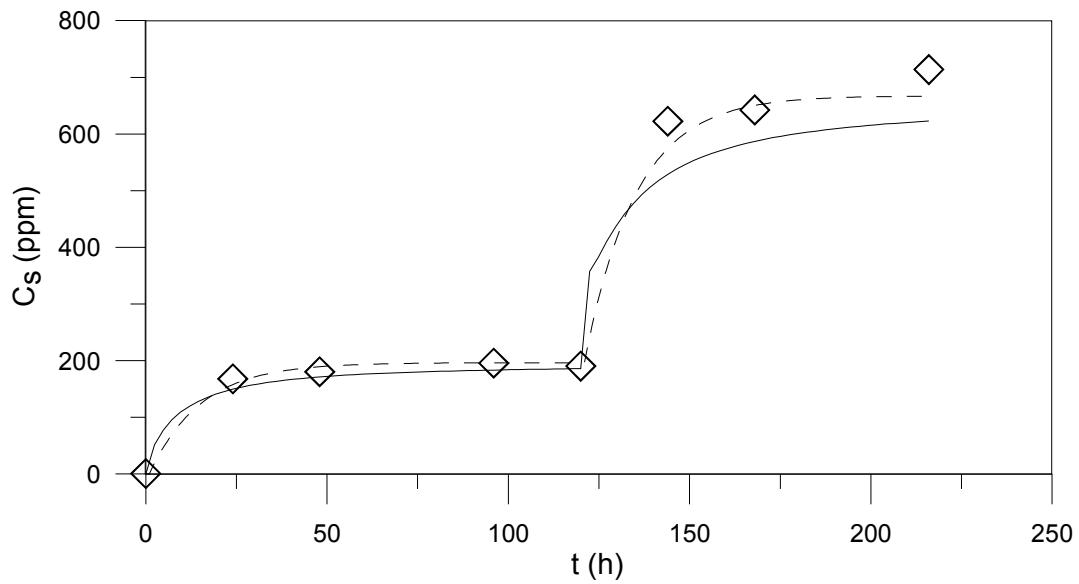


Figura 27. Cinética de sorção de Hg por *E. crassipes* a $C_{ii}=2000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: modelo fracionário; linha tracejada: Modelo 01.

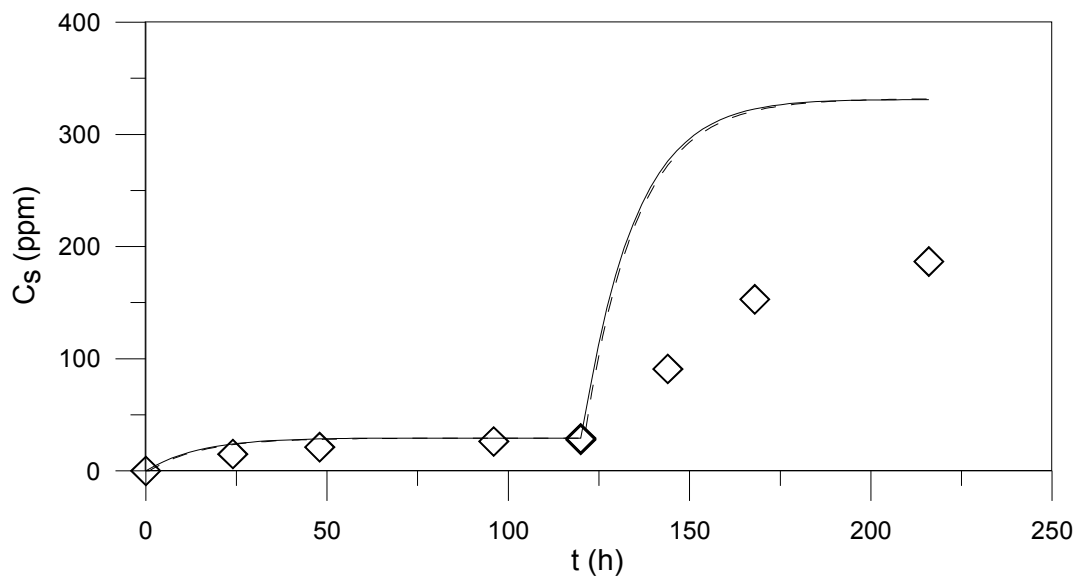


Figura 28. Cinética de sorção de Hg por *E. azurea* a $C_{ii}=500$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 04; linha tracejada: Modelo 01.

