

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MODELAGEM DO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DE CHUMBO
UTILIZANDO A MACRÓFITA AQUÁTICA *Eichhornia crassipes*.**

ROSANA REIS DE LIMA ARAÚJO

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi

Curitiba - PR
Fevereiro - 2011

Rosana Reis de Lima Araújo

MODELAGEM DO PROCESSO DE BIODISSORÇÃO DE CHUMBO
UTILIZANDO A MACRÓFITA AQUÁTICA *Eichhornia crassipes*.

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Federal do Paraná como parte
dos requisitos necessários à obtenção do
Grau de Mestre em Engenharia Química

Fevereiro - 2011

Curitiba – PR

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais

Maria Reis de Lima Araújo e

Cicero Araújo de Lima

A meu irmão José Maria

*Que sempre me apoiaram, incentivaram e estiveram próximos em todas as horas
no decorrer dessa caminhada*

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e por todas as vitórias a mim concedidas.

À minha família pelo incentivo e suporte.

Ao Professor Marcelo Kaminski Lenzi pela dedicação, orientação e confiança em mim depositada na realização deste trabalho.

Aos amigos queridos de longos anos Anny, Janderson, Betania, Júnior e Ivyane, aos amigos recém conquistados Carla e Elenice, pela amizade, paciência e incentivo.

Ao Professor Doutor Ervim Lenzi da Universidade Estadual de Maringá – UEM por ter gentilmente cedido os dados utilizados no trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Metais Pesados	3
2.1.1. Chumbo	3
2.2. Métodos de Remoção de Metais Pesados	4
2.2.1. Tecnologias convencionais.....	5
2.2.2. Biossorção	6
2.2.3. Biossorventes.....	7
2.2.3.2. Bactérias	8
2.2.3.3. Fungos	9
2.2.3.4. Resíduos agroindustriais.....	9
2.2.3.5. Plantas aquáticas.....	10
2.3. Isotermas de Adsorção.....	11
2.3.1. Isoterma de Langmuir.....	13
2.3.2. Isoterma de Freundlich	13
2.3.3. Isoterma de Redlich-Peterson.....	14
2.4. Modelagem Matemática	14
3. METODOLOGIA.....	18
3.1. Parte Experimental	18
3.2. Análise estatística dos dados experimentais	18
3.1. Isotermas de adsorção.....	18
3.1.1. Estimação dos parâmetros das isotermas de adsorção.....	19
3.2. Formulação do modelo matemático para a biossorção em batelada.....	27
3.2.1. Determinação da dinâmica utilizando a isoterma de Langmuir.....	30
3.2.2. Determinação da dinâmica utilizando a isoterma de Freundlich	31
3.2.3. Determinação da dinâmica utilizando a isoterma de Redlich-Peterson.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1. Análise de variância ANOVA	33
4.1.1. Análise de variância ANOVA, para a concentração de chumbo	33

4.1.2.	Análise de variância, ANOVA para o pH	37
4.1.3.	Análise de variância, ANOVA para a concentração de oxigênio dissolvido	41
4.2.	Modelo dinâmico aplicado ao efluente sintético	46
4.3.	Modelo dinâmico aplicado ao efluente industrial.....	83
5.	CONCLUSÕES.....	94
6.	REFERÊNCIAS	95
ANEXOS.....		102
ANEXO I.....		102
ANEXO II		103
ANEXO III		104
ANEXO IV		105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tipos de isothermas de adsorção	12
Figura 2: Representação do sistema estudado contendo a macrófita aquática e a solução com chumbo.....	28
Figura 3: Isothermas de bioadsorção do chumbo para concentração de biomassa de 5 g.L ⁻¹	47
Figura 4: Exibe os valores de q_{exp} versus q_{mod} para as isothermas avaliadas com concentração de biomassa de 5 g.L ⁻¹	47
Figura 5: Isothermas de bioadsorção do chumbo para concentração de biomassa de 10 g.L ⁻¹	48
Figura 6: Exibe os valores de q_{exp} versus q_{mod} para as isothermas avaliadas com concentração de biomassa de 10 g.L ⁻¹	48
Figura 7: Isothermas de bioadsorção do chumbo para concentração de biomassa de 20 g.L ⁻¹	49
Figura 8: Exibe os valores de q_{exp} versus q_{mod} para as isothermas avaliadas com concentração de biomassa de 20 g.L ⁻¹	49
Figura 9: Isothermas de bioadsorção do chumbo para concentração de biomassa de 40 g.L ⁻¹	50
Figura 10: Exibe os valores de q_{exp} versus q_{mod} para as isothermas avaliadas com concentração de biomassa de 40 g.L ⁻¹	50
Figura 11: Isothermas de bioadsorção de chumbo para concentração de biomassa de 50 g.L ⁻¹	51
Figura 12: Exibe os valores de q_{exp} versus q_{mod} para as isothermas avaliadas com concentração de biomassa de 50 g.L ⁻¹	51
Figura 13: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 5 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 10 mg.L ⁻¹	54
Figura 14: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 5 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 15 mg.L ⁻¹	54
Figura 15: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 5 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 30 mg.L ⁻¹	55

Figura 16: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 5 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 60 mg.L ⁻¹	55
Figura 17: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 5 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 120 mg.L ⁻¹	56
Figura 18: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 10 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 10 mg.L ⁻¹	56
Figura 19: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 10 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 15 mg.L ⁻¹	57
Figura 20: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 10 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 30 mg.L ⁻¹	57
Figura 21: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 10 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 60 mg.L ⁻¹	58
Figura 22: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 10 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 120 mg.L ⁻¹	58
Figura 23: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 20 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 10 mg.L ⁻¹	59
Figura 24: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 20 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 15 mg.L ⁻¹	59
Figura 25: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 20 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 30 mg.L ⁻¹	60
Figura 26: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 20 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 60 mg.L ⁻¹	60

Figura 27: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 20 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 120 mg.L ⁻¹	61
Figura 28: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 40 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 10 mg.L ⁻¹	61
Figura 29: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 40 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 15 mg.L ⁻¹	62
Figura 30: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 40 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 30 mg.L ⁻¹	62
Figura 31: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 40 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 60 mg.L ⁻¹	63
Figura 32: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 40 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 120 mg.L ⁻¹	63
Figura 33: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 50 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 10 mg.L ⁻¹	64
Figura 34: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 50 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 15 mg.L ⁻¹	64
Figura 35: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 50 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 30 mg.L ⁻¹	65
Figura 36: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 50 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 60 mg.L ⁻¹	65
Figura 37: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 50 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 120 mg.L ⁻¹	66

Figura 55: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 40 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 30 mg.L ⁻¹	75
Figura 56: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 40 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 60 mg.L ⁻¹	75
Figura 57: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 40 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 120 mg.L ⁻¹ ...	76
Figura 58: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 50 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 10 mg.L ⁻¹	76
Figura 59: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 50 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 15 mg.L ⁻¹	77
Figura 60: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 50 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 30 mg.L ⁻¹	77
Figura 61: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 50 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 60 mg.L ⁻¹	78
Figura 62: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 50 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 120 mg.L ⁻¹ ...	78
Figura 63: Isotermas de bioissorção do chumbo para o efluente industrial com concentração de biomassa de 40 g.L ⁻¹	83
Figura 64: Exibe os valores de q_{exp} versus q_{mod} do efluente industrial para as isotermas avaliadas com concentração de biomassa de 40 g.L ⁻¹	84
Figura 65: Isotermas de bioissorção do chumbo para o efluente industrial com concentração de biomassa de 50 g.L ⁻¹	84
Figura 66: Exibe os valores de q_{exp} versus q_{mod} do efluente industrial para as isotermas avaliadas com concentração de biomassa de 50 g.L ⁻¹	85
Figura 67: Perfil dinâmico do efluente industrial para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 40 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 4,45 mg.L ⁻¹	87
Figura 68: Perfil dinâmico do efluente industrial para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 40 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 5,97 mg.L ⁻¹	87
Figura 69: Perfil dinâmico do efluente industrial para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 40 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 8,65 mg.L ⁻¹	88

Figura 70: Perfil dinâmico do efluente industrial para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 50 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 4,45 mg.L ⁻¹	88
Figura 71: Perfil dinâmico do efluente industrial para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 50 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 5,97 mg.L ⁻¹	89
Figura 72: Perfil dinâmico do efluente industrial para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 50 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 8,65 mg.L ⁻¹	89
Figura 73: Perfil dinâmico do efluente industrial para a concentração da solução com concentração de biomassa 40 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 4,45 mg.L ⁻¹ ..	90
Figura 74: Perfil dinâmico do efluente industrial para a concentração da solução com concentração de biomassa 40 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 5,97 mg.L ⁻¹ ..	90
Figura 75: Perfil dinâmico do efluente industrial para a concentração da solução com concentração de biomassa 40 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 8,65 mg.L ⁻¹ ..	91
Figura 76: Perfil dinâmico do efluente industrial para a concentração da solução com concentração de biomassa 50 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 4,45 mg.L ⁻¹ ..	91
Figura 77: Perfil dinâmico do efluente industrial para a concentração da solução com concentração de biomassa 50 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 5,97 mg.L ⁻¹ ..	92
Figura 78: Perfil dinâmico do efluente industrial para a concentração da solução com concentração de biomassa 50 g.L ⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 8,65 mg.L ⁻¹ ..	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados da concentração de chumbo (mg.L^{-1}) em função da concentração de biomassa (g.L^{-1}) para o tempo de 3 horas.....	33
Tabela 2: Análise de variância da concentração de chumbo para o tempo de 3 horas. ...	33
Tabela 3: Dados da concentração de chumbo (mg.L^{-1}) em função da concentração de biomassa (g.L^{-1}) para o tempo de 6 horas.....	34
Tabela 4: Análise de variância da concentração de chumbo para o tempo de 6 horas. ...	34
Tabela 5: Dados da concentração de chumbo (mg.L^{-1}) em função da concentração de biomassa (g.L^{-1}) para o tempo de 9 horas.....	34
Tabela 6: Análise de variância da concentração de chumbo para o tempo de 9 horas. ...	34
Tabela 7: Dados da concentração de chumbo (mg.L^{-1}) em função da concentração de biomassa (g.L^{-1}) para o tempo de 12 horas.....	35
Tabela 8: Análise de variância da concentração de chumbo para o tempo de 12 horas. ...	35
Tabela 9: Dados da concentração de chumbo (mg.L^{-1}) em função da concentração de biomassa (g.L^{-1}) para o tempo de 24 horas.....	35
Tabela 10: Análise de variância da concentração de chumbo para o tempo de 24 horas.	35
Tabela 11: Dados da concentração de chumbo (mg.L^{-1}) em função da concentração de biomassa (g.L^{-1}) para o tempo de 48 horas.....	36
Tabela 12: Análise de variância da concentração de chumbo para tempo de 48 horas. ...	36
Tabela 13: Dados da concentração de chumbo (mg.L^{-1}) em função da concentração de biomassa (g.L^{-1}) para o tempo de 72 horas.....	36
Tabela 14: Análise de variância da concentração de chumbo para o tempo de 72 horas.	36
Tabela 15: Dados de pH da solução para o tempo 3 horas.....	37
Tabela 16: Análise de variância dos dados de pH para o tempo de 3 horas.....	37
Tabela 17: Dados de pH da solução para o tempo 6 horas.....	38
Tabela 18: Análise de variância dos dados de pH para o tempo de 6 horas.....	38
Tabela 19: Dados de pH da solução para o tempo 9 horas.....	38
Tabela 20: Análise de variância dos dados de pH para o tempo de 9 horas.....	38
Tabela 21: Dados de pH da solução para o tempo 12 horas.....	39
Tabela 22: Análise de variância dos dados de pH para o tempo de 12 horas.....	39

Tabela 23: Dados de pH da solução para o tempo 24 horas.....	39
Tabela 24: Análise de variância dos dados de pH para o tempo de 24 horas.....	39
Tabela 25: Dados de pH da solução para o tempo 48 horas.....	40
Tabela 26: Análise de variância dos dados de pH para o tempo de 48 horas.....	40
Tabela 27: Dados de pH da solução para o tempo de 72 horas.	40
Tabela 28: Análise de variância dos dados de pH para o tempo de 72 horas.....	40
Tabela 29: Dados da concentração de oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}) para o tempo de 3 horas.	41
Tabela 30: Análise de variância dos dados de concentração de oxigênio dissolvido para o tempo de 3 horas.	42
Tabela 31: Dados da concentração de oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}) para o tempo de 6 horas.	42
Tabela 32: Análise de variância dos dados de concentração de oxigênio dissolvido para o tempo de 6 horas.	42
Tabela 33: Dados da concentração de oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}) para o tempo de 9 horas.	43
Tabela 34: Análise de variância dos dados de concentração de oxigênio dissolvido para o tempo de 9 horas.	43
Tabela 35: Dados da concentração de oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}) para o tempo de 12 horas.	43
Tabela 36: Análise de variância dos dados de concentração de oxigênio dissolvido para o tempo de 12 horas.	44
Tabela 37: Dados da concentração de oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}) para o tempo de 24 horas.	44
Tabela 38: Análise de variância dos dados de concentração de oxigênio dissolvido para o tempo de 24 horas.	44
Tabela 39: Dados da concentração de oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}) para o tempo de 48 horas.	45
Tabela 40: Análise de variância dos dados de concentração de oxigênio dissolvido para o tempo de 48 horas.	45
Tabela 41: Dados da concentração de oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}) para o tempo de 72 horas.	45
Tabela 42: Análise de variância dos dados de concentração de oxigênio dissolvido para o tempo de 72 horas.	45

Tabela 43: Apresenta as constantes da isoterma de Langmuir para o efluente sintético.	52
Tabela 44: Apresenta as constantes da isoterma de Freundlich para o efluente sintético.	52
Tabela 45: Apresenta as constantes da isoterma de Redlich-Peterson para o efluente sintético.	53
Tabela 46: Apresenta os valores da constante K_{TM1} e K_{TM2} do efluente sintético para o modelo utilizando Langmuir.	80
Tabela 47: Apresenta os valores da constante K_{TM1} e K_{TM2} do efluente sintético para o modelo utilizando Freundlich.	81
Tabela 48: Apresenta os valores da constante K_{TM1} e K_{TM2} do efluente sintético para o modelo utilizando Redlich-Peterson.	82
Tabela 49: Apresenta as constantes da isoterma de Langmuir para o efluente industrial.	85
Tabela 50: Apresenta as constantes da isoterma de Freundlich para o efluente industrial.	85
Tabela 51: Apresenta os valores da constante K_{TM1} e K_{TM2} do efluente industrial para o modelo utilizando Langmuir.	93
Tabela 52: Apresenta os valores da constante K_{TM1} e K_{TM2} do efluente industrial para o modelo utilizando Freundlich.	93

LISTA DE SÍMBOLOS

C_e	concentração do íon na solução quando está em equilíbrio (mg.L^{-1})
C_o	concentração inicial de chumbo (mg.L^{-1})
F^c	fator de Fischer para as colunas
$F_{\text{crítico}}$	fator de Fischer tabelado
F^l	fator de Fischer para as linhas
F_{OBJ}	função objetivo
G_q	matriz
H_K	matriz Hessiana (matriz de derivadas segunda)
K_{F1}	coeficiente de adsorção (L.g^{-1})
K_{F2}	constante do equilíbrio de adsorção
K_{L1}	produto da máxima capacidade de cobertura na monocamada pelo grau de afinidade (L.g^{-1})
K_{L2}	grau de afinidade (L.mg^{-1})
K_{R1}	constante da isoterma de Redlich-Peterson (L.g^{-1})
K_{R2}	constante da isoterma de Redlich-Peterson (L.mg^{-1})
K_{R3}	expoente do modelo de Redlich-Peterson
K_{TM1}, K_{TM2}	coeficientes de transferência de massa
MQC	média quadrada das colunas
MQL	média quadrada das linhas
MQR	média quadrada dos resíduos
NE	número de experimentos
NP	número de parâmetros
q_e	quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg.g^{-1})
q_e^{exp}	quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, obtido experimentalmente (mg.g^{-1})
q_e^{mod}	quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, obtido pelo modelo (mg.g^{-1})
r	concentração de biomassa (g.L^{-1})
R^2	coeficiente de correlação
SQC	soma quadrada das colunas
SQL	soma quadrada das linhas
SQR	soma quadrada dos resíduos