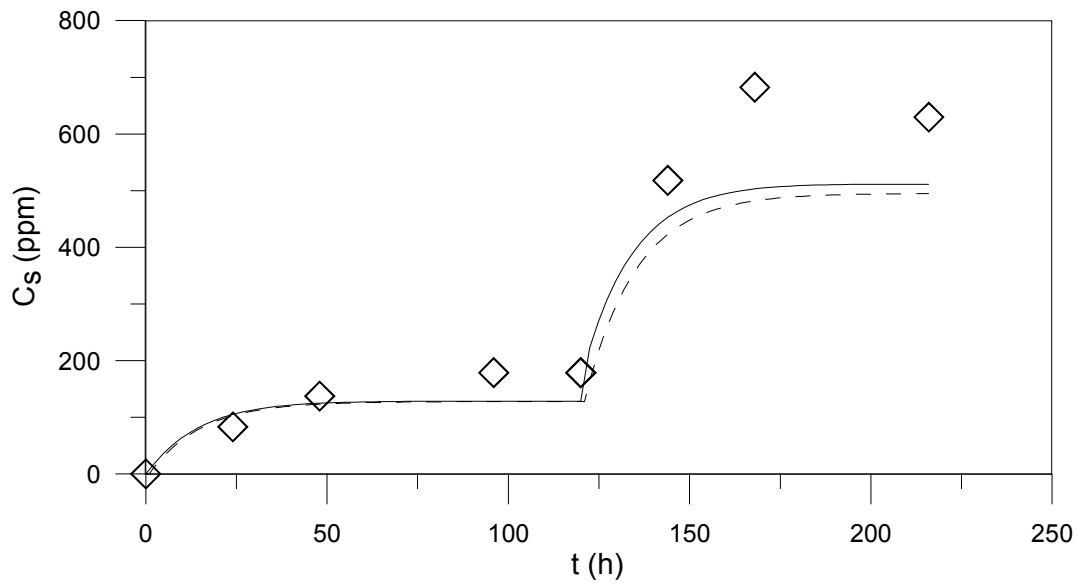


Figura 29. Cinética de sorção de Hg por *E. azurea* a $C_{ii}=1000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 04; linha tracejada: Modelo 01.

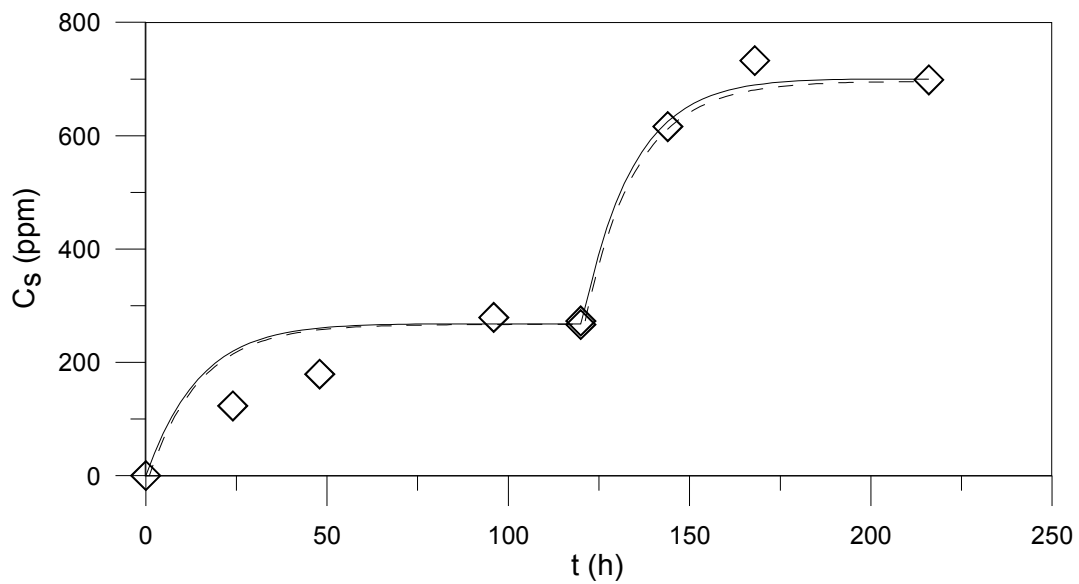


Figura 30. Cinética de sorção de Hg por *E. azurea* a $C_{ii}=2000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 04; linha tracejada: Modelo 01.

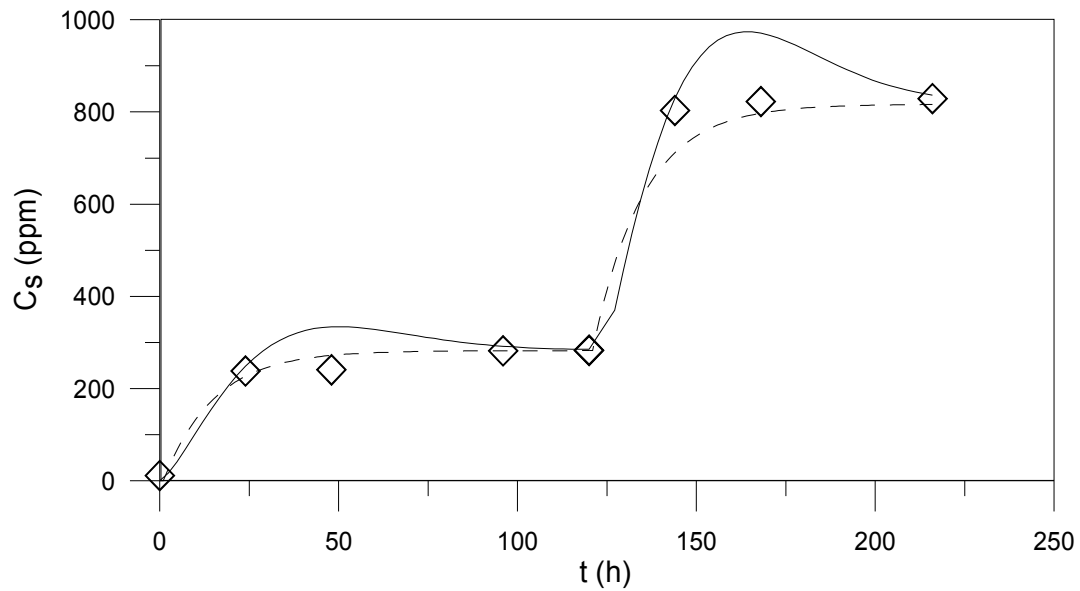


Figura 31. Cinética de sorção de Hg por *S. articulata* a $C_{i1}=500$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 04; linha tracejada: Modelo 01.

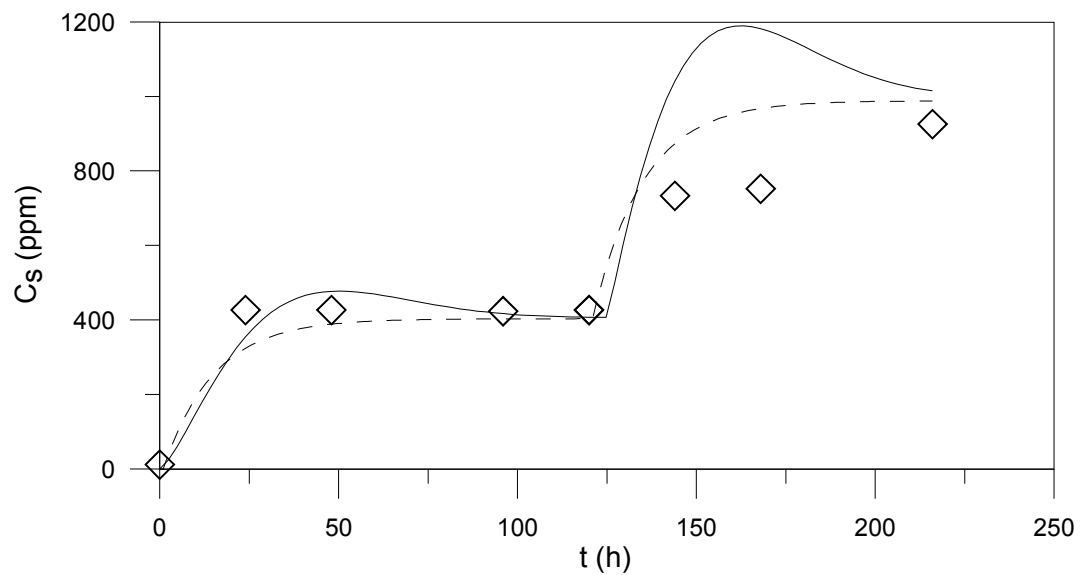


Figura 32. Cinética de sorção de Hg por *S. articulata* a $C_{i1}=1000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 04; linha tracejada: Modelo 01.

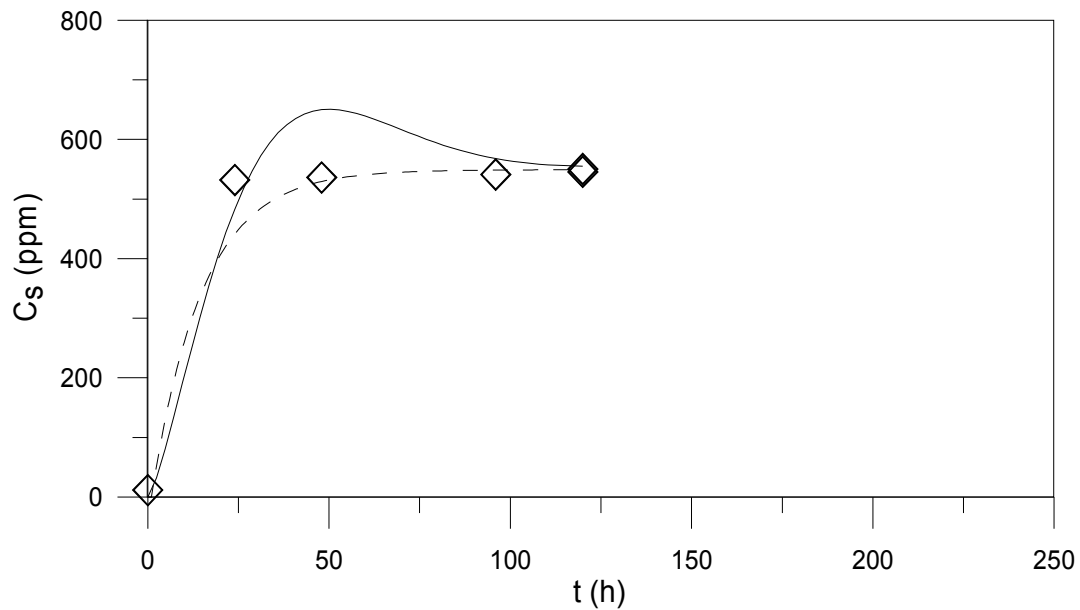


Figura 33. Cinética de sorção de Hg por *E. ariculata* a $C_{li}=2000$ ppb. Símbolos: resultados experimentais; linha contínua: Modelo 04; linha tracejada: Modelo 01.

As Figuras 34 a 36 são importantes para diagnosticar a estimação de parâmetros, uma vez que apresentam os valores de concentração de Hg (II) experimentais observados nas macrófitas, em função dos valores preditos pelo Modelo 04. Como esperado, as predições do modelo encontram-se próximas da reta com inclinação de 45° que passa pela origem, evidenciando bons ajustes para as algas em estudo. Estes gráficos fornecem ainda uma análise qualitativa do modelo, o que comprova a sua eficiência para as macrófitas *E. crassipes* e *E. azurea*, com exceção da *S. ariculata*, cujos valores apresentaram uma distorção em relação aos experimentais.