SQT	soma quadrada total
t	tempo (h)
V_K	matriz de variâncias paramétricas
V_q	matriz de variâncias experimentais dos valores de \mathbf{q}
α	constante de proporcionalidade
δ_{FK1}	desvio padrão de K_{F1}
δ_{FK2}	desvio padrão de K_{F2}
δ_{LK1}	desvio padrão de K_{L1}
δ_{LK2}	desvio padrão de K_{L2}
δ_{RK1}	desvio padrão de K_{R1}
δ_{RK2}	desvio padrão de K_{R2}
δ_{RK3}	desvio padrão de K_{R3}
σ_{qi}^2	variância da quantidade de metal adsorvido no equilíbrio

RESUMO

A remoção de metais pesados contidos em efluentes industriais tradicionalmente é realizada usando técnicas como eletrólise, precipitação, osmose inversa, adsorção, mas essas técnicas normalmente são pouco eficientes e dispendiosas para soluções diluídas. A biossorção, processo em que materiais naturais e seus derivados são utilizados como adsorventes na remoção e recuperação de metais pesados, é um tratamento alternativo competitivo, mas seus parâmetros cinéticos e de equilíbrio devem ser bem conhecidos, prevenindo fracassos na sua aplicação. Nesse contexto, o estudo do equilíbrio do processo de biossorção é fundamental para o desenvolvimento de um modelo matemático que permita o estudo da dinâmica do processo que contribuirá no seu melhor entendimento. A análise de variância, ANOVA, dos dados experimentais foi realizada para avaliar a influência da concentração de biomassa e da concentração inicial de chumbo sobre o processo de biossorção, concentração de oxigênio dissolvido e pH. O estudo estatístico revelou que a concentração inicial de chumbo desempenha influência estatisticamente significativa no processo de biossorção, concentração de oxigênio dissolvido e pH enquanto a concentração de biomassa exerce influência estatisticamente significativa apenas no processo de biossorção. O estudo do equilíbrio do efluente sintético foi realizado utilizando os modelos das Isoterma de Langmuir, Isoterma de Freundlich e a Isoterma de Redlich-Peterson, todos os modelos para determinada concentração de biomassa apresentaram coeficiente de correlação, R^2 , igual a 0,99, mostrando que todos os modelos avaliados descreveram adequadamente o equilíbrio. O estudo do equilíbrio do efluente industrial foi realizado utilizando os modelos da Isoterma de Langmuir e Isoterma de Freundlich, os dois modelos descreveram bem o equilíbrio apresentando os mesmos valores para o coeficiente de correlação, 0,99 e 0,97, nas concentrações de biomassa avaliadas, 40 e 50 mg.L⁻¹, respectivamente. O modelo matemático para a descrição da dinâmica foi desenvolvido utilizando as condições de equilíbrio fornecidas pelas isotermas estudadas combinado ao balanço material do processo para predizer o comportamento dinâmico do efluente sintético e do efluente industrial.

ABSTRACT

The removal of heavy metals contained in industrial wastewater is traditionally performed using techniques such as electrolysis, precipitation, reverse osmosis, adsorption, but these techniques are usually inefficient and expensive for dilute solutions. Biosorption process in which natural materials and their derivatives are used as adsorbents to remove and recover heavy metals, is a competitive alternative treatment, but its equilibrium and kinetic parameters should be well known, preventing failures in its implementation. In this context, the study of equilibrium of the biosorption process is fundamental to the development of a mathematical model that allows studying the dynamics of the process that will contribute to your understanding. The analysis of variance, ANOVA, experimental data was performed to evaluate the influence of biomass concentration and initial concentration of lead on the biosorption process, concentration of dissolved oxygen and pH. Statistical analysis showed that the initial concentration of lead plays a statistically significant influence on the biosorption process, dissolved oxygen concentration and pH as the concentration of biomass influence statistically significant only in the biosorption process. The study of equilibrium of the synthetic effluent was performed using the models of Langmuir isotherm, Freundlich isotherm and Redlich-Peterson isotherm, all models for a given biomass concentration had a correlation coefficient, R^2 , equal to 0,99, showing that all models described adequately assessed the balance. The study of the balance of the industrial wastewater was performed using the models of the Langmuir isotherm and Freundlich isotherm, the two models described well the balance by presenting the same values for the correlation coefficient, 0,99 and 0,97, the concentrations of biomass evaluated, 40 and 50 mg.L⁻¹, respectively. The mathematical model to describe the dynamics were developed using the equilibrium conditions given by isotherms studied matched to the material balance of the process to predict the dynamic behavior of the synthetic sewage and industrial effluent..

1. INTRODUÇÃO

O chumbo é um metal pesado, apresenta natureza não-biodegradável. Chumbo, mercúrio e cádmio são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo, não desempenham funções nutricionais ou bioquímicas em microorganismos, plantas ou animais, portanto a presença destes metais em qualquer concentração em organismos vivos é prejudicial (Akar e Tunali, 2006; Vimala e Das, 2009).

Os efeitos dos metais no ecossistema são variáveis e apresentam grande importância na economia e na saúde pública. O chumbo e seus compostos são largamente utilizados em vários setores industriais, entre as aplicações pode-se destacar: fabricação de baterias, munição, pigmento, material fotográfico, pintura, isolamento acústico, ligas e revestimentos de cabos telefônicos.

O tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados pode ser feito utilizando métodos como troca iônica, precipitação química, ultra-filtração e osmose reversa. No entanto esses métodos apresentam desvantagens como ineficiência quando a concentração do contaminante é baixa, remoção incompleta, necessidade de estrutura e manutenção dispendiosa e a geração de resíduos como lama tóxica (Sari et al., 2007; Şölener et al., 2007; Vimala e Das, 2009)

O processo de biossorção surge como uma tecnologia inovadora, segura e eficiente para tratar soluções diluídas contendo metais pesados. Esse processo utiliza sólidos de origem natural que apresentam capacidade de concentrar metais pesados como biossorventes. Comparado aos métodos tradicionais, o processo de biossorção apresenta vantagens como: alta eficiência removendo metais pesados, baixo custo do biossorvente. Além da possibilidade de recuperação do metal extraído, também flexibilidade de variáveis operacionais como de pH, pressão e temperatura (Gupta e Rastogi, 2008; Reddy et al., 2009).

Diferentes biossorventes têm sido testados na remoção de chumbo, como algas, bactérias, fungos e plantas. A utilização de macrófitas tem ganhado destaque por serem eficientes na remoção metais. A macrófita aquática (*Eichhornia crassipes*) mostrou eficiência na remoção de alcatrão, remoção fenóis em presença de níquel, cobre e zinco (Verma et al., 2008), redução da carga de DBO e DQO, remoção de mercúrio entre outros (Malik, 2007), o que ilustra sua versatilidade como biossorvente. Além de ser facilmente adquirida e baixo custo (Malik, 2007; Santos e Lenzi, 2000).

Para o processo de bio sorção ser aplicado em escala industrial se faz necessário compreender os dados de equilíbrio, conhecer as condições químicas e físicas da solução e do bio sorvente, assim como os efeitos de transferência de massa e da dinâmica do processo (Barros et al., 2001). O desenvolvimento de modelos matemáticos e a simulação computacional do processo de bio sorção de metais pesados é uma ferramenta importante permitindo a transferência de tecnologia da escala laboratorial para a industrial.

Nesse contexto, o presente trabalho objetiva desenvolver um modelo matemático que descreva a dinâmica do processo de bio sorção em batelada utilizando a macrófita aquática *Eichhornia crassipes* como bio sorvente no tratamento de efluentes contaminados com chumbo, serão utilizados efluente sintético e efluente industrial. Especificamente, serão estudadas isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, para diferentes concentrações de chumbo e diferentes quantidades da macrófita aquática na solução. Além disso, será feito um estudo sobre o comportamento dinâmico de bio sorção, permitindo a modelagem matemática da concentração de metal tanto na solução quanto na macrófita aquática.

Este trabalho foi desenvolvido no LESF (Laboratório de Engenharia de Sistemas Fracionários) da UFPR.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Metais Pesados

Os metais pesados são normalmente definidos como aqueles que apresentam densidade relativa maior que seis. Eles fazem parte da vida humana participando de várias etapas do metabolismo celular, assim como em outros seres vivos, e estão presentes naturalmente na crosta terrestre (Martins, 2004; Bueno, 2007).

Os metais tendem a acumular-se nos ecossistemas devido a sua fácil assimilação na cadeia alimentar dos seres vivos. O aumento da concentração destes metais pesados lançados ao meio ambiente por processos industriais, como extração de minério, tem sérias conseqüências a saúde humana e ao bem estar dos seres vivos em geral (Sheng et al., 2004; Tunalı et al., 2006).

Nos seres humanos os efeitos tóxicos dos metais pesados resultam no bloqueio de grupos funcionais e substituição de metais essenciais, redução da taxa de crescimento, inibição enzimática, paralisação cerebral entre outros. Os metais mais perigosos são o mercúrio, chumbo, cádmio e o cromo, pois não desempenham nenhuma função biológica (Jayaram e Prasad, 2009; Bueno, 2007).

Como conseqüência tem sido crescente o cuidado ambiental devido às restrições cada vez maiores imposta pelos regulamentos legais, levando a necessidade de um controle mais rigoroso da emissão desses poluentes por parte das fontes emissoras.

2.1.1. Chumbo

O chumbo é um metal não essencial, por isso perigoso e muito tóxico para plantas e animais. Apresenta características cumulativas e não degradável, pode causar danos no sistema nervoso, renal e reprodutor (Martins, 2004).

Naturalmente o chumbo é encontrado na forma particulada com baixa disponibilidade e mobilidade. Em soluções aquosas fortemente ácidas a forma predominante é o cátion Pb^{2+} , os sais mais comuns formados a partir desse cátion são pouco solúveis em água, e em soluções alcalinas coexiste com hidróxidos. No ambiente pode se ligar fortemente a partículas, como as do solo, sedimentos e lamas de esgotos,

que tendem a precipitar devido à baixa solubilidade de seus sais (Kleinübing e Silva, 2005; Sheng et al., 2004)

O chumbo é mundialmente usado em vários setores industriais graças as suas propriedades físicas e químicas. Dentre suas aplicações pode-se destacar a indústria de baterias, revestimento de cabos, munições, proteção contra a corrosão, tintas e pigmentos, instalações de energia atômica e fundições (Chen et al., 2007; Hasan Srivastava e Talat, 2009).

A ampla utilização do chumbo em diversos processos industriais gera efluentes altamente contaminados. Diante desse quadro faz-se necessário um tratamento adequado de modo a cumprir as normas de descarte. No Brasil o CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, estabelece para o chumbo concentrações máximas de $0,01\text{mg L}^{-1}$ em efluentes de qualquer fonte poluidora.

No Brasil o abastecimento de chumbo é feito através da importação de metal e da produção de chumbo secundário oriundo principalmente da reciclagem de baterias (a grade das baterias tem 95% de chumbo em sua composição).

As reservas nacionais de minérios de chumbo são pequenas e de baixa concentração e a produção de chumbo primário foi paralisada com o fechamento da Plumbum Mineração e Metalurgia S/A em 1995 (Matos e Ferreira, 2007, *apud*, Marchetto, 2000).

Atividade de reciclagem de baterias é o procedimento mais adequado para o meio ambiente, mas o processo de reciclagem também gera efluentes altamente poluidores. O efluente dessas indústrias apresentam baixo pH, chumbo e outros metais em sua composição (Santos, 1999).

2.2. Métodos de Remoção de Metais Pesados

Toxicidade cumulativa e o impacto ambiental dos metais pesados têm motivado preocupação no decorrer dos últimos anos, elevando significativamente as pesquisas com o intuito de desenvolver tecnologias alternativas para a remoção de substâncias nocivas ao ambiente provenientes de efluentes industriais (Volesky e Holan, 1995; Reddy et al., 2009).

Graças aos efeitos tóxicos dos metais pesados nos diversos ecossistemas, legislações cada vez mais exigentes têm levado as indústrias a reverem seus sistemas de tratamentos de efluentes para atender aos limites estabelecidos.

Tratamento de efluentes contaminados com metais pesados normalmente é feito por meio de processos como precipitação química, coagulação, troca iônica entre outras, mas esses processos são pouco eficientes, custosos e podem gerar lamas tóxicas. A seguir métodos empregados no tratamento de efluentes contendo metais pesados serão abordados (Sari et al., 2007; Şölenner et al., 2008; Vimala e Das, 2009; Çabuk et al., 2006).

2.2.1. Tecnologias convencionais

- **Precipitação Química**

Técnica baseada no princípio de que alguns metais são insolúveis em água em um determinado pH. E ao adicionar agentes precipitantes, os mais usados são hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e carbonato de sódio, a uma solução contendo metais pesados eles são precipitados como hidróxidos, carbonatos ou sulfetos do metal.

A precipitação química é o método mais utilizado, pois é de simples operação e indicado para efluentes com altas concentrações e vazões. Apresentando desvantagens como: grande formação de lama, o disposição da lama, sua eficiência pode ser afetada pela acidez do meio, presença de solventes e outros sais na solução.

- **Troca Iônica**

Técnica baseada no emprego de um sólido capaz de trocar íons (permutador de íons) com a solução que está em contato. Para a remoção de metais pesados o sólido (permutador) deve trocar cátions.

O método de troca-iônica é utilizado para o tratamento contínuo de efluentes com concentrações baixas. O material mais utilizado na indústria para promover a troca-iônica são as resinas orgânicas sintéticas, mas para processos em larga escala as resinas são muito custosas, tendo a alternativa do uso de zeólitas (alumino-silicatos hidratados). Esse método por ser de aplicação cara e nem sempre seletivas é mais utilizado na retenção e regeneração de metais nobres.

- **Eletroquímico**

Técnica baseada na desestabilização de contaminantes presentes numa solução aquosa através da passagem de uma corrente elétrica na solução. E tem sido cada vez mais comum o uso dessa técnica no tratamento de efluentes. Ao tratar soluções contendo metais pesados, que são íons positivos, eles migram para o cátodo onde acontece a oxidação.

As vantagens dessa técnica são reciclagem do metal recolhido, remoção numa única etapa e tratamento de efluentes com altas concentrações. Mas o elevado custo para operar o sistema visando alcançar níveis satisfatórios e o perigo da utilização de elevada potência elétrica são as grandes desvantagens desse método.

2.2.2. Biossorção

O processo de biossorção apresenta grande potencial no tratamento de efluentes indústrias surgindo como alternativa competitiva frente as tecnologias convencionais, porém os princípios que o cercam precisa ser bem conhecido evitando o fracasso do tratamento. O estudo dessa tecnologia foi iniciado no começo da década de 80 (Davis et al., 2003; Volesky et al., 2001), as pesquisas mostraram que muitos materiais biológicos têm potencial para remover metais pesados. A biossorção faz uso de células vivas ou mortas, mas a toxicidade dos poluentes presentes no efluente pode representar um problema quando utilizar células vivas.

A biossorção é definida por Volesky (1986) como um processo onde o material sólido de origem vegetal ou animal e seus derivados (biossorvente) são usados para remover os metais contidos na solução aquosa (solvato).

A captura dos íons metálicos feito pela biomassa no processo de biossorção se dá através de interações físico-química entre os íons metálicos e os grupos funcionais contidos na biomassa. Esse é um processo relativamente rápido e adequado para remover metais, pois podem ser reversíveis, além de ser seletivo e dispensar o uso de reagentes adicionais.

As interações entre o material biológico e os íons metálicos apresentam basicamente duas categorias que são: acumulação realizada pela biomassa morta e a bioacumulação realizada por biomassa viva. As células vivas têm capacidade de recombinação e mutação o que melhora o processo de captura dos íons metálicos.

Em geral o processo de bioissorção é baseado em várias etapas, adsorção, separação sólido-líquido e recuperação do metal adsorvido. O processo sofre influência de fatores como pH, concentração de biomassa, concentração de metais pesados na solução, temperatura, presença de outros íons na solução, entre outros (Akar e Tunali, 2006).

São várias as vantagens da tecnologia de bioissorção comparado aos métodos tradicionais de remoção de metais pesados: uso de materiais biológicos que são de baixo custo, possibilidade de reutilização do biosorvente, minimização do volume de lama química, tratamento de grandes volumes de efluente, baixo custo operacional, alta eficiência ao tratar efluentes diluídos (Schiewer e Balaria, 2009; Hasan, Srivastava e Talat, 2009).