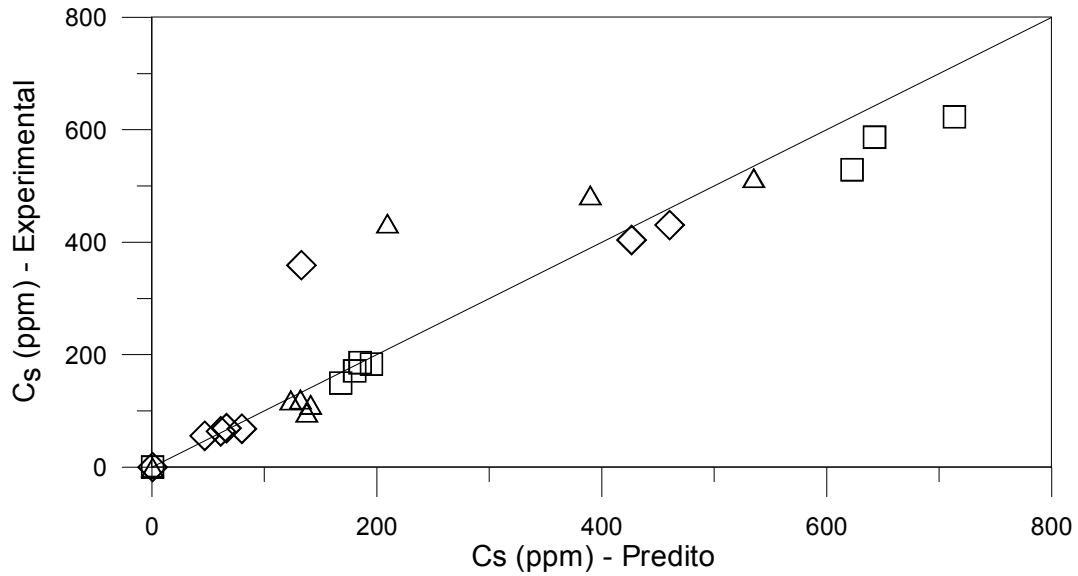


Figura 34. Relação entre os valores de concentração na macrófita *E. crassipes* experimentais e preditos pelo Modelo 04. Símbolos: Losango: $C_{ii}=500$ ppb; Triângulo: $C_{ii}=1000$ ppb e Quadrado: $C_{ii}=2000$ ppb.

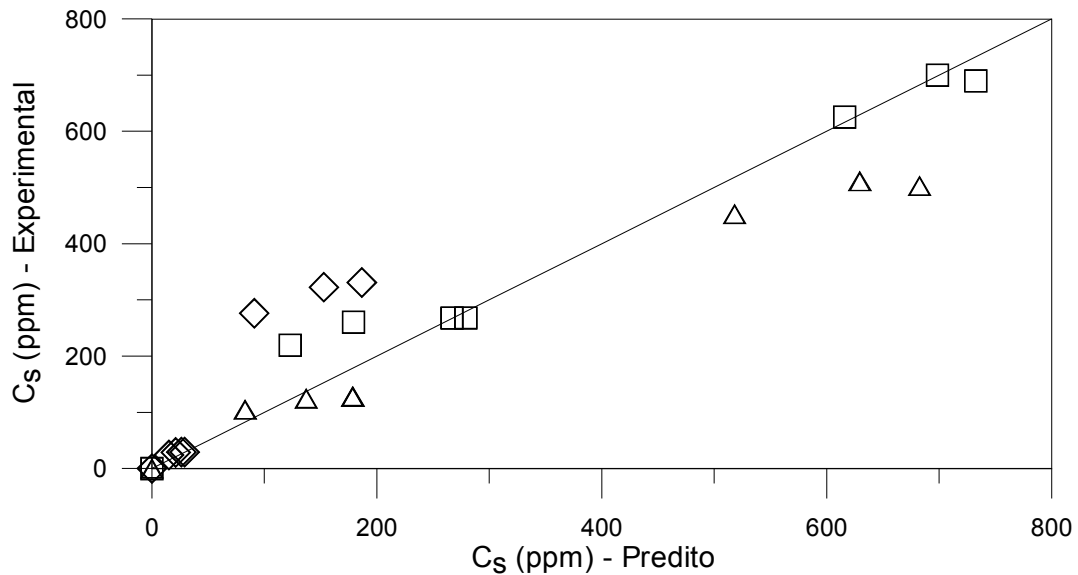


Figura 35. Relação entre os valores de concentração na macrófita *E. azurea* experimentais e preditos pelo Modelo 04. Símbolos: Losango: $C_{ii}=500$ ppb; Triângulo: $C_{ii}=1000$ ppb e Quadrado: $C_{ii}=2000$ ppb.

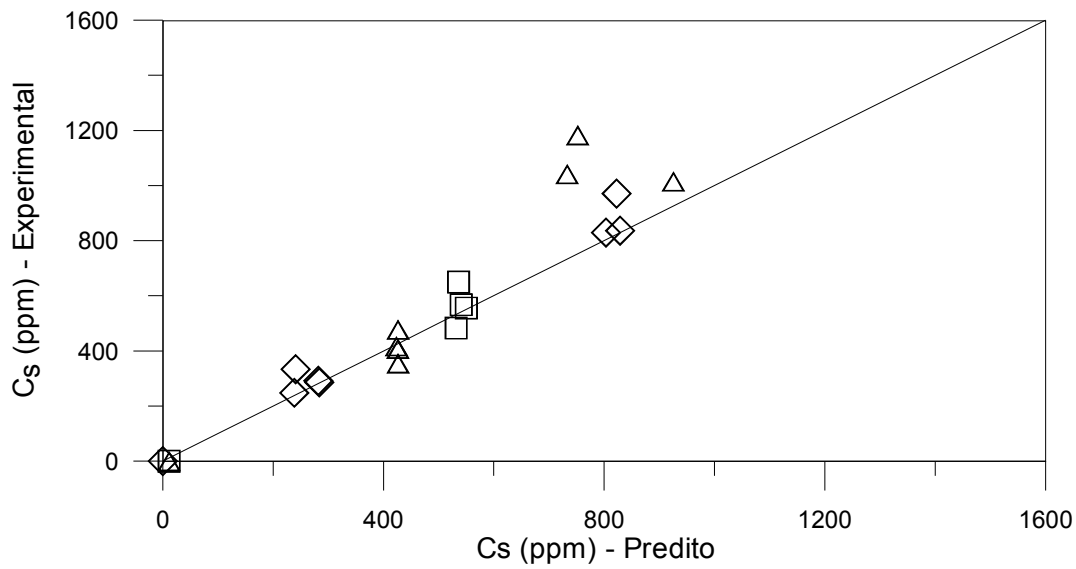


Figura 36. Relação entre os valores de concentração na macrófita *S. ariculata* experimentais e preditos pelo Modelo 04. Símbolos: Losango: $C_{ii}=500$ ppb; Triângulo: $C_{ii}=1000$ ppb e Quadrado: $C_{ii}=2000$ ppb.

As Figuras 37 a 39 apresentam as isotermas de equilíbrio ajustadas para os três tipos de macrófitas. Com o objetivo de avaliar a qualidade do ajuste, foram calculados os coeficientes de determinação médios para as isotermas de Langmuir, Langmuir-Freundlich, Henderson, e Redlich-Peterson, cujos valores são 0,71, 0,78, 0,77 e 0,79, respectivamente. Assim, os valores calculados para os coeficientes de determinação indicam que a isoterma de Redlich-Peterson é a que melhor descreve a relação de equilíbrio entre as concentrações de Hg na fase sólida e líquida. O parâmetro c_3 da Equação de Langmuir-Freundlich caracteriza o grau de heterogeneidade da superfície (RODRIGUES et al., 2009). Quanto menor o valor encontrado deste parâmetro melhor as características adsorptivas do material (VIEIRA et al., 2009). De fato os resultados de c_3 evidenciam, como já observado nos perfis cinéticos de concentração de mercúrio, que a *S. ariculata* é que possui maior capacidade de adsorção deste poluente visto que para esta macrófita $c_3=1,55$, enquanto que para a demais o valor é superior a 1,79. Apesar deste fato, valores de c_3 superiores a unidade indicam adsorventes com características de sorção pobres.

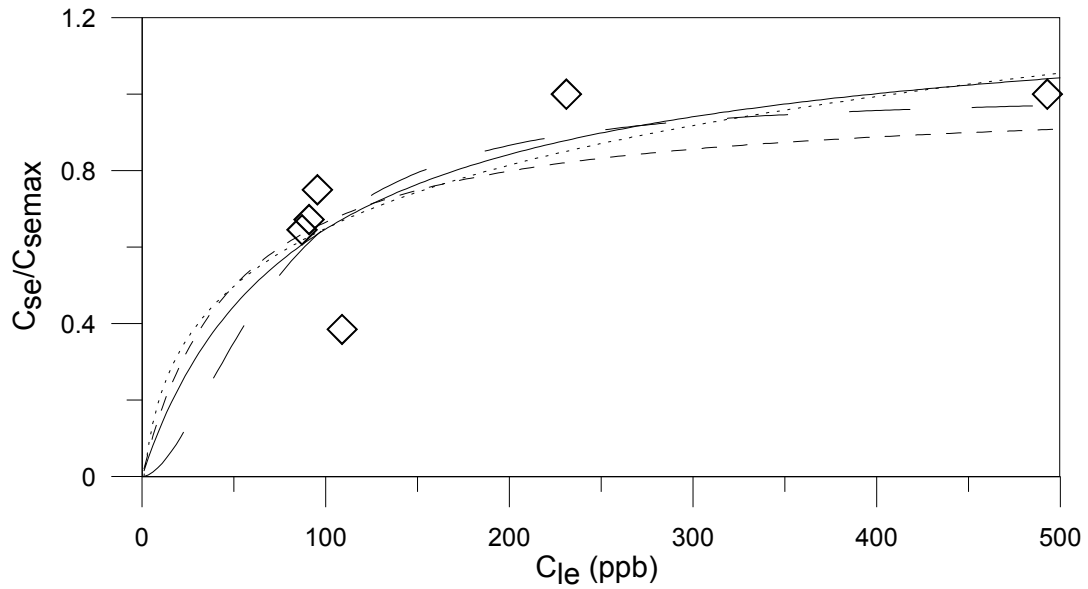


Figura 37. Isotermas de equilíbrio a temperatura ambiente para *E. crassipes*. Linha com traços curtos: Langmuir; linha com traços longos: Langmuir-Freundlich; linha pontilhada: Henderson; linha contínua: Redlich-Peterson.