2.2.3. Biossorventes

Biossorventes são materiais orgânicos de origem vegetal ou animal podendo ser classificado de acordo com sua origem em: biomassa natural, produzida naturalmente; biomassa produzida, cultivada com a finalidade de se ter um produto comercializável; e biomassa residual, subproduto de atividades agroindustriais.

Pesquisas têm sido realizadas para destacar o potencial dos adsorventes naturais com origem biológica, os biossorventes, como material alternativo na remoção de remoção de poluentes contidos em efluentes. O interesse maior por esses materiais é devido o fato de ter baixo custo e ser abundante.

A capacidade da biomassa em recuperar poluentes contidos em efluentes depende de suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Vários tipos de biomassa podem remover metais pesados, mas as mais convenientes ao processo em larga escala devem ter elevada capacidade e seletividade ao ligar metais. Uma infinidade de materiais biológicos como bactérias (Beolchini et al., 2004; Sannasi et al., 2005), resíduos agrícolas (Pehlivan et al., 2007; Schiewer e Patil, 2007), fungos (Huang et al., 2009), algas (Gong et al., 2004; Kumar, Singh e Gaur, 2008; Freitas et al., 2007), plantas aquáticas (Santos e Lenzi, 1999; Schoenhals et a., 2009) tem sido investigado.

2.2.3.1. Algas

As algas são consideradas como um dos tipos mais promissores de biossorbentes devido a sua alta capacidade de absorção, baixo custo e abundância, ela está presente em várias partes dos oceanos do mundo.

A biossorção de metais pesados por algas apresentam duas fases distintas: (i) na primeira fase ocorre uma acumulação rápida e reversível, e são estabelecidas as ligações na superfície das células durante um curto período de contato do microorganismo com o metal; (ii) na segunda fase a acumulação é lenta e irreversível, envolvem o transporte de íons metálicos para o interior da célula e dependem do metabolismo.

Estudos têm sido realizados sobre o uso de algas na acumulação de metais como o realizado por Gupta e Rastogi (2007) estudaram a biossorção de Pb(II) por algas verdes (*Spirogyra* sp.) e constataram que essa espécie é eficaz ao tratar Pb(II).

2.2.3.2. Bactérias

As bactérias freqüentemente participam do tratamento biológico de efluentes e também tem sido testada como biossorbente na remoção de metais pesados. Çabuk et al., (2006) estudou as propriedades da bactéria *Bacillus* sp.no processo de biossorção de chumbo em coluna de leito fixo e obteve capacidade máxima de biossorção com pH inicial de 4,0, sua investigação também revelou que o comprimento da coluna e a vazão afetaram o processo de biossorção. Os dados de equilíbrio foram bem ajustados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R).

Sannasi et al. (2005) estudaram a utilização de uma cultura bacteriana mista para remover Cr (VI), Cu (II) e Pb (II) em solução aquosa. Os dados experimentais mostraram que a capacidade máxima de sorção é dependente do pH inicial da solução. o pH afeta a atividade dos grupos funcionais da superfície celular e as propriedades de ligação desses com os metais.

Biomassa de muitas outras bactérias tem sido estudadas para tratar efluentes aquosos contendo metais pesados como bactérias gram-positivas e gram negativas (Sannasi et al., 2005) e *Bacillus* sp. (Tunali, Çabuk e Akar, 2006).

2.2.3.3. Fungos

Os fungos assim como outros microorganismos também podem acumular metais pesados como chumbo, cobre e níquel. Estudo do mecanismo de biossorção de metais pesados por fungos mostram a parede celular desses microorganismos é constituída principalmente por polissacarídeos, proteínas e lipídios que são os grupos funcionais responsáveis pela ligação de metais.

Akar e Tunali (2005) estudaram biossorção de Pb (II) e Cu (II) pelo fungo *Aspergillus flavus* e observaram que o processo de biossorção aumentou com o aumento da concentração inicial de íons metálicos, atingindo a saturação com 200 mg. L⁻¹ de Pb (II) e 150 mg.L⁻¹ de Cu (II). A capacidade máxima de biossorção foi registrada a pH 5,0 e com tempo de 2 horas.

Bahadir et al. (2006) investigaram o uso de fungos filamentosos *Rhizopus arrhizus*, no tratamento de efluente contendo chumbo e os experimentos foram feitos em um reator em batelada e a capacidade máxima de biossorção obtida foi de 2,643 mg de chumbo para cada g de microorganismos para um pH inicial de 4,5 e temperatura de 30°C.

2.2.3.4. Resíduos agroindustriais

Os resíduos agroindustriais têm ganhado credibilidade como biosorvente nos últimos anos graças a sua abundância, baixo valor comercial, excelente desempenho e ser uma técnica de baixo custo mesmo quando o efluente apresenta elevada concentração de metais. Portanto, uma série de resíduos industriais tem sido estudado recentemente. Materiais como: casca de castanha, casca de arroz, resíduos de chá, resíduos de caroço de azeitona, casca de fruta entre outros.

Os biosorventes derivados de resíduos agroindustriais são constituídos celulose, hemicelulose e algumas proteínas, fazendo deles biosorventes eficientes de cátions metálicos bivalentes (Schiewer e Patil, 2007).

Fiol et al. (2005) estudaram a sorção de Pb(II), Ni(II) e Cd(II) em solução aquosa por caroços de azeitonas, oriundos da produção de azeite de oliva. Os estudos cinéticos mostraram que o equilíbrio foi atingido em 1h para todos os metais estudados e o processo é dependente do pH inicial da solução que ficou em torno de 5,5-6,0.

Vázquez et al. (2009) utilizaram casca de castanha para remover íons bivalentes (Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) e investigaram a influência da temperatura inicial, concentração e pH do processo. As cascas de castanha foram modificadas por pré-tratamento utilizando formaldeído em meio ácido com a finalidade de polimerizar e imobilizar os compostos fenólicos solúveis em água. A capacidade máxima de sorção obtida foi 8,5, 5,5 e $2,4\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente.

2.2.3.5. Plantas aquáticas

Várias são os estudos relacionados ao uso de plantas aquáticas na remoção de efluentes contendo íons metálicos. Plantas aquáticas apresentam uma elevada área superficial, conferindo-lhe um grande potencial para acumular solutos. Essa grande área superficial é decorrente da necessidade de remover nutrientes e água, que são essenciais ao seu desenvolvimento. As raízes, normalmente, é o principal órgão da planta responsável no processo, conseqüentemente, é onde se localizam as maiores concentrações de metais pesados. Porém as folhas também estão em contato direto com a solução que contem o metal pesado podendo remover metais tanto quanto as raízes.

A parede celular das plantas aquáticas é constituída de lipídeos, polissacarídeos e proteínas, que contem diferentes grupos funcionais, tais como hidroxila, carboxila, carbonil, fosfato, fenol, entre outros, grupos esses que podem se ligar a metais formando complexos (Pietrobelli, 2007).

Nas plantas aquáticas o grupo carboxila é o radical orgânico responsável pela remoção de metais pesados. Naturalmente este grupo está ligado a íons, como H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , mas quando entram em contato com íons de metais de transição existe uma tendência química de ocorrer a substituição dos metais alcalinos e alcalinos terrosos (Schneider, Rubio e Smith, 1999).

2.2.3.5.1. *Eichhornia crassipes*

A *Eichhornia crassipes* é uma macrófita aquática flutuante livre, decorrente dos pecíolos esponjosos localizados em suas folhas, possui raízes fibrosas e folhas verdes. No Brasil, devido ao clima apropriado, a macrófita apresenta altos índices de reprodução, além de poder ser encontrada do norte ao sul do país.

A macrófita aquática *Eichhornia crassipes* pode se desenvolver em diversas zonas úmidas tais como: grandes lagos, represas, rios, pântanos, água doce superficial, entre outros. Esses ecossistemas apresentam características físico-químicas diferentes. Ela pode tolerar variações consideráveis de nutrientes, temperaturas e níveis de pH (Malik, 2007)

Eichhornia crassipes possui diversas aplicações, dentre elas: ração animal, suplemento agrícola, cobertura orgânica, fabricação de papel entre outras, além ter apresentado potencial na remoção de íons metálicos (Mohanty et al., 2006).

Muitos estudos têm sido realizados utilizando *Eichhornia crassipes* como biosorvente, devido a sua capacidade de crescer em águas altamente poluídas e de acumular íons metálicos.

Mohanty et al., (2006) utilizou as raízes e o caule da macrófita na biosorção de Cr(VI) e os resultados mostraram que a biomassa morta de *Eichhornia crassipes* é um biosorvente eficiente para esse metal, El-Gendy (2008), utilizou a macrófita para remoção de metais pesados em lixiviados de aterros municipais contendo Cd, Cr, Cu, Pb e Ni, a planta mostrou uma capacidade promissora na sorção e remoção desses metais do chorume, absorvendo até 80% da concentração inicial de metais pesados.

Santos (1999) observou em seu estudo que a utilização de *Eichhornia crassipes* como biosorvente no tratamento de efluentes contaminados com chumbo é eficiente, removendo até 99% do chumbo contido inicialmente, e que fatores como pH, temperatura e oxigênio dissolvido, nos intervalos estudados, não apresentaram muita influência no processo de absorção.

2.3. Isotermas de Adsorção

A eficiência da biosorção de um íon metálico em relação a um biosorvente, na maioria dos casos, é baseada nas isotermas de adsorção e no controle dos parâmetros operacionais.

As isotermas de adsorção expressam a relação entre a quantidade do metal que é sorvido por unidade de massa do biosorvente e a concentração do metal em solução no equilíbrio, numa dada temperatura constante. O cálculo da quantidade de metal sorvido é baseado no balanço de massa do sistema de sorção. Geralmente a isoterma é expressa graficamente por uma hipérbole com o valor de captura da biomassa e uma

aproximação do valor da completa saturação do material sorvido a altas concentrações (Volesky, 2003).

Os estudos de equilíbrio fornecem informações sobre a capacidade de remoção de metais pesados. O valor da capacidade máxima de adsorção é uma característica importante para o desempenho da biomassa e obter sua caracterização. Algumas das formas mais comuns de isothermas estão apresentadas na Figura 1. As isothermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. Nas isothermas lineares a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido. Isothermas côncavas indicam processos de adsorção desfavoráveis.

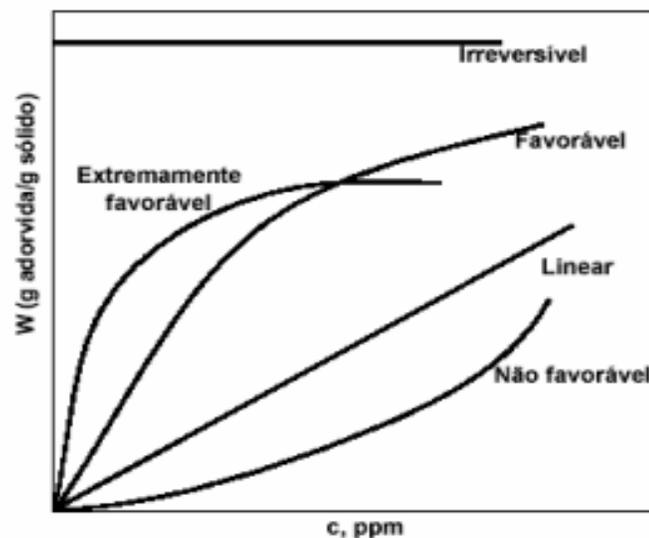


Figura 1: Tipos de isothermas de adsorção

As isothermas derivadas empírica ou teoricamente, normalmente, são representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da concentração de adsorvato e as mais utilizadas para representar a biossorção de metais são as de Langmuir e Freundlich. Existem outros modelos de isothermas de adsorção como as de Brunauer-Emmett-Teller (BET), Redlich-Peterson entre outras.

2.3.1. Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é baseado na adsorção ocorrendo em sítios uniformes com recobrimento em monocamadas e afinidade iônica independente da quantidade de material adsorvido (Atkins, 1994).

O modelo de Langmuir considera que:

- O sistema é ideal.
- As moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados.
- Cada sítio ativo pode acomodar uma única espécie adsorvida (monocamada).
- A energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície, apresentando interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

É o modelo mais simples das isotermas de adsorção, podendo ser expresso pela equação abaixo:

$$q_e = \frac{K_{L1} \cdot C_e}{1 + K_{L2} \cdot C_e} \quad (1.1)$$

onde,

q_e representa a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

C_e representa a concentração do íon na solução quando esta em equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

K_{L1} representa o produto da máxima capacidade de cobertura na monocamada pelo grau de afinidade ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_{L2} representa o grau de afinidade ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$);

2.3.2. Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é empírico e considera a existência de uma estrutura em multicamadas, a adsorção ocorre em sítios não uniformes e não prevê a saturação da

superfície (Ferreira et al., 2007). Ela corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. É expresso pela equação abaixo:

$$q_e = K_{F1} \cdot (C_e)^{K_{F2}} \quad (1.2)$$

onde,

q_e representa a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

C_e representa a concentração do metal em solução no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

K_{F1} coeficiente de adsorção, relacionada à distribuição dos sítios ativos do adsorvente ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_{F2} constante do equilíbrio de adsorção.

2.3.3. Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson é um modelo empírico e incorpora três parâmetros ajustáveis:

$$q_e = \frac{K_{R1} \cdot C_e}{1 + K_{R2} \cdot C_e^{K_{R3}}} \quad (1.3)$$

onde, K_{R1} ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$), K_{R2} ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) e K_{R3} são as constantes do modelo de Redlich-Peterson. O parâmetro K_{R3} assume valores entre 0 e 1 e quando $K_{R3}=1$ o modelo se resume no modelo de Langmuir, para concentrações elevadas ($K_{R2} \cdot C_e^{K_{R3}} \gg 1$), a equação reduz-se ao modelo de Freundlich (Limons, 2008).

2.4. Modelagem Matemática

A modelagem matemática é uma ferramenta importante para engenharia, pois pode contribuir solucionando problemas inerentes aos processos químicos, uma vez que estabelece relação entre as variáveis do processo. Possibilitando a predição e

interpretação de sistemas, controle de estratégias de desenvolvimento, simulação de comportamento do sistema com diferentes condições operacionais, entre outras.

Os modelos matemáticos são importantes no projeto de vários equipamentos e também permite a mudança de tecnologia de escala laboratorial para escala industrial. A validação do modelo é feita utilizando dados experimentais obtidos em escala laboratorial.

Barba et al. (2001) ao realizar o estudo da simulação do processo de bioadsorção de metais pesados com *Arthrobacter sp.* em reator combinado com sistemas utilizando UF (ultra-filtração) e MF (micro-filtração) desenvolveu um modelo matemático para descrever a dinâmica que acopla os dados de equilíbrio e balanços materiais para prever o desempenho do processo em diferentes condições operacionais, o equilíbrio dos dados experimentais usados foi melhor descrito pela isoterma de Langmuir.

González et al., (2009) estudou a adsorção do cromo em solução aquosa de *Agave lechugilla* em coluna recheada através de um modelo advectivo – dispersivo (AD), na resolução do modelo foram previstas parâmetros como coeficiente de dispersão axial, fatores de retardamento e coeficiente de distribuição, o modelo proposto forneceu uma excelente aproximação da curva de avanço do processo de bioadsorção.

Salamatinia, Kamaruddin e Abdullah (2008) estudaram a remoção de cobre e zinco utilizando óleo de palma tratado com hidróxido de sódio em coluna de leito fixo, o processo de bioadsorção foi simulado através de um modelo empírico baseado na concentração do efluente e tempo. As constantes calculadas a partir do modelo pode ser utilizada na mudança de escala do processo.

Veit et al. (2008) ao simular a dinâmica do processo de bioadsorção do cromo (III) em coluna de leito fixo utilizando *Sargassum filipendula* empregou o modelo desenvolvido por Silva et al. (2001) para ajustar os dados experimentais. O modelo foi baseado num balanço de massa em um elemento de volume para a fase fluida e para a fase sólida, com as seguintes considerações: processo isotérmico e isobárico; propriedades físicas de ambas as fases constantes, adsorção superficial e dispersão radial desprezível. A taxa de adsorção foi descrita considerando resistência à transferência de massa no bioadsorvente como etapa controladora do processo e foi expressa pela equação:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = -St_d (q_i - q_i^*) \quad (1.4)$$

Onde,

q_i representa a concentração da espécie i no bioissorvente (meq g^{-1});

q_i^* representa a concentração de equilíbrio da espécie i no bioissorvente (meq g^{-1});

St_d representa o número de Stanton.