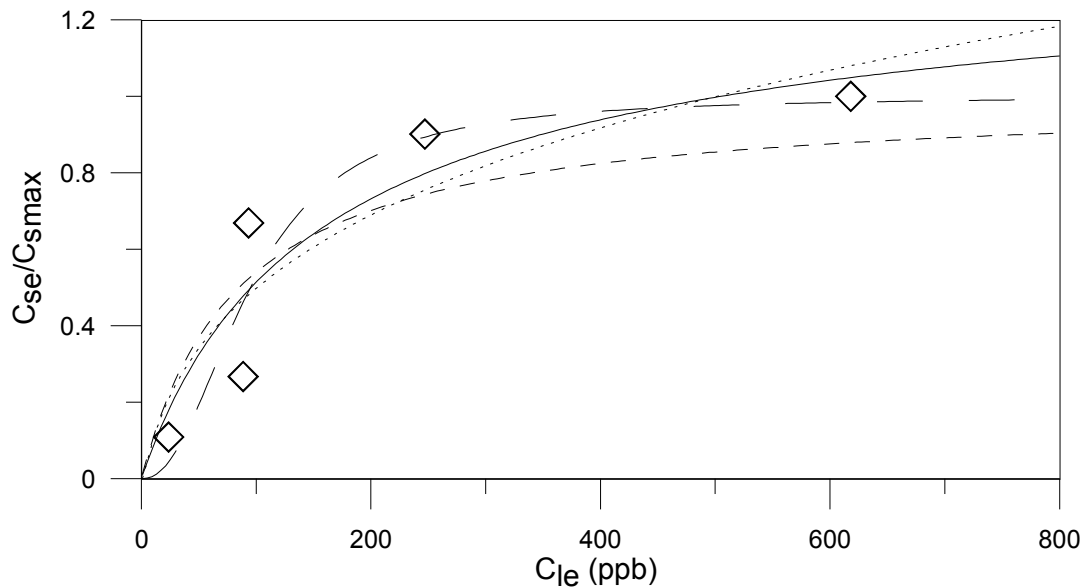


Figura 38. Isotermas de equilíbrio a temperatura ambiente para *E. azurea*. Linha com traços curtos: Langmuir, linha com traços longos: Langmuir-Freundlich; linha pontilhada: Henderson; linha contínua: Redlich-Peterson..

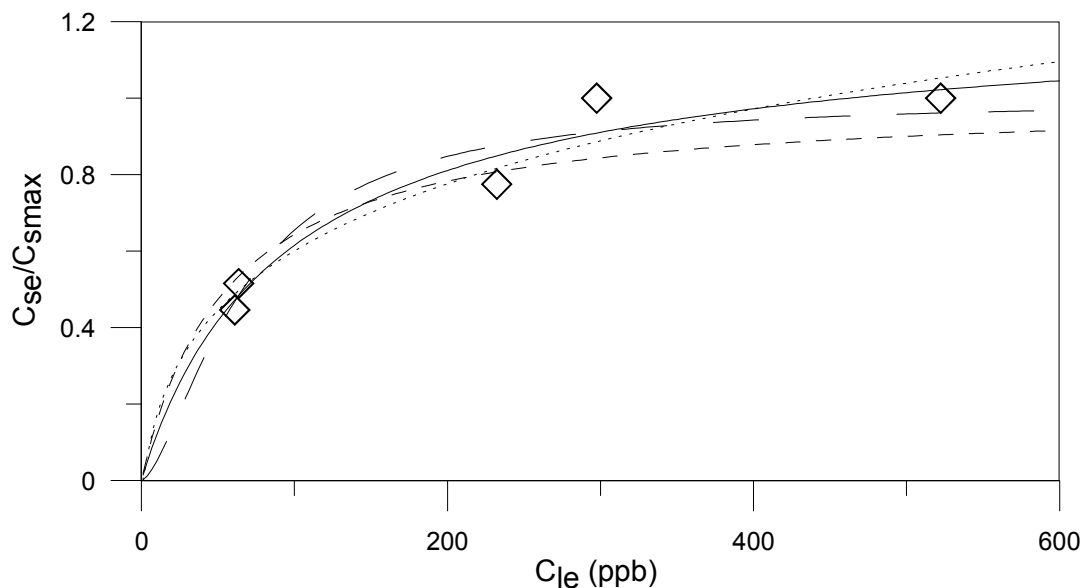


Figura 39. Isotermas de equilíbrio a temperatura ambiente para *S. ariculata*. Linha com traços curtos: Langmuir; linha com traços longos: Langmuir-Freundlich; linha pontilhada: Henderson; linha contínua: Redlich-Peterson.

As áreas superficiais específicas dos bioadsorventes indicadas na Tabela 14 corroboram as capacidades adsorptivas dos mesmos. A maior área superficial da *E. crassipes* em relação à da *E. azurea* explica o menor valor de c_3 da primeira planta quando comparado com o da segunda. Além disso, como indicado pela análise dos valores de c_3 , a macrófita com maior potencial de adsorção apresenta uma área superficial muito aquém das encontradas nos melhores adsorventes. Apesar disso, considerando o volume e o custo de material requerido em uma unidade de tratamento de metais pesados, considera-se que as macrófitas investigadas apresentam potencial considerável de remoção de mercúrio de águas residuais.

Tabela 14. Área superficial por g de bioadsorvente de acordo com a Equação (44).

Macrófitas	$C_{se,max}$ (k=2) (ppm)	A ($m^2 g^{-1}$)
<i>E. crassipes</i>	713,5	$6,06 \times 10^{-4}$
<i>E. azurea</i>	698,5	$5,93 \times 10^{-4}$
<i>S. ariculata</i>	1858,1	$15,77 \times 10^{-4}$

O conjunto de dados reportado por Rodrigues (1991) refere-se aos dados experimentais obtidos para a concentração de mercúrio nos diferentes tipos de macrófitas em intervalos de tempo pré-determinados. Infelizmente os resultados não foram obtidos em duplicatas ou triplicatas, o que impede uma análise estatística dos dados.

5. CONCLUSÕES

Quatro diferentes modelos matemáticos foram propostos para descrever a cinética de sorção de mercúrio com *Eichhornia crassipes*, *Eichhornia azurea* e *Salvinia ariculata* a temperatura ambiente nas concentrações iniciais de Hg (II) na fase líquida iguais a 500, 1000 e 2000 ppm. O efeito de injeções consecutivas de mercúrio nas condições especificadas neste trabalho também foi teoricamente investigado.

Todos os modelos estudados descreveram corretamente a influência dos fatores investigados (tipo de macrófita, tempo de adsorção, concentrações iniciais de mercúrio nas fases líquidas e sólida) sobre a dinâmica de biossorção. Dessa forma, constatou-se, através da análise dos coeficientes de determinação, que o Modelo 01 representou as concentrações de Hg (II) na fase sólida com menores desvios em relação aos dados experimentais. Já na fase líquida, os menores desvio foram observados pelo Modelo 02. Mesmo assim, as diferenças observadas entre os perfis cinéticos calculados com os diferentes modelos foram apenas residuais.