El-Gendy (2008) ao estudar a dinâmica de bioissorção de metais pesados em lixiviados de aterros utilizando a macrófita aquática *Eichhornia crassipes* observou que nas condições avaliadas o processo seguia dois padrões, uma rápida diminuição inicial seguida de lenta diminuição, o modelo por ele sugerido é baseado em um modelo matemático exponencial para estimar as concentrações ao longo do tempo da fase rápida do processo e um modelo linear para a fase de baixa velocidade de bioissorção, o equilíbrio o processo foi bem descrito pelas isothermas de Langmuir e Freundlich e modelo matemático exponencial e linear combinado descreveu favoravelmente os dados experimentais.

Izquierdo et al., (2010) estudou a dinâmica de remoção de cobre em coluna de leito fixo e em batelada utilizando *Posidonia oceanica* e propôs um modelo matemático para descrever o processo de sorção e as curvas de ruptura para o processo, o modelo de transporte de massa que incluiu processo de converção-dispersão e obteve sucesso na descrição do processo de bioissorção.

Trujilo (1991) estudou a dinâmica de remoção de íons metálicos presentes em efluentes da indústria de mineração em coluna de leito fixo utilizando o musgo *Sphagnum*. O modelo por ele utilizado fundamentava-se na transferência de massa no bioissorvente como mecanismo predominante, dispersão axial no interior do leito e o equilíbrio foi determinado através de isothermas de adsorção.

Amini et al., (2009) utilizou o método estatístico de superfície de resposta para modelar a dinâmica da bioissorção do cádmio por *Aspergillus niger*, a aplicação do método facilitou a análise dos efeitos das interações das variáveis sobre o processo, a otimização numérica do processo realizada pelo software Expert Desgn, forneceram uma remoção de 82,2% de cádmio.

Mukhopadhyay, Noronha e Suraishkumar (2007) desenvolveram um modelo cinéticos para a bioissorção de cobre, considerando a possibilidade da presença de diferentes formas de grupos funcionais presentes na superfície da biomassa preparada a partir de *Aspergillus Níger*, revelando que o processo de bioissorção foi conduzido pela transferência de massa.

Um modelo avançado do processo de bio sorção beneficiaria a capacidade de prever o seu desempenho que é baseada em: i) desempenho do equilíbrio dos dados da bio sorção; ii) incorporação de informações sobre o comportamento do adsorbato na solução; iii) conhecimento do mecanismo de bio sorção do adsorbato; iv) características de transferência de massa do bio sorvente (Volesky, 2003).

Ressalta-se como maior contribuição deste trabalho, a modelagem fundamental e fenomenológica da sorção de metais pesados em efluentes industriais.

3. METODOLOGIA

3.1. Parte Experimental

O procedimento experimental realizado por Santos (1999) consistiu na coleta das plantas de uma lagoa situada no Distrito de São Domingos. As plantas coletadas apresentavam o mesmo padrão de tamanho, idade, número de folhas. Depois de coletadas foram submetidas à limpeza para eliminação de resíduos. Em seguida foram postas em cada de vegetação para climatização.

Durante os experimentos foram mantidas constantes a concentração de contaminante, o comprimento das raízes do aguapé e a profundidade do corpo d'água. Foram analisadas 5 relações de gramas de biomassa por volume de solução. Os experimentos foram realizados em triplicata e com a presença de branco. Os dados utilizados neste trabalho são apresentados no Anexo I.

3.2. Análise estatística dos dados experimentais

A análise estatística dos dados experimentais obtidos por Santos (1999) foi realizada através do método ANOVA para dois fatores, onde foi possível verificar o efeito combinado da concentração de aguapé, pH e oxigênio dissolvido ao longo do tempo. Os dados experimentais foram submetidos à análise de variância utilizando planilha do Microsoft Office Excel 2008, com o nível de confiança de 95%.

No ANOVA, a relação Fischer (ou teste F) foi utilizada para determinar os fatores que apresentam efeitos significativos sobre a capacidade de biossorção do processo.

3.1. Isotermas de adsorção

Para obtenção das isotermas de adsorção, foi utilizada uma faixa de concentração de chumbo de 10 a 120 mg.L⁻¹, numa temperatura média de 23°C.

Os modelos avaliados foram os de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, de acordo com as equações (1.1), (1.2) e (1.3) respectivamente.

3.1.1. Estimação dos parâmetros das isothermas de adsorção

Na estimação dos parâmetros dos modelos de isothermas estudados foi utilizado o método de máxima verossimilhança (Schuwaab & Pinto, 2007). Esse método é baseado em pressupostos relativamente simples e permite a análise de problemas experimentais de forma rigorosa.

Na determinação será considerada incerteza na variável dependente q (massa de chumbo adsorvida por unidade de massa de adsorvente), medida independente de cada variável e ausência de erro significativo na variável independente C (concentração de chumbo na solução). A função de máxima verossimilhança assume a forma:

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^{NE} \frac{(q_e^{exp} - q_e^{mod})^2}{\sigma_{qi}^2} \quad (3.1)$$

onde,

NE é o número de experimentos;

q_e^{exp} é a concentração de metal na alga no equilíbrio obtido experimentalmente;

q_e^{mod} é a concentração de metal no equilíbrio obtido através do modelo;

σ_{qi}^2 é a variância da concentração de metal no equilíbrio.

A minimização da função objetivo fornece o seguinte vetor gradiente:

$$\nabla F_{OBJ} = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_{OBJ}}{\partial K_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial F_{OBJ}}{\partial K_{NP}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} = 0 \quad (3.2)$$

onde, NP é o número de parâmetros.

Os erros dos parâmetros serão determinados, pois são utilizados para caracterizar estatisticamente a qualidade da solução encontrada. Para tanto será imposto que independentemente de como os dados experimentais mudem, os parâmetros estimados sempre fazem o vetor gradiente da função objetivo seja nulo.

Conforme Schwaab e Pinto (2007) a equação (3.3) mostra como os desvios experimentais se propagam até os parâmetros,

$$V_K = (H_K)^{-1} \cdot [G_q \cdot V_q \cdot G_q^T] \cdot (H_K)^{-1} \quad (3.3)$$

onde,

V_K é a matriz de variâncias paramétricas;

V_q é a matriz de variâncias experimentais dos valores de \mathbf{q} .

A matriz G_q e a matriz Hessiana (também chamada de matriz de derivadas segunda) são assim definidas:

$$G_q = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_1 \partial q_1^{exp}} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_1 \partial q_2^{exp}} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_1 \partial q_{NE}^{exp}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{NP} \partial q_1^{exp}} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{NP} \partial q_2^{exp}} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{NP} \partial q_{NE}^{exp}} \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

$$H_K = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_1^2} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_1 \partial K_{NP}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{NP} \partial K_1} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{NP}^2} \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

3.1.1.1. Estimação dos parâmetros da Isoterma de Langmuir

Aplicando o método de máxima verossimilhança para a Isoterma de Langmuir.

Para esse modelo a função de máxima verossimilhança assume a forma:

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(q_i^{exp} - \frac{K_{L1} \cdot C_i^{exp}}{1 + K_{L2} \cdot C_i^{exp}} \right)^2$$

O vetor gradiente da função objetivo fica na forma

$$\nabla F_{OBJ} = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_{OBJ}}{\partial K_{L1}} \\ \frac{\partial F_{OBJ}}{\partial K_{L2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -2 \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(q_i^{exp} - \frac{K_{L1} \cdot C_i^{exp}}{1 + K_{L2} \cdot C_i^{exp}} \right) \cdot \left(\frac{C_i^{exp}}{1 + K_{L2} \cdot C_i^{exp}} \right) \\ 2 \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(q_i^{exp} - \frac{K_{L1} \cdot C_i^{exp}}{1 + K_{L2} \cdot C_i^{exp}} \right) \cdot K_{L1} \cdot \left(\frac{C_i^{exp}}{1 + K_{L2} \cdot C_i^{exp}} \right)^2 \end{bmatrix}$$

As matrizes H_K e G_q podem ser calculadas como

$$H_K = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{L1}^2} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{L1} \partial K_{L2}} \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{L2} \partial K_{L1}} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{L2}^2} \end{bmatrix}$$

onde,

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{L1}^2} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(\frac{C_i^{EXP}}{1 + K_{L2} \cdot C_i^{exp}} \right)^2$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{L1} \partial K_{L2}} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(q_i^{exp} \cdot \left(\frac{C_i^{exp}}{1 + K_{L2} \cdot C_i^{exp}} \right)^2 - 2 \cdot K_{L1} \cdot \left(\frac{C_i^{exp}}{1 + K_{L2} \cdot C_i^{exp}} \right)^3 \right)$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{L2}^2} = -2 \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(2 \cdot q_i^{exp} \cdot \left(\frac{C_i^{exp}}{1 + K_{L2} \cdot C_i^{exp}} \right)^3 - 3 \cdot K_{L1} \cdot \left(\frac{C_i^{exp}}{1 + K_{L2} \cdot C_i^{exp}} \right)^4 \right)$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{L2} \partial K_{L1}} = \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{L1} \partial K_{L2}}$$

Cálculo da matriz G_q

$$G_q = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{L1} \partial q_1^{exp}} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{L1} \partial q_2^{exp}} & \cdots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{L1} \partial q_{NE}^{exp}} \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{L2} \partial q_1^{exp}} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{L2} \partial q_2^{exp}} & \cdots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{L2} \partial q_{NE}^{exp}} \end{bmatrix}$$

onde,

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{L1} \partial q_i^{exp}} = -2 \cdot \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(\frac{C_i^{exp}}{1 + K_{L2} \cdot C_i^{exp}} \right)$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{L2} \partial q_i^{exp}} = 2 \cdot \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot K_{L1} \cdot \left(\frac{C_i^{exp}}{1 + K_{L2} \cdot C_i^{exp}} \right)^2$$

Ao substituir as matrizes H_K , G_q e V_q na equação (3.3), obtém-se a variância dos parâmetros estimados para a isoterma de Langmuir.

3.1.1.2. Estimação dos parâmetros da Isoterma de Freundlich

Aplicando o método de máxima verossimilhança para a Isoterma de Freundlich. Para esse modelo a função de máxima verossimilhança assume a forma:

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \left(q_i^{exp} - K_{F1} \cdot (C_i^{exp})^{K_{F2}} \right)^2$$

O vetor gradiente da função objetivo fica na forma

$$\nabla F_{OBJ} = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_{OBJ}}{\partial K_{F1}} \\ \frac{\partial F_{OBJ}}{\partial K_{F2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -2 \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(q_i^{exp} \cdot K_{F1} \cdot (C_i^{exp})^{K_{F2}} \right) \cdot (C_i^{exp})^{K_{F2}} \\ -2 \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(q_i^{exp} - K_{F1} \cdot (C_i^{exp})^{K_{F2}} \right) \cdot K_{F1} \cdot \ln(C_i^{exp}) \cdot (C_i^{exp})^{K_{F2}} \end{bmatrix}$$

As matrizes H_K e G_q podem ser calculadas como

$$H_K = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{F1}^2} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{F1} \partial K_{F2}} \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{F2} \partial K_{F1}} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{F2}^2} \end{bmatrix}$$

onde,

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{F1}^2} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot ((C_i^{exp})^{2 \cdot K_{F2}})$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{F1} \partial K_{F2}} = -2 \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot (q_i^{exp} \cdot \ln(C_i^{exp}) \cdot (C_i^{exp})^{K_{F2}} - 2 \cdot K_{F1} \cdot \ln(C_i^{exp}) \cdot (C_i^{exp})^{2 \cdot K_{F2}})$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{F2}^2} = -2 \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{K_{F1} \cdot (\ln(C_i^{exp}))^2}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot (q_i^{exp} \cdot (C_i^{exp})^{K_{F2}} - 2 \cdot K_{F1} \cdot (C_i^{exp})^{2 \cdot K_{F2}})$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{F2} \partial K_{F1}} = \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{F1} \partial K_{F2}}$$

Cálculo da matriz G_q

$$G_q = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{F1} \partial q_1^{exp}} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{F1} \partial q_2^{exp}} & \cdots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{F1} \partial q_{NE}^{exp}} \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{F2} \partial q_1^{exp}} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{F2} \partial q_2^{exp}} & \cdots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{F2} \partial q_{NE}^{exp}} \end{bmatrix}$$

onde,

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{F1} \partial q_i^{exp}} = -2 \cdot \left(\frac{(C_i^{exp})^{K_{F2}}}{\sigma_{qi}^2} \right)$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{F2} \partial q_i^{exp}} = -2 \cdot \left(\frac{K_{F1} \cdot \ln(C_i^{exp}) \cdot (C_i^{exp})^{K_{F2}}}{\sigma_{qi}^2} \right)$$

Ao substituir as matrizes H_K , G_q e V_q na equação (3.3), obtém-se a variância dos parâmetros estimados para a isoterma de Freundlich.

3.1.1.3. Estimação dos parâmetros da Isoterma de Redlich-Peterson

Aplicando o método de máxima verossimilhança para a Isoterma de Redlich-Peterson. Para esse modelo a função de máxima verossimilhança assume a forma:

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(q_i^{exp} - \frac{K_{R1} \cdot C_i^{exp}}{1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}}} \right)^2$$

O vetor gradiente da função objetivo assume a forma

$$\nabla F_{OBJ} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R1}} \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R2}} \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R3}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -2 \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(q_i^{exp} - \frac{K_{R1} \cdot C_i^{exp}}{1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}}} \right) \cdot \left(\frac{C_i^{exp}}{1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}}} \right) \\ 2 \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(q_i^{exp} - \frac{K_{R1} \cdot C_i^{exp}}{1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}}} \right) \cdot \left(\frac{K_{R1} \cdot (C_i^{exp})^{1+K_{R3}}}{(1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}})^2} \right) \\ 2 \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(q_i^{exp} - \frac{K_{R1} \cdot C_i^{exp}}{1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}}} \right) \cdot \left(\frac{K_{R1} \cdot K_{R2} \cdot \ln(C_i^{exp}) \cdot (C_i^{exp})^{1+K_{R3}}}{(1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}})^2} \right) \end{bmatrix}$$

As matrizes H_K e G_q podem ser calculadas como

$$H_K = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R1}^2} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R1} \partial K_{R2}} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R1} \partial K_{R3}} \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R2} \partial K_{R1}} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R2}^2} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R2} \partial K_{R3}} \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R3} \partial K_{R1}} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R3} \partial K_{R2}} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R3}^2} \end{bmatrix}$$

onde,

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R1}^2} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(\frac{C_i^{exp}}{1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}}} \right)^2$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R1} \partial K_{R2}} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(q_i^{exp} \cdot \left(\frac{(C_i^{exp})^{1+K_{R3}}}{(1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}})^2} \right) - \left(\frac{2 \cdot K_{R1} \cdot (C_i^{exp})^{2+K_{R3}}}{(1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}})^3} \right) \right)$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R1} \partial K_{R3}} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(q_i^{exp} \cdot \left(\frac{K_{R2} \cdot \ln(C_i^{exp}) \cdot (C_i^{exp})^{1+K_{R3}}}{(1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}})^2} \right) - \left(\frac{2 \cdot K_{R1} \cdot K_{R2} \cdot \ln(C_i^{exp}) \cdot (C_i^{exp})^{2+K_{R3}}}{(1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}})^3} \right) \right)$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R2} \partial K_{R1}} = \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R1} \partial K_{R2}}$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R2}^2} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(q_i^{exp} \cdot \left(\frac{2 \cdot K_{R1} \cdot (C_i^{exp})^{1+2 \cdot K_{R3}}}{(1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}})^3} \right) - \left(\frac{3 \cdot K_{R1}^2 \cdot (C_i^{exp})^{2+2 \cdot K_{R3}}}{(1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}})^4} \right) \right)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R2} \partial K_{R3}} &= 2 \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(q_i^{exp} \cdot K_{R1} \cdot \ln(C_i^{exp}) \cdot \left(\frac{(C_i^{exp})^{1+K_{R3}}}{(1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}})^2} - \frac{2 \cdot K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{1+2K_{R3}}}{(1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}})^3} \right) \right. \\ &\quad \left. + K_{R1}^2 \cdot \ln(C_i^{exp}) \cdot \left(\frac{(C_i^{exp})^{2+K_{R3}}}{(1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}})^3} - \frac{3 \cdot K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{2+2K_{R3}}}{(1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}})^4} \right) \right) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R3} \partial K_{R1}} = \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R1} \partial K_{R3}}$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R3} \partial K_{R2}} = \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R2} \partial K_{R3}}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R3}^2} &= 2 \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(q_i^{exp} \cdot K_{R1} \cdot K_{R2} \cdot (\ln(C_i^{exp}))^2 \cdot \left(\frac{(C_i^{exp})^{1+K_{R3}}}{(1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}})^2} - \frac{2 \cdot K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{1+2K_{R3}}}{(1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}})^3} \right) \right. \\ &\quad \left. - K_{R1} \cdot K_{R2} \cdot (\ln(C_i^{exp}))^2 \cdot \left(\frac{(C_i^{exp})^{2+3K_{R3}}}{(1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}})^3} - \frac{3 \cdot K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{2+2K_{R3}}}{(1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}})^4} \right) \right) \end{aligned}$$

Cálculo da matriz G_q

$$G_q = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R1} \partial q_1^{exp}} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R1} \partial q_2^{exp}} & \cdots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R1} \partial q_{NE}^{exp}} \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R2} \partial q_1^{exp}} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R2} \partial q_2^{exp}} & \cdots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R2} \partial q_{NE}^{exp}} \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R3} \partial q_1^{exp}} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R3} \partial q_2^{exp}} & \cdots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R3} \partial q_{NE}^{exp}} \end{bmatrix}$$

onde,

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R1} \partial q_i^{exp}} = -2 \cdot \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(\frac{C_i^{exp}}{1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}}} \right)$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R2} \partial q_i^{exp}} = 2 \cdot \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(\frac{K_{R1} \cdot (C_i^{exp})^{1+K_{R3}}}{(1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}})^2} \right)$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial K_{R3} \partial q_i^{exp}} = 2 \cdot \left(\frac{1}{\sigma_{qi}^2} \right) \cdot \left(\frac{K_{R1} \cdot K_{R2} \cdot \ln(C_i^{exp}) \cdot (C_i^{exp})^{1+K_{R3}}}{(1 + K_{R2} \cdot (C_i^{exp})^{K_{R3}})^2} \right)$$

Ao substituir as matrizes H_K , G_q e V_q na equação (3.3), obtém-se a variância dos parâmetros estimados para a isoterma de Redlich-Peterson.

3.2. Formulação do modelo matemático para a biossorção em batelada

O modelo matemático para biossorção em batelada considera um reator de volume constante com concentração inicial C_0 . O soluto é adsorvido na macrófita aquática até o equilíbrio ser atingido. Na formulação do modelo assume-se que o processo apresenta volume constante, densidade constante, não ocorre dessorção durante o processo e que o chumbo adsorvido está em equilíbrio com aquele presente na solução.

O balanço de massa para o processo equação (3.6)

$$[entrada] - [saída] = [acúmulo] \quad (3.6)$$

O sistema estudado pode ser representado pelo esquema apresentado na Figura 2,

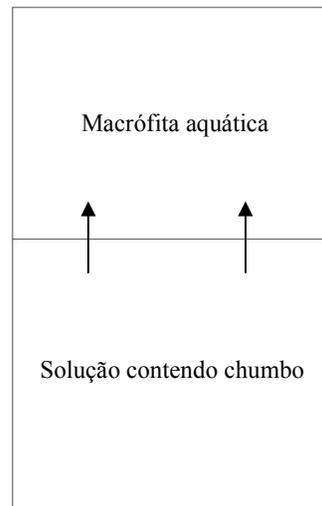


Figura 2: Representação do sistema estudado contendo a macrófita aquática e a solução com chumbo.

O balanço de massa para a fase líquida é descrito pela equação (3.7).

$$\frac{dC_i}{dt} = 0 - K_{TM_1} \cdot (C_i - C_e) \quad (3.7)$$

Como o processo ocorre em batelada a entrada é nula, restando apenas o termo de saída e acúmulo no balanço da fase líquida.

Ao rearranjar a equação (3.7), tem-se:

$$\frac{dC_i}{dt} = -K_{TM_1} \cdot (C_i - C_e) \quad (3.8)$$

A condição inicial é representada pela equação (3.9).

$$C_i(t = 0) = C_0 \quad (3.9)$$

Onde

C_i é a concentração de chumbo na solução, (mg.L^{-1});

C_e é a concentração de chumbo na solução no equilíbrio, (mg.L^{-1});

C_0 é a concentração inicial de chumbo na solução, (mg.L^{-1});

K_{TM_1} é o coeficiente de transferência de massa, (h^{-1});

t é o tempo, (s).

O balanço de massa para a fase sólida é descrito pela equação 3.10.

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \cdot K_{TM_1} \cdot (C_i - C_e) - 0 \quad (3.10)$$

Para a fase sólida o termo de entrada é a saída da fase líquida e como não ocorre retirada da fase sólida durante o processo logo o termo de saída para a fase é nulo, rearranjando a equação (3.10), obtém

$$\frac{dq}{dt} = K_{TM_2} \cdot (C_i - C_e) \quad (3.11)$$

Onde

$$K_{TM_2} = \alpha \cdot K_{TM_1} \quad (3.12)$$

A condição inicial é representada pela equação (3.13).

$$q(t = 0) = 0 \quad (3.13)$$

Onde

q é a quantidade de material adsorvido por g de adsorvente, ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

α é a constante de proporcionalidade, por exemplo, para levar em conta efeitos de porosidade do sistema

C_i é a concentração de chumbo na solução, ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

C_e é a concentração de chumbo na solução no equilíbrio, ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

A dinâmica do processo de biossorção em batelada é representada pelo sistema composto pelas equações do balanço de massa da fase fluida (equação 3.8) e do balanço da fase sólida (equação 3.11), esse sistema de equações mostra claramente que q é função da concentração de chumbo da fase fluida.

O valor dos parâmetros K_{TM1} e K_{TM2} foram obtidos através de ajuste dos dados experimentais, usando como função objetivo a soma das diferenças ao quadrado entre dados experimentais e valores preditos pelo modelo, descrita pela equação (3.14)

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^{NE} (q_i^{exp} - q_i^{mod})^2 + \sum_{i=1}^{NE} (C_i^{exp} - C_i^{mod})^2 \quad (3.14)$$

A função objetivo foi resolvida utilizando o pacote DASSL (Petzold, 1989).

O sistema de equações gerado para os dados experimentais foi resolvido utilizando a rotina IMSL do software Fortran (Compaq Visual Fortran 6.0).

3.2.1. Determinação da dinâmica utilizando a isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é representada pela equação (1.1).

$$q_e = \frac{K_{L1} \cdot C_e}{1 + K_{L2} \cdot C_e} \quad (1.1)$$

Para essa equação o acúmulo da fase sólida assume a forma,

$$\frac{dq}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{K_{L1} \cdot C_e}{1 + K_{L2} \cdot C_e} \right) \quad (3.15)$$

$$\frac{dq}{dt} = K_{L1} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{C_e}{1 + K_{L2} \cdot C_e} \right) \quad (3.16)$$

$$\frac{dq}{dt} = \left(\frac{dC_i}{dt} \right) \cdot K_{L1} \cdot \left(\frac{1}{1 + K_{L2} \cdot C_e} \right) \cdot \left(1 - \frac{K_{L2} \cdot C_e}{1 + K_{L2} \cdot C_e} \right) \quad (3.17)$$

rearranjando a equação (3.17), temos:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{K_{TM2} \cdot (C_i - C_e)}{K_{L1} \cdot \left(\frac{1}{1 + K_{L2} \cdot C_e} \right) \cdot \left(1 - \frac{K_{L2} \cdot C_e}{1 + K_{L2} \cdot C_e} \right)} \quad (3.18)$$

Para a isoterma de Langmuir o sistema que determina à dinâmica é composto pelas equações (3.8) e (3.18).

3.2.2. Determinação da dinâmica utilizando a isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é representada pela equação (1.2).

$$q_e = K_{F1} \cdot (C_e)^{K_{F2}} \quad (1.2)$$

Para essa equação o acúmulo da fase sólida assume a forma,

$$\frac{dq}{dt} = K_{F1} \cdot K_{F2} \cdot C_e^{K_{F2}-1} \cdot \frac{dC_i}{dt} \quad (3.19)$$

rearranjando a equação (3.19), tem-se:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{K_{TM2} \cdot (C_i - C_e)}{K_{F1} \cdot K_{F2} \cdot C_e^{K_{F2}-1}} \quad (3.20)$$

Para a isoterma de Freundlich o sistema que determina à dinâmica é composto pelas equações (3.7) e (3.20).

3.2.3. Determinação da dinâmica utilizando a isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é representada pela equação (1.3).

$$q_e = \frac{K_{R1} \cdot C_e}{1 + K_{R2} \cdot C_e^{K_{R3}}} \quad (1.3)$$

Para essa equação o acúmulo da fase sólida assume a forma,

$$\frac{dq}{dt} = K_{R1} \cdot \left[\frac{dC_i}{dt} \cdot \left(\frac{1}{1 + K_{R2} \cdot C_e^{K_{R3}}} \right) + \frac{dC_i}{dt} \cdot \left(\frac{-1 \cdot C_e^{K_{R3}-1} \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}}{(1 + K_{R2} \cdot C_e^{K_{R3}})^2} \right) \right] \quad (3.21)$$

rearranjando a equação (3.21), tem-se:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{K_{TM_2} \cdot (C_i - C_e)}{K_{R1} \cdot \left(\frac{1}{1 + K_{R2} \cdot C_e^{K_3}} \right) \cdot \left(1 - \frac{C_e^{K_{R3}} \cdot K_{R2} \cdot K_{R3}}{1 + K_{R2} \cdot C_e^{K_{R3}}} \right)} \quad (3.22)$$

Para a isoterma de Redlich-Peterson o sistema que determina a dinâmica é composto pelas equações (3.8) e (3.22).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise de variância ANOVA

Os dados experimentais obtidos de concentração de chumbo, pH e oxigênio dissolvido foram submetidos a análise de variância, ANOVA.

4.1.1. Análise de variância ANOVA, para a concentração de chumbo

Os valores obtidos experimentalmente para a concentração de chumbo adsorvido, estão apresentados nas Tabela 1, Tabela 3, Tabela 5, Tabela 7, Tabela 9, Tabela 11 e Tabela 13 foram submetidos à análise de variância, ANOVA, e os resultados estão nas Tabela 2, Tabela 4, Tabela 6, Tabela 8, Tabela 10, Tabela 12 e Tabela 14.

Tabela 1: Dados da concentração de chumbo (mg.L^{-1}) em função da concentração de biomassa (g.L^{-1}) para o tempo de 3 horas.

	r: massa da macrófita úmida (g) / volume de solução (L)					
		5	10	20	40	50
Concentração $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (mg.L^{-1})	10	2,46	3,38	5,21	8,40	8,43
	15	2,73	3,80	7,21	12,29	12,99
	30	3,00	4,00	9,13	21,25	22,80
	60	4,00	7,14	12,42	34,00	39,00
	120	5,45	8,00	21,47	52,72	60,80

Tabela 2: Análise de variância da concentração de chumbo para o tempo de 3 horas.

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=1848,741	4	MQL=462,1852
Colunas	SQC=2736,791	4	MQC=684,1978
Residual	SQR=1465,33	16	MQR=91,58313
Total	SQT=050,862	24	$F^l=5,04662$
			$F^c=7,470784$

Tabela 3: Dados da concentração de chumbo (mg.L^{-1}) em função da concentração de biomassa (g.L^{-1}) para o tempo de 6 horas.

	r: massa da macrófita úmida (g) / volume de solução (L)					
		5	10	20	40	50
Concentração $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (mg.L^{-1})	10	4,32	5,24	7,08	9,40	9,45
	15	4,37	5,56	9,17	13,62	13,80
	30	4,50	7,00	13,59	24,09	25,60
	60	7,60	9,21	15,45	37,60	43,00
	120	8,18	11,00	25,37	57,60	64,30

Tabela 4: Análise de variância da concentração de chumbo para o tempo de 6 horas.

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=2214,966	4	MQL=553,7416
Colunas	SQC=2736,791	4	MQC=693,7587
Residual	SQR=2775,035	16	MQR=100,256
Total	SQT=6594,096	24	$F^l=5,523279$
			$F^c=6,919875$

Tabela 5: Dados da concentração de chumbo (mg.L^{-1}) em função da concentração de biomassa (g.L^{-1}) para o tempo de 9 horas.

	r: massa da macrófita úmida (g) / volume de solução (L)					
		5	10	20	40	50
Concentração $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (mg.L^{-1})	10	5,13	6,02	7,87	9,60	9,62
	15	5,60	7,66	11,74	14,21	14,25
	30	6,50	7,50	21,00	27,97	28,10
	60	9,01	10,20	19,48	39,00	44,00
	120	9,90	12,75	26,35	58,56	66,60

Tabela 6: Análise de variância da concentração de chumbo para o tempo de 9 horas.

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=2317,36	4	MQL=579,34
Colunas	SQC=2728,29	4	MQC=682,0725
Residual	SQR=1686,164	16	MQR=105,3853
Total	SQT=6731,814	24	$F^l=5,497353$
			$F^c=6,472181$

Tabela 7: Dados da concentração de chumbo (mg.L^{-1}) em função da concentração de biomassa (g.L^{-1}) para o tempo de 12 horas.

	r: massa da macrófita úmida (g) / volume de solução (L)					
		5	10	20	40	50
Concentração $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (mg.L^{-1})	10	5,74	6,88	8,58	9,61	9,64
	15	6,33	8,18	12,59	14,41	14,49
	30	7,50	8,90	22,35	28,16	28,30
	60	11,44	12,21	22,76	40,00	45,00
	120	11,82	13,50	28,30	58,60	67,30

Tabela 8: Análise de variância da concentração de chumbo para o tempo de 12 horas.

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=2493,911	4	MQL=623,4776
Colunas	SQC=2519,627	4	MQC=629,9067
Residual	SQR=1642,808	16	MQR=102,6755
Total	SQT=6656,345	24	$F^l=6,072312$
			$F^c=6,134928$

Tabela 9: Dados da concentração de chumbo (mg.L^{-1}) em função da concentração de biomassa (g.L^{-1}) para o tempo de 24 horas.

	r: massa da macrófita úmida (g) / volume de solução (L)					
		5	10	20	40	50
Concentração $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (mg.L^{-1})	10	6,65	8,08	9,25	9,89	9,91
	15	7,42	9,51	13,68	14,81	14,82
	30	8,75	10,50	24,10	28,44	28,60
	60	11,60	14,40	24,83	42,00	47,00
	120	12,00	14,30	29,27	59,52	69,00

Tabela 10: Análise de variância da concentração de chumbo para o tempo de 24 horas.

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=2583,968	4	MQL=645,9919
Colunas	SQC=2474,609	4	MQC=618,6522
Residual	SQR=1773,537	16	MQR=110,8461
Total	SQT=6832,114	24	$F^l=5,827828$
			$F^c=5,581182$

Tabela 11: Dados da concentração de chumbo (mg.L^{-1}) em função da concentração de biomassa (g.L^{-1}) para o tempo de 48 horas.

	r: massa da macrófita úmida (g) / volume de solução (L)					
		5	10	20	40	50
Concentração $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (mg.L^{-1})	10	8,26	9,17	9,51	9,89	9,91
	15	8,14	11,09	14,39	14,87	14,90
	30	9,25	11,95	24,79	29,14	29,25
	60	11,60	14,50	28,97	46,23	48,00
	120	12,00	15,00	31,22	60,00	69,70

Tabela 12: Análise de variância da concentração de chumbo para tempo de 48 horas.