Uma comparação entre os resultados estimados com os Modelos 01 e 04 (versão fracionária do Modelo 01), evidencia uma diferença muito sutil entre os mesmos. Entretanto, o modelo de ordem inteira representou eficientemente os dados experimentais, ao contrário do modelo de ordem fracionária, conforme evidenciado pelos coeficientes de determinação (R^2). Além deste aspecto, o qual contribui para que o Modelo 01 seja destacado em relação ao Modelo 04, é também necessário ressaltar que o primeiro apresenta a vantagem adicional de possuir uma interpretação física para as derivadas, bem como para as condições iniciais ou de contorno, o que não acontece em equações diferenciais de ordem fracionária.

No equilíbrio, as relações entre as concentrações de mercúrio na fase fluida e no adsorvente, em condições ambiente de temperatura, foram descritas corretamente pelas isotermas de adsorção de Langmuir, Langmuir-Freundlich, Henderson e Redlich-Peterson. Os valores de coeficiente de determinação mais próximos da unidade foram obtidos com o modelo de Redlich-Peterson.

O parâmetro c_3 da equação de Langmuir-Freundlich, o qual caracteriza o grau de heterogeneidade da superfície (RODRIGUES et al., 2009), revela que

a *S. ariculata* é que possui maior capacidade de adsorção de mercúrio, visto que para esta macrófita $c_3=1,55$, enquanto que para as demais o valor é superior a 1,79. As áreas específicas de adsorção calculadas, a máxima concentração de mercúrio no equilíbrio para as diferentes macrófitas (dados reportadas na Tabela 14) e os perfis cinéticos de concentração de mercúrio corroboram esta evidência. O valor de c_3 superior a unidade e as reduzidas áreas superficiais indicam que os biossorbentes em questão apresentam características de sorção pobres. Entretanto, considerando-se o grande volume de material adsorvente requerido em uma unidade de tratamento de metais pesados e o baixo custo dos biossorbentes analisados, conclui-se que as macrófitas investigadas apresentam potencial considerável de remoção de mercúrio de águas residuárias.

Um estudo adicional sugerido é a avaliação de injeções adicionais de mercúrio, além das duas estudadas no desenvolvimento deste trabalho e o desenvolvimento de modelos matemáticos para processos contínuos de remoção de poluentes.

REFERÊNCIAS

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. **Isotermas de Langmuir e Freundlich na Descrição da Adsorção de Boro em Solos Altamente Intemperizados**. Scientia Agricola, 55 (3), 1998.

BARROW, G. M. **Physical Chemistry**. 5th Ed. McGraw-Hill International Editions, New York, 1988.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº. 357, 2005.

BRITO FILHO, D. **Toxicologia Humana e Geral**. 2nd Ed. Livraria Atheneu, Rio de Janeiro, 1988.

CAMARGO, R. F. **Cálculo Fracionário e Aplicações**. Tese de Doutorado, UNICAMP, 2009.

CETEM. Mercúrio. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/mercurio>>. Acesso em: 01 de Marco de 2011.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. 2nd Ed. Oxford University Press, New York, 1980.

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, 33 (4), 399-447, 2008.

DELITE, F. S. **Resposta Antioxidativa de Aguapé sob Estresse por Cádmio**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2007.

DENG, W. **Short Memory Principle and a Predictor-Corrector Approach for Fractional Differential Equations.** Journal of Computational and Applied Mathematics, 206, 174-188, 2007.

EL-SHAFFEY, E. I. **Removal of Zn(II) and Hg(II) from Aqueous Solution on a Carbonaceous Sorbent Chemically Prepared from Rice Husk.** Journal of Hazardous Materials, 175, 319-327, 2010.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. **Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies.** Journal of Hazardous Materials. 162, 616-645, 2009.

GIN, K. Y.; TANG, Y.; AZIZ, M. A. **Derivation and application of a new model for heavy metal biosorption by algae.** Water Research, 36, 1313-1323, 2002.

GORSUCH, T. T. **Radiochemical investigations on the recovery for analysis of trace elements in organic and biological materials.** Analyst, 84, 135-177, 1959.

HERRERO, R.; LODEIRO, P.; REY-CASTRO, C.; VILARIÑO, T.; VICENTE, M. E. S. **Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cystoseira baccata*.** Water Research, 39, 3199-3210, 2005.

HILFER, R. **Applications of Fractional Calculus in Physics.** 1st Ed. World Scientific, Singapore, 2000.

ISFER, L. A. D. **Aplicação de Técnicas de Identificação e Controle Fracionários à Indústria Petroquímica.** Dissertação de Mestrado, UFPR, 2009.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. **Applied Multivariate Statistical Analysis.** 5TH Ed. Prentice-Hall: Upper Saddle River, 2002.

KAGAYA, S.; MIYAZAKI, H.; ITO, M.; TOHDA, K.; KANBARA, T. **Selective Removal of Mercury(II) from Wastewater Using Polythioamides**. Journal of Hazardous Materials, 175, 1113-1115, 2010.

KHAN, Z. S.; MORRIS, S. W. **Subdiffusive axial transport of granular materials in a long drum mixer**. Physical Review Letters, 94, 048002, 2005.

KLUG, M.; SANCHES, M. N. M.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; RODRIGUES, C. A. **Análise das Isotermas de Adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) E Zn(II) pela n-(3,4-Dihidroxibenzil) Quitosana Empregando o Método da Regressão Não Linear**. Química Nova, 21 (4), 1998.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. **Advances in the biosorption of heavy metals**. Trends in Biotechnology, 16 (7), 291-300, 1998.