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=2730,033	4	MQL=682,5082
Colunas	SQC=2470,091	4	MQC=617,5228
Residual	SQR=1876,533	16	MQR=117,2833
Total	SQT=7076,657	24	$F^l=5,819311$
			$F^c=5,265223$

Tabela 13: Dados da concentração de chumbo (mg.L^{-1}) em função da concentração de biomassa (g.L^{-1}) para o tempo de 72 horas.

	r: massa da macrófita úmida (g) / volume de solução (L)					
		5	10	20	40	50
Concentração $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (mg.L^{-1})	10	8,28	9,26	9,51	9,89	9,91
	15	8,95	11,25	14,39	14,89	14,91
	30	9,25	11,95	25,69	29,65	29,71
	60	11,60	14,50	30,00	47,50	49,50
	120	12,00	15,00	32,20	60,00	70,00

Tabela 14: Análise de variância da concentração de chumbo para o tempo de 72 horas.

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=2803,555	4	MQL=700,8880
Colunas	SQC=2535,770	4	MQC=633,9425
Residual	SQR=1931,903	16	MQR=120,7439
Total	SQT=7271,228	24	$F^l=5,804754$
			$F^c=5,250306$

O estudo estatístico foi realizado para o nível de confiança de 95% e o fator do teste de Fischer crítico ($F_{\text{crítico}}$) é igual a 3,01 para um conjunto de estudados, os valores do fator de Fischer para as linhas (F^l), representam a concentração inicial de chumbo

(efeito-linha), e os valores do fator de Fischer para as colunas (F^c), representam a concentração de biomassa (efeito-coluna), os F^l (efeito-linha) e F^c (efeito-coluna) foram superiores ao valor $F_{\text{crítico}}$ em todos os tempos avaliados, mostrando que os parâmetros concentração inicial de chumbo e concentração de biomassa apresentam significância estatística no processo de bioissorção de chumbo utilizando macrófita aquática *Eichhornia crassipes*.

4.1.2. Análise de variância, ANOVA para o pH

As tabelas 15, 17, 19, 21, 23, 25 e 27 mostram os valores de pH obtidos para os tempos 3, 6, 9, 12, 24, 48 e 72 horas, respectivamente. As concentrações de chumbo utilizadas foram 10, 15, 30, 60, 120 mg.L^{-1} em função da concentração de biomassa (5, 10, 20, 40 e 50 g.L^{-1}) e as tabelas 16, 18, 20, 22, 24, 26 e 28 mostram os resultados obtidos com a análise de variância.

Tabela 15: Dados de pH da solução para o tempo 3 horas.

	r: massa úmida (g) / volume de solução (L)						
		5	10	20	40	50	Médias
Concentração $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (mg.L^{-1})	10	6,25	6,16	6,48	6,50	6,66	6,45
	15	5,91	5,96	6,01	6,19	6,40	6,09
	30	6,43	6,15	6,65	6,36	6,32	6,38
	60	6,58	6,61	6,28	6,36	6,30	6,43
	120	6,41	6,44	6,46	6,36	6,65	6,46
	Médias	6,32	6,26	6,38	6,35	6,47	

Tabela 16: Análise de variância dos dados de pH para o tempo de 3 horas.

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=0,473904	4	MQL=0,118476
Colunas	SQC=0,112824	4	MQC=0,028206
Residual	SQR=0,462896	16	MQR=0,028931
Total	SQT=1,049624	24	$F^l=4,095123$
			$F^c=0,974940$

Tabela 17: Dados de pH da solução para o tempo 6 horas.

	r: massa da macrófita úmida (g) / volume de solução (L)						
		5	10	20	40	50	Médias
Concentração Pb(NO ₃) ₂ (mg.L ⁻¹)	10	6,06	6,02	6,36	6,43	6,61	6,30
	15	5,78	5,91	5,97	5,99	6,16	5,96
	30	6,32	6,08	6,60	6,31	6,22	6,31
	60	6,51	6,55	6,26	6,32	6,23	6,37
	120	6,33	6,37	6,38	6,29	6,60	6,39
	Médias	6,20	6,19	6,31	6,27	6,36	

Tabela 18: Análise de variância dos dados de pH para o tempo de 6 horas.

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=0,614816	4	MQL=0,153704
Colunas	SQC=0,113336	4	MQC=0,028334
Residual	SQR=0,504424	16	MQR=0,031526
Total	SQT=1,232576	24	F ^l =4,875391
			F ^c =0,898736

Tabela 19: Dados de pH da solução para o tempo 9 horas.

	r: massa da macrófita úmida (g) / volume de solução (L)						
		5	10	20	40	50	Médias
Concentração Pb(NO ₃) ₂ (mg.L ⁻¹)	10	6,00	5,93	6,24	6,40	6,60	6,23
	15	5,75	5,88	5,92	5,94	6,07	5,91
	30	6,29	6,01	6,55	6,26	6,16	6,25
	60	6,49	6,49	6,22	6,27	6,18	6,33
	120	6,24	6,30	6,30	6,19	6,56	6,32
	Médias	6,15	6,12	6,25	6,21	6,31	

Tabela 20: Análise de variância dos dados de pH para o tempo de 9 horas.

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=0,586896	4	MQL=0,146724
Colunas	SQC=0,114976	4	MQC=0,028744
Residual	SQR=0,575224	16	MQR=0,035952
Total	SQT=1,277096	24	F ^l =4,081165
			F ^c =0,799522

Tabela 21: Dados de pH da solução para o tempo 12 horas.

	r: massa da macrófita úmida (g) / volume de solução (L)						
		5	10	20	40	50	Médias
Concentração Pb(NO ₃) ₂ (mg.L ⁻¹)	10	5,97	5,9	6,24	6,4	6,6	6,22
	15	5,75	5,85	5,9	5,91	6,05	5,89
	30	6,28	5,96	6,46	6,25	6,15	6,22
	60	6,48	6,49	6,22	6,22	6,18	6,32
	120	6,17	6,24	6,25	6,19	6,56	6,28
	Médias	6,13	6,09	6,21	6,19	6,31	

Tabela 22: Análise de variância dos dados de pH para o tempo de 12 horas

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=0,577624	4	MQL=0,144406
Colunas	SQC=0,142344	4	MQC=0,035586
Residual	SQR=0,576776	16	MQR=0,036049
Total	SQT=1,296744	24	F ^l =4,005881
			F ^c =0,98717

Tabela 23: Dados de pH da solução para o tempo 24 horas.

	r: massa da macrófita úmida (g) / volume de solução (L)						
		5	10	20	40	50	Médias
Concentração Pb(NO ₃) ₂ (mg.L ⁻¹)	10	5,97	5,90	6,24	6,40	6,60	6,22
	15	5,75	5,85	5,90	5,91	6,05	5,89
	30	6,28	5,96	6,46	6,22	6,15	6,21
	60	6,48	6,49	6,22	6,22	6,18	6,32
	120	6,17	6,24	6,25	6,19	6,56	6,28
	Médias	6,13	6,09	6,21	6,19	6,31	

Tabela 24: Análise de variância dos dados de pH para o tempo de 24 horas

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=0,575776	4	MQL=0,143944
Colunas	SQC=0,142056	4	MQC=0,035514
Residual	SQR=0,575984	16	MQR=0,035999
Total	SQT=1,293816	24	F ^l =3,998556
			F ^c =0,986527

Tabela 25: Dados de pH da solução para o tempo 48 horas.

	r: massa da macrófita úmida (g) / volume de solução (L)						
		5	10	20	40	50	Médias
Concentração Pb(NO ₃) ₂ (mg.L ⁻¹)	10	5,97	5,90	6,24	6,40	6,60	6,22
	15	5,75	5,85	5,90	5,91	6,05	5,89
	30	6,28	5,96	6,46	6,22	6,15	6,21
	60	6,48	6,49	6,22	6,22	6,18	6,32
	120	6,17	6,24	6,25	6,19	6,56	6,28
	Médias	6,13	6,09	6,21	6,19	6,31	

Tabela 26: Análise de variância dos dados de pH para o tempo de 48 horas.

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=0,575776	4	MQL=0,143944
Colunas	SQC=0,142056	4	MQC=0,035514
Residual	SQR=0,575984	16	MQR=0,035999
Total	SQT=1,293816	24	F ^l =3,998556
			F ^c =0,986527

Tabela 27: Dados de pH da solução para o tempo de 72 horas.

	r: massa da macrófita úmida (g) / volume de solução (L)						
		5	10	20	40	50	Médias
Concentração Pb(NO ₃) ₂ (mg.L ⁻¹)	10	5,97	5,90	6,24	6,40	6,60	6,22
	15	5,75	5,85	5,90	5,91	6,05	5,89
	30	6,28	5,96	6,46	6,22	6,15	6,21
	60	6,48	6,49	6,22	6,22	6,18	6,32
	120	6,17	6,24	6,25	6,19	6,56	6,28
	Médias	6,13	6,09	6,21	6,19	6,31	

Tabela 28: Análise de variância dos dados de pH para o tempo de 72 horas.

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=0,575776	4	MQL=0,143944
Colunas	SQC=0,142056	4	MQC=0,035514
Residual	SQR=0,575984	16	MQR=0,035999
Total	SQT=1,293816	24	F ^l =3,998556
			F ^c =0,986527

O resultado da aplicação do método ANOVA foi exibido nas tabelas 16, 18, 20, 22, 24, 26 e 28, o valor do fator F^l (efeito-linha, relativo à concentração inicial de chumbo) para todos os tempos estudados é superior ao valor de $F_{crítico}=3,01$ (para o conjunto de dados estudados e nível de confiança de 95%), logo a concentração inicial de chumbo leva a diferenças estatisticamente significativas para os valores do pH, já o valor do fator F^c (efeito-coluna, relativo a concentração de biomassa) em todos os tempos observados foi inferior ao valor do $F_{crítico}=3,01$, sendo assim a variação da concentração de biomassa do processo não gera diferenças estatisticamente significativas para o pH. Os resultados da análise de variância mostraram também que partir do tempo 24 horas os valores dos fatores F^l e F^c passam a não mais sofrer alterações indicando que quando o tempo for suficientemente grande o efeito concentração inicial de chumbo sobre o pH se tornam constantes.

4.1.3. Análise de variância, ANOVA para a concentração de oxigênio dissolvido

As tabelas 29, 31, 33, 35, 37, 39 e 41 mostram as concentrações de oxigênio dissolvido para os tempos 3, 6, 9, 12, 24, 48 e 72 horas, respectivamente. As concentrações de chumbo utilizadas foram 10, 15, 30, 60, 120 $mg.L^{-1}$) em função da concentração de biomassa (5, 10, 20, 40 e 50 $g.L^{-1}$) e as tabelas 30, 32, 34, 36, 38, 40 e 42 mostram os resultados obtidos com a análise de variância

Tabela 29: Dados da concentração de oxigênio dissolvido ($mg.L^{-1}$) para o tempo de 3 horas.

	r: massa úmida (g) / volume de solução (L)						
		5	10	20	40	50	Médias
Concentração $Pb(NO_3)_2$ ($mg.L^{-1}$)	10	6,54	6,32	6,27	6,60	6,30	6,41
	15	6,50	6,31	6,27	6,30	6,32	6,34
	30	6,15	6,19	6,24	6,17	6,14	6,18
	60	6,40	6,38	6,17	6,05	6,21	6,24
	120	6,10	6,17	6,19	6,21	6,10	6,15
	Médias	6,34	6,27	6,23	6,27	6,21	

Tabela 30: Análise de variância dos dados de concentração de oxigênio dissolvido para o tempo de 3 horas.

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=0,22960	4	MQL=0,05740
Colunas	SQC=0,04688	4	MQC=0,01172
Residual	SQR=0,18312	16	MQR=0,01145
Total	SQT=0,45960	24	F ^l =5,01529
			F ^c =1,02403

Tabela 31: Dados da concentração de oxigênio dissolvido (mg.L⁻¹) para o tempo de 6 horas.

	r: massa da macrófita úmida (g) / volume de solução (L)						
		5	10	20	40	50	Médias
Concentração Pb(NO ₃) ₂ (mg.L ⁻¹)	10	6,38	6,23	6,12	6,40	6,21	6,27
	15	6,42	6,20	6,20	6,21	6,20	6,25
	30	6,02	6,13	6,12	6,05	6,05	6,07
	60	6,36	6,27	6,08	5,97	6,09	6,15
	120	6,03	6,10	6,12	6,13	6,05	6,09
	Médias	6,24	6,19	6,13	6,15	6,12	

Tabela 32: Análise de variância dos dados de concentração de oxigênio dissolvido para o tempo de 6 horas.

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=0,159056	4	MQL=0,039764
Colunas	SQC=0,049656	4	MQC=0,012414
Residual	SQR=0,161304	16	MQR=0,010082
Total	SQT=0,370016	24	F ^l =3,944254
			F ^c =1,231364

Tabela 33: Dados da concentração de oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}) para o tempo de 9 horas.

	r: massa da macrófita úmida (g) / volume de solução (L)						
		5	10	20	40	50	Médias
Concentração $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (mg.L^{-1})	10	6,32	6,17	6,03	6,33	6,00	6,17
	15	6,33	6,10	6,13	6,12	6,15	6,17
	30	5,90	6,00	6,03	6,00	6,00	5,99
	60	6,27	6,10	6,03	5,90	6,00	6,06
	120	5,97	6,00	6,03	6,05	6,00	6,01
	Médias	6,16	6,07	6,05	6,08	6,03	

Tabela 34: Análise de variância dos dados de concentração de oxigênio dissolvido para o tempo de 9 horas.

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=0,148096	4	MQL=0,037024
Colunas	SQC=0,047536	4	MQC=0,011884
Residual	SQR=0,173504	16	MQR=0,010844
Total	SQT=0,369136	24	$F^l=3,414238$
			$F^c=1,095906$

Tabela 35: Dados da concentração de oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}) para o tempo de 12 horas.

	r: massa da macrófita úmida (g) / volume de solução (L)						
		5	10	20	40	50	Médias
Concentração $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (mg.L^{-1})	10	6,19	6,12	5,96	6,20	5,99	6,09
	15	6,10	6,01	6,00	6,03	6,03	6,03
	30	5,85	5,96	5,97	5,95	5,94	5,93
	60	6,18	6,04	5,91	5,87	5,94	5,99
	120	5,90	5,95	5,95	5,96	5,95	5,94
	Médias	6,04	6,02	5,96	6,00	5,97	

Tabela 36: Análise de variância dos dados de concentração de oxigênio dissolvido para o tempo de 12 horas.

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=0,08732	4	MQL=0,02183
Colunas	SQC=0,0242	4	MQC=0,00605
Residual	SQR=0,10528	16	MQR=0,00658
Total	SQT=0,2168	24	F ^l =3,317629
			F ^c =0,919453

Tabela 37: Dados da concentração de oxigênio dissolvido (mg.L⁻¹) para o tempo de 24 horas.

	r: massa da macrófita úmida (g) / volume de solução (L)						
		5	10	20	40	50	Médias
Concentração Pb(NO ₃) ₂ (mg.L ⁻¹)	10	6,11	6,06	5,90	6,10	6,00	6,03
	15	6,03	5,95	5,97	5,90	5,92	5,95
	30	5,80	5,92	5,90	5,91	5,90	5,89
	60	6,09	6,00	5,85	5,80	5,90	5,93
	120	5,86	5,90	5,90	5,92	5,91	5,90
	Médias	5,98	5,97	5,90	5,93	5,93	

Tabela 38: Análise de variância dos dados de concentração de oxigênio dissolvido para o tempo de 24 horas.

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=0,06928	4	MQL=0,01732
Colunas	SQC=0,01904	4	MQC=0,00476
Residual	SQR=0,08728	16	MQR=0,005455
Total	SQT=0,1756	24	F ^l =3,175069
			F ^c =0,872594

Tabela 39: Dados da concentração de oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}) para o tempo de 48 horas.

	r: massa da macrófita úmida (g) / volume de solução (L)						
		5	10	20	40	50	Médias
Concentração $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (mg.L^{-1})	10	6,03	6,02	6,00	6,07	6,00	6,02
	15	6,00	5,90	5,92	5,85	5,90	5,91
	30	5,75	5,90	5,87	5,90	5,87	5,86
	60	6,00	5,95	5,80	5,78	5,85	5,88
	120	5,80	5,87	5,85	5,85	5,85	5,84
	Médias	5,92	5,93	5,89	5,89	5,89	

Tabela 40: Análise de variância dos dados de concentração de oxigênio dissolvido para o tempo de 48 horas.

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=0,104984	4	MQL=0,026246
Colunas	SQC=0,006344	4	MQC=0,001586
Residual	SQR=0,063616	16	MQR=0,003976
Total	SQT=0,174944	24	$F^l=6,601107$
			$F^c=0,398893$

Tabela 41: Dados da concentração de oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}) para o tempo de 72 horas.

	r: massa úmida (g) / volume de solução (L)						
		5	10	20	40	50	Médias
Concentração $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (mg.L^{-1})	10	6,03	5,97	6,00	6,02	5,99	6,00
	15	5,95	5,85	5,90	5,85	5,85	5,88
	30	5,72	5,90	5,85	5,87	5,85	5,84
	60	5,90	5,88	5,75	5,71	5,85	5,82
	120	5,80	5,85	5,80	5,80	5,80	5,81
	Médias	5,88	5,89	5,86	5,85	5,87	

Tabela 42: Análise de variância dos dados de concentração de oxigênio dissolvido para o tempo de 72 horas.

Origem da variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Médias quadráticas
Linhas	SQL=0,124256	4	MQL=0,031064
Colunas	SQC=0,005016	4	MQC=0,001254
Residual	SQR=0,054224	16	MQR=0,003389
Total	SQT=0,183496	24	$F^l=9,166126$
			$F^c=0,370021$

Aos dados de concentração de oxigênio também foi aplicado o método de análise de variância, o valor de $F_{\text{crítico}}$ é igual a 3,01 (para um conjunto de dados estudados e com nível de confiança de 95%), o fator F^l (efeito-linha, relativo à concentração inicial de chumbo) para todos os tempos avaliados foi superiores ao fator $F_{\text{crítico}}$, segundo a qual concluí-se que a concentração inicial de chumbo é estatisticamente significativa para a concentração de oxigênio dissolvido, ao passo que F^c (efeito-coluna, relativo a concentração de biomassa) para os mesmos tempos é inferior a $F_{\text{crítico}}$ mostrando que a relação de biomassa não leva a diferenças estatisticamente significativa na concentração de oxigênio dissolvido.

4.2. Modelo dinâmico aplicado ao efluente sintético

O modelo dinâmico utiliza as equações de balanço de massa para as fases sólida e fluida combinada as condições de equilíbrio, que foram determinados a partir das isotermas.

O estudo do equilíbrio da biossorção dos metais pesados foram realizados utilizando modelos de isoterma de adsorção. Os modelos utilizados foram os de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

Para o estudo do equilíbrio do efluente sintético, as concentrações iniciais de chumbo foram 10, 15, 30, 60 e 120 mg.L^{-1} , foram também estudadas 5 concentrações de biomassa 5, 10, 20, 40 e 50 g.L^{-1} .

As Figuras 3, 5, 7, 9 e 11 apresentam os perfis obtidos para a isoterma de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para as concentrações de biomassa 5, 10, 20, 40 e 50 g.L^{-1} respectivamente. E as Figuras 4, 6, 8, 10 e 12 apresentam o comportamento de q_{exp} versus q_{mod} .

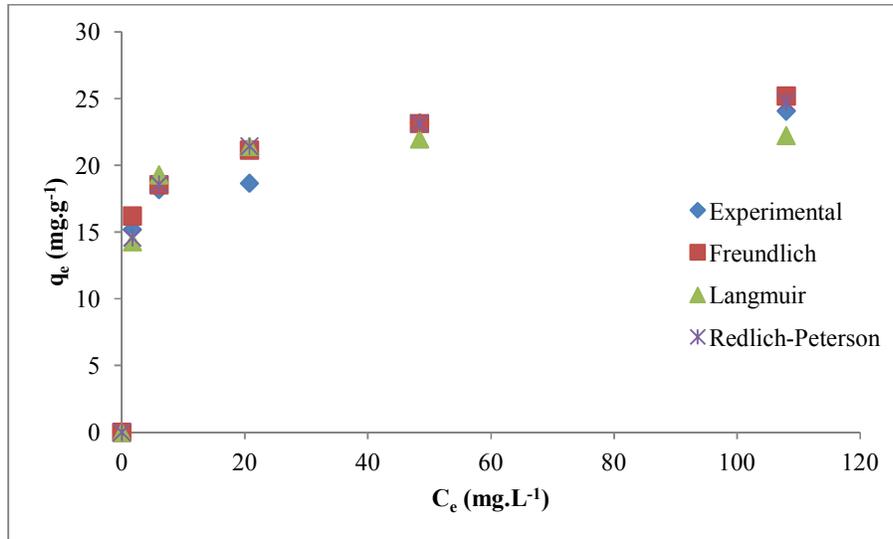


Figura 3: Isotermas de biossorção do chumbo para concentração de biomassa de 5 g.L⁻¹.

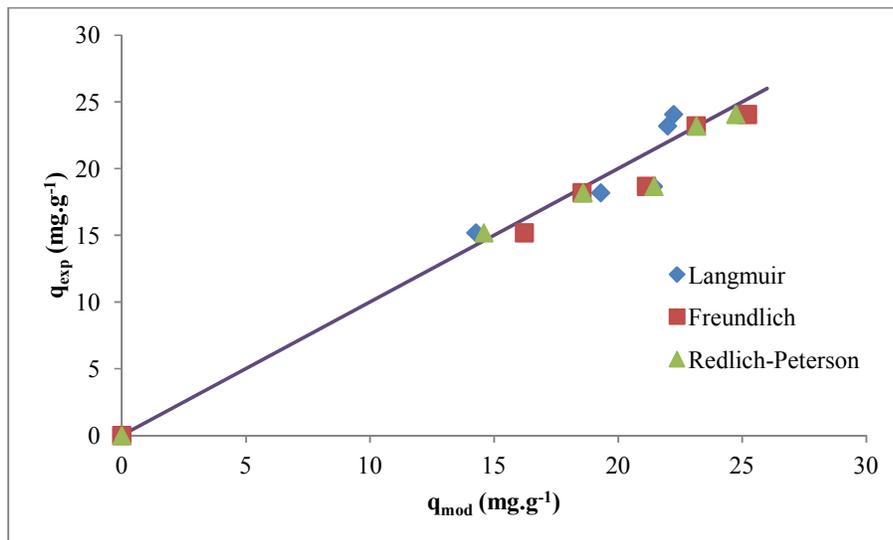


Figura 4: Exibe os valores de q_{exp} versus q_{mod} para as isotermas avaliadas com concentração de biomassa de 5 g.L⁻¹.

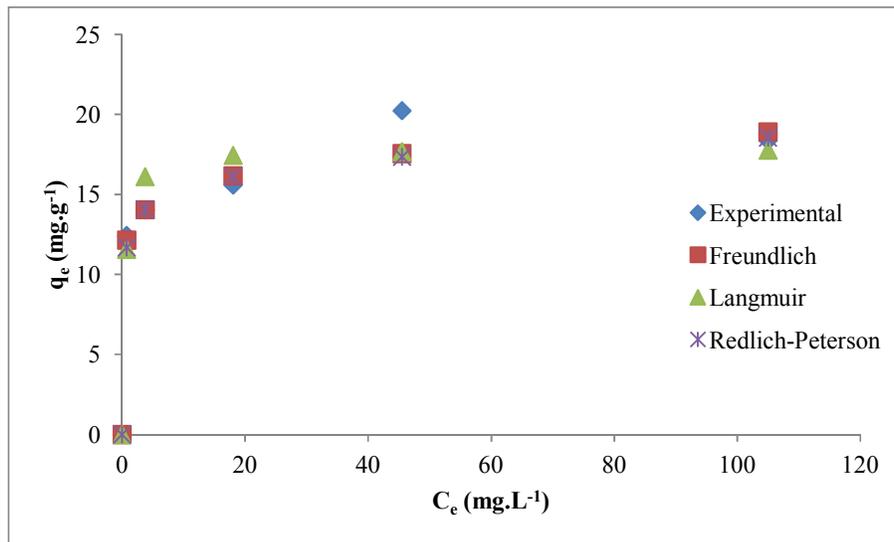


Figura 5: Isotermas de biossorção do chumbo para concentração de biomassa de 10 g.L⁻¹.

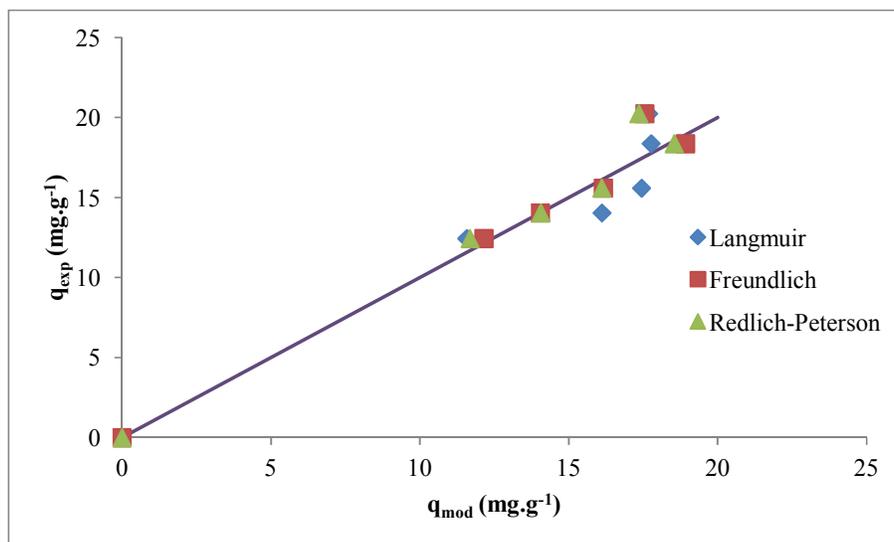


Figura 6: Exibe os valores de q_{exp} versus q_{mod} para as isotermas avaliadas com concentração de biomassa de 10 g.L⁻¹.

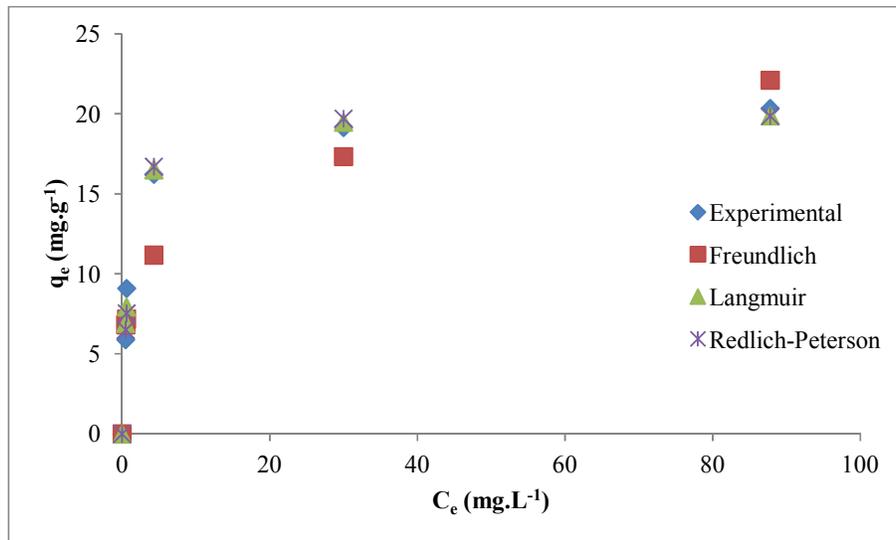


Figura 7: Isotermas de biossorção do chumbo para concentração de biomassa de 20 g.L⁻¹.

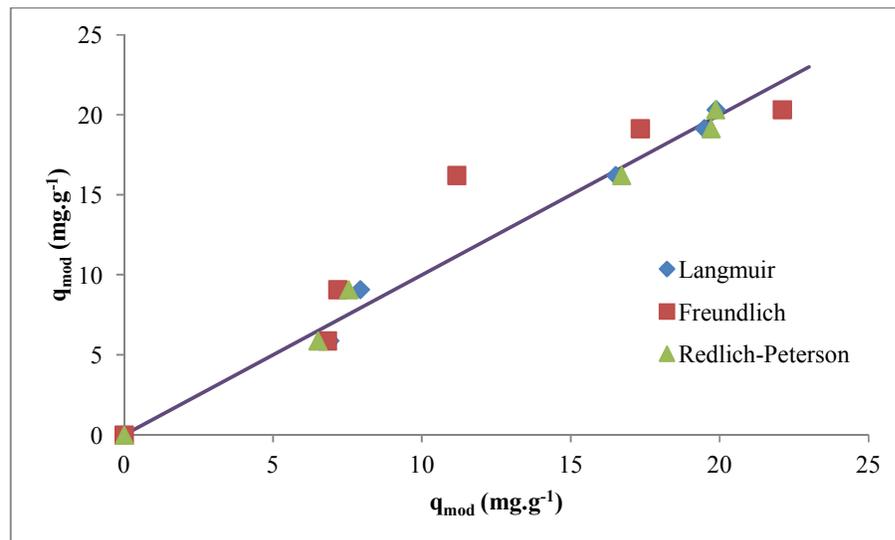


Figura 8: Exibe os valores de q_{exp} versus q_{mod} para as isotermas avaliadas com concentração de biomassa de 20 g.L⁻¹.

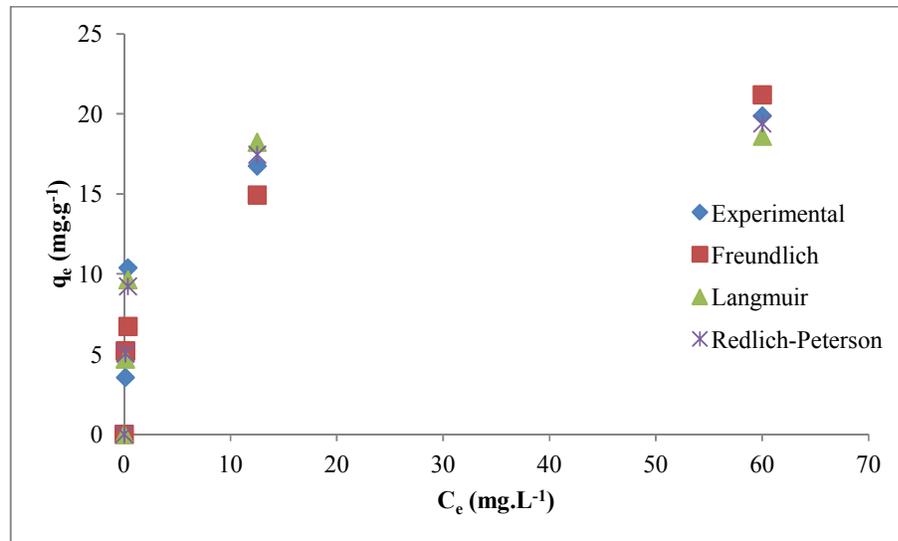


Figura 9: Isotermas de biossorção do chumbo para concentração de biomassa de 40 g.L⁻¹.

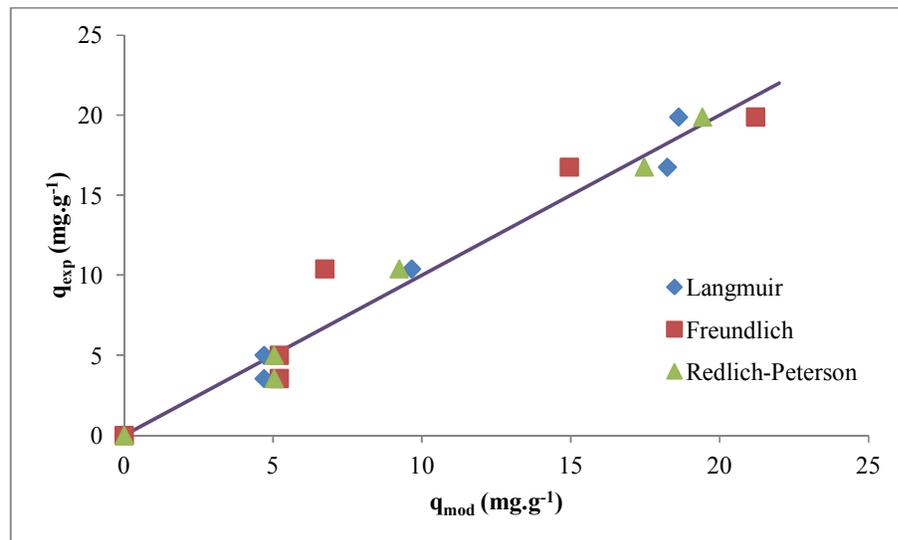


Figura 10: Exibe os valores de q_{exp} versus q_{mod} para as isotermas avaliadas com concentração de biomassa de 40 g.L⁻¹.