LAVARDA, F.L. **Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela Macrófita *Eichhornia crassipes***. Dissertação de Mestrado, UNIOESTE, 2010.

LENZI, E. K.; LENZI, M. K.; MENDES, R. S.; GONCALVES, G.; SILVA, L. R. **Fractional diffusion equation and Green function approach: Exact solutions**. Physica A, 360, 215-226, 2006.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B.; LUCHESE, E. B. **Introdução a Química da Água**, 1ª Ed. LTC, 2009.

LOPES, C. B.; LITO, P. F.; OTERO, M.; LIN, Z.; ROCHA, J.; SILVA, C. M.; PEREIRA, E.; DUARTE, A. C. **Mercury removal with titanosilicate ETS-4: Batch experiments and modelling**. Microporous and Mesoporous Materials, 115, 98-105, 2008.

MACHADO, J. A. T. **A probabilistic interpretation of the fractional-order differentiation**. Fractional Calculus & Applied Analysis, 6, 73-80, 2003.

MAGIN, R. L. **Fractional Calculus Models of Complex Dynamics in Biological Tissues**. Computers and Mathematics with Applications, 59, 1586-1593, 2010.

MENDES, P. L. A.; MEYER, S.T.; NORONHA, I. A. S.; GOMES, S. M. A.; SANTOS, M. H. **Alterações Morfológicas em *Eichhornia crassipes* (Aguapé) (Mart.) Solms-Laubach (Pontederiaceae), Exposta a Elevadas Concentrações de Mercúrio**. Pesticidas – Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente. 19, 29-38, 2009.

MONTANHER, S. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. Tese de Doutorado, UEM, 2009.

MURAMOTO, S.; OKI, Y. **Removal of some Heavy Metals from Polluted Water by Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*)**. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 30, 170-177, 1983.

NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. **Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith**. Carbon, 37, 79-84, (1999)

OLDHAM, K. B.; SPANIER, J. **The Fractional Calculus**. 1st Ed. Dover Publications, New York, 2006.

OMANG, S. H. **Determination of mercury in natural waters and effluents by flameless atomic absorption spectrophotometry**. Analytica Chimica Acta, 53, 415-420, 1971.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Manual de Engenharia Química**. 5^a Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.

PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PIN TO, L. A. A. **Cinética de Adsorção do Corante Alimentício FD & C Vermelho N° 40 por Quitosana.** XXXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Campinas, 2009.

PODLUBNY, I. **Fractional Differential Equations.** 1st Ed. Academic Press, New York, 1999.

QU, R.; ZHANG, Y.; SUN, C.; WANG, C.; JI, C.; CHEN, H.; YIN, P. **Adsorption of Hg(II) from an Aqueous Solution by Silica-Gel Supported Diethylenetriamine Prepared via Different Routes: Kinetics, Thermodynamics, and Isotherms.** Journal of Chemical Engineering Data, 55, 1496-1504, 2010.

RICE, R. G.; DO, D. D. **Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers.** 1st Ed. John Wiley & Sons, New York, 1995.

RODRIGUES, B. A. **Estudo da Potencialidade de Plantas Aquáticas do Rio Paraná, Região de Porto Rico – Pr, de Despoluir Efluentes Contaminados por Mercúrio.** Dissertação de Mestrado, UEM, 1991.

RODRIGUES, B. A.; LENZI, E.; LUCHESE, E. B. **Estudo da Potencialidade de Plantas Aquáticas do Rio Paraná, Região de Porto Rico – Pr, de Despoluir Efluentes Contaminados por Mercúrio.** Anais do 4º Encontro Nacional de Estudos sobre o Meio Ambiente, 1993.

SILVA, J. F. **Modelagem para Remoção de Metais Pesados através de Algas: Análise para um Componente em Processos Batelada e Contínuo.** Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 2000.

SKODRAS, G.; DIAMANTOPOULOU, I. R.; PANTOLEONTOS, G.; SAKELLAROPOULOS, G. P. **Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor.** Journal Hazardous Materials, 158, 1-13, 2008.

SMITH, J. M. **Chemical Engineering Kinetics**. 3rd Ed. McGraw-Hill International Editions, New York, 1981.

THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. **Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis**. VCH, Weinheim, 1997.

TUZEN, M.; SARI, A.; MENDIL, D.; SOYLAK, M. **Biosorptive removal of mercury(II) from aqueous solution using lichen (*Xanthoparmelia conspersa*) biomass: Kinetic and equilibrium studies**. Journal of Hazardous Materials, 169, 263-270, 2009.

VEGLIO, F., BEOLCHINI, F. **Removal of metals by biosorption: a review**. Hydrometallurgy, 44, 301-316, 1997.

VIEIRA, M. G. A.; NETO, A. F. A.; SILVA, M. G. C. **Estudo Cinético e Termodinâmico de Adsorção de Níquel em Argila Bentonita Tipo Bofe**. XXXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Campinas, 2009.

WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E. **Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer**. 3rd Ed. John Wiley and Sons, New York, 1984.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. **Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye Chitosan Systems**. Chemical Engineering Journal, 150 (2-3), 366-373, 2009.

ZABIHI, M.; ASL, A. H.; AHMADPOUR, A. **Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell**. Journal of Hazardous Materials, 174, 251-256, 2010.

ZANOELO, E. F. **Equilibrium Moisture Isotherms for Mate Leaves**. Biosystems Engineering, 92 (4), 445-452. 2005.

ZHANG, Y.; LI, Q.; SUN, L.; TANG, R.; ZHAI, J. **High efficient removal of mercury from aqueous solution by polyaniline/humic acid nanocomposite.**

Journal of Hazardous Materials, 175, 404-409, 2010.