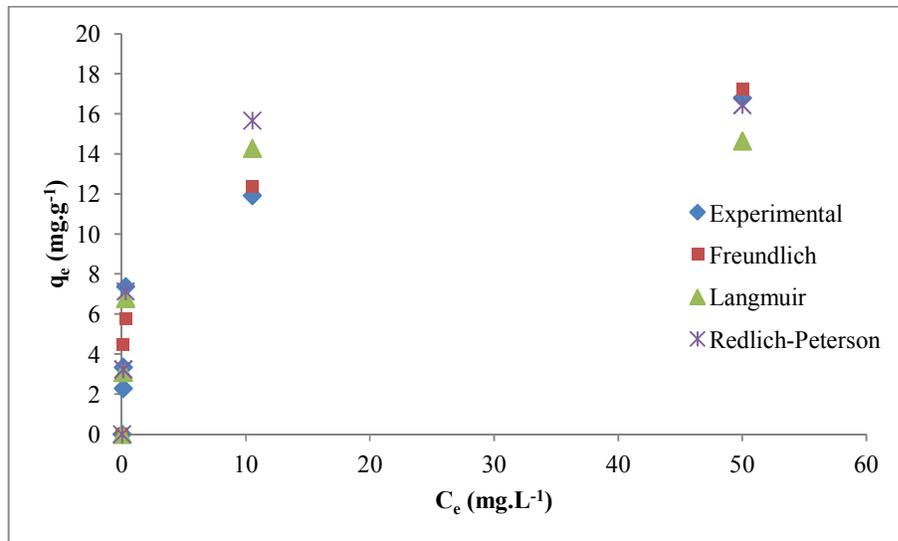


Figura 11: Isotermas de biossorção de chumbo para concentração de biomassa de 50 g.L⁻¹.

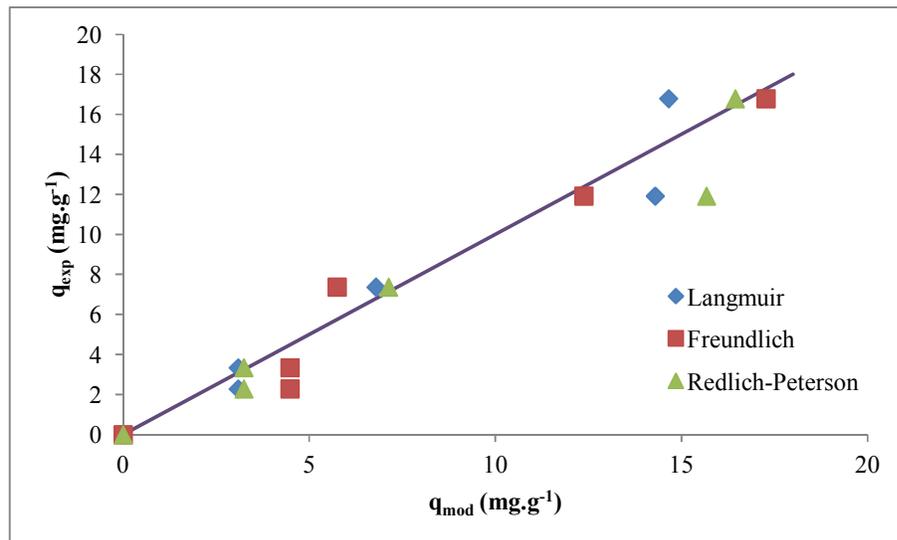


Figura 12: Exibe os valores de q_{exp} versus q_{mod} para as isotermas avaliadas com concentração de biomassa de 50 g.L⁻¹.

As constantes das Isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson obtidas para os dados experimentais e os coeficientes de correlação são apresentadas na Tabela 43, 44 e 45.

Tabela 43: Apresenta as constantes da isoterma de Langmuir para o efluente sintético.

Isoterma de Langmuir							
$r \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$	K_{L1}	δ_{KL1}	K_{L2}	δ_{KL2}	F_{OBJ}	R^2	F_{exp}
5	22,79	0,40	1,02	1,83E-02	148,843	0,97	3,8819
10	44,62	1,05	2,50	6,38E-02	91,199	0,95	3,7959
20	21,49	0,38	1,07	2,61E-02	63,387	0,99	3,9594
40	56,97	0,46	3,04	3,26E-02	282,360	0,96	3,8546
50	43,39	0,53	2,94	5,94E-02	985,939	0,93	3,7357

Tabela 44: Apresenta as constantes da isoterma de Freundlich para o efluente sintético.

Isoterma de Freundlich							
$r \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$	K_{F1}	δ_{KF1}	K_{F2}	δ_{KF2}	F_{OBJ}	R^2	F_{exp}
5	15,31	0,19	0,11	3,1E-03	101,521	0,99	4,3532
10	12,49	0,11	0,09	6,2E-03	19,030	0,92	3,6875
20	8,02	0,07	0,23	2,9E-03	752,447	0,98	3,9311
40	8,51	0,03	0,22	1,3E-03	869,489	0,97	3,9106
50	7,49	0,03	0,21	1,2E-03	3526,578	0,96	3,8615

Tabela 45: Apresenta as constantes da isoterma de Redlich-Peterson para o efluente sintético.

Isoterma de Redlich-Peterson									
r (g.L ⁻¹)	K _{R1}	δ _{KR1}	K _{R2}	δ _{KR2}	K _{R3}	δ _{KR3}	F _{OBJ}	R ²	F _{exp}
5	42,35	3,58E-02	2,42	2,95E-05	0,93	5,93E-07	118,84	0,99	1,6291
10	216,12	6,03E-01	16,74	4,02E-03	0,92	7,16E-05	23,95	0,90	1,3571
20	18,99	1,37E-01	0,89	2,06E-03	1,01	8,01E-05	107,37	0,99	1,5420
40	73,02	2,95E-01	4,75	6,09E-03	0,94	4,99E-05	129,02	0,95	1,4262
50	45,84	1,69E-01	2,93	3,36E-03	0,99	4,48E-05	571,89	0,99	1,7709

As Tabela 43, 44 e 45 mostram ainda os valores de F_{exp} calculados para avaliar possíveis influências estatisticamente significativas entre as condições testadas para o nível de confiança de 95%, o valor de $F_{crítico}$ para o conjunto de dados avaliados foi de 9,12, logo $F_{exp} < F_{crítico}$ em todos os casos, evidenciando que as diferenças entre dados experimentais e preditos não é significativa ocorrendo devido a flutuações aleatórias.

Os valores apresentados na Tabela 43 mostram que o modelo de Langmuir ajusta-se relativamente bem aos dados experimentais sendo o pior ajuste encontrado para a concentração de biomassa de 50 g.L⁻¹, como pode ser observado pelos valores dos coeficientes de correlação, R^2 , apresentados.

A Tabela 45 apresenta os valores das constantes fornecidas pelo modelo de Freundlich e o coeficiente de correlação, R^2 , apresentando um bom ajuste aos dados do efluente sintético, para algumas condições forneceu melhores ajustes que os obtidos pelo modelo de Langmuir, como pode ser observado pelos valores dos coeficientes de correlação. Os elevados valores das constantes K_{F1} e K_{F2} mostram uma fácil adsorção do metal na biomassa. O valor de K_{F2} que é relativo à distribuição dos íons nos sítios ativos tem para todas as condições de concentração de biomassa valores inferiores a uma unidade, indicando que o íon estudado é facilmente adsorvido nas condições avaliadas.

Os valores apresentados na Tabela 48 mostram que o modelo de Redlich-Peterson forneceu o melhor ajuste aos dados experimentais para as concentrações de biomassa de 5, 20 e 50 mg.L⁻¹, como pode ser observado pelos valores dos coeficientes de correlação, R^2 , apresentados.

Em todas as condições avaliadas as isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson apresentaram formas convexas, favoráveis, para essa geometria o material adsorvido permanece preferencialmente no adsorvente, a biomassa.

As Figuras 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36 e 37 apresentam o perfil dinâmico dos dados experimentais (efluente sintéticos) e o fornecido pelo modelo dinâmico, utilizando as isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, na macrófita aquática.

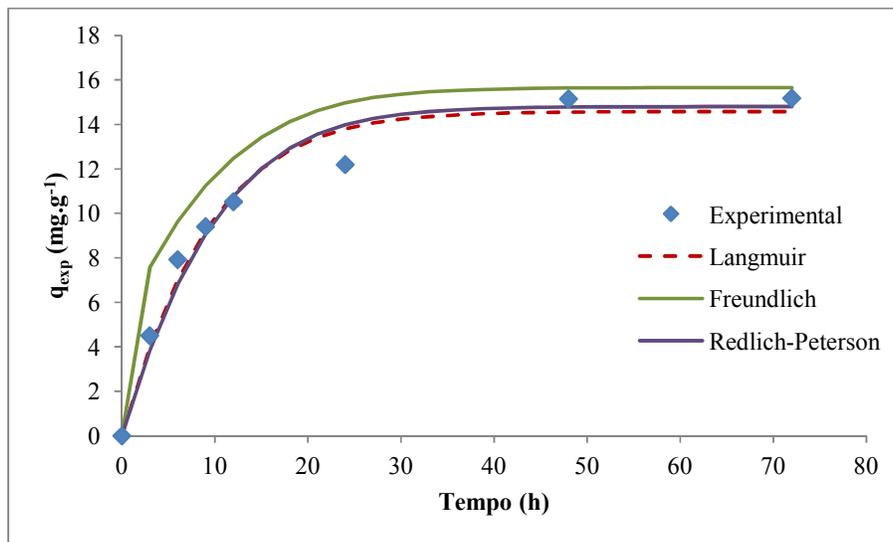


Figura 13: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 5 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 10 mg.L^{-1} .

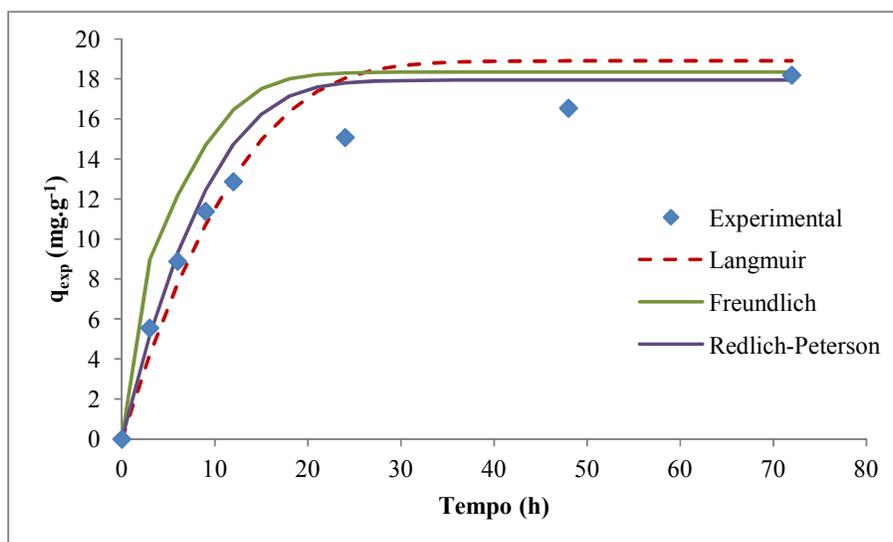


Figura 14: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 5 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 15 mg.L^{-1} .

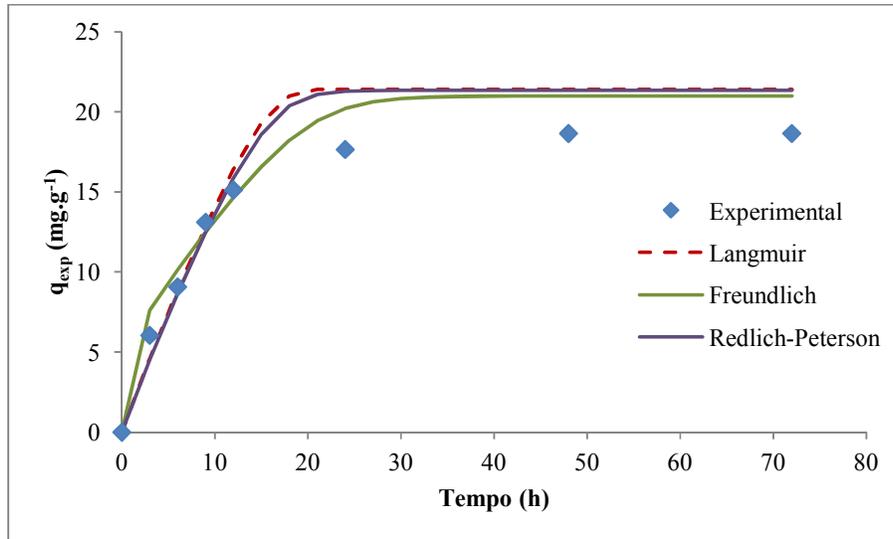


Figura 15: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 5 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 30 mg.L^{-1} .

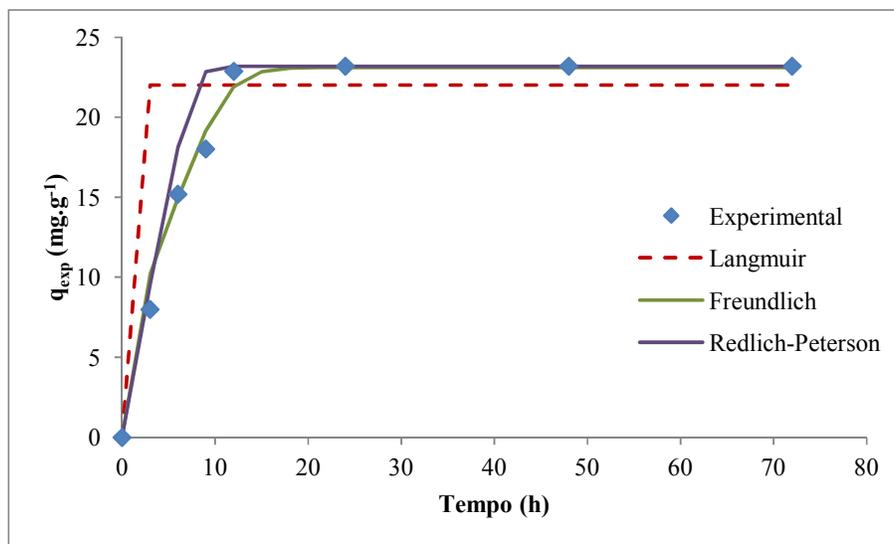


Figura 16: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 5 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 60 mg.L^{-1} .

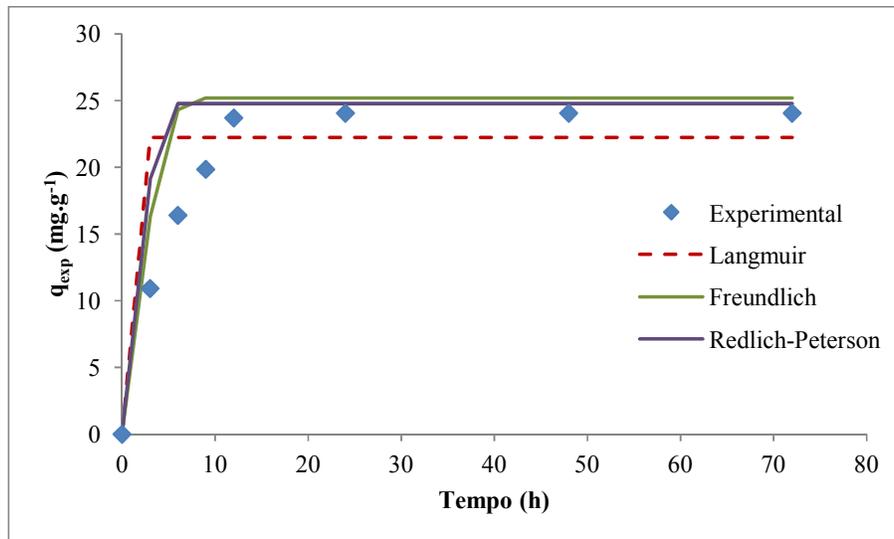


Figura 17: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 5 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 120 mg.L⁻¹.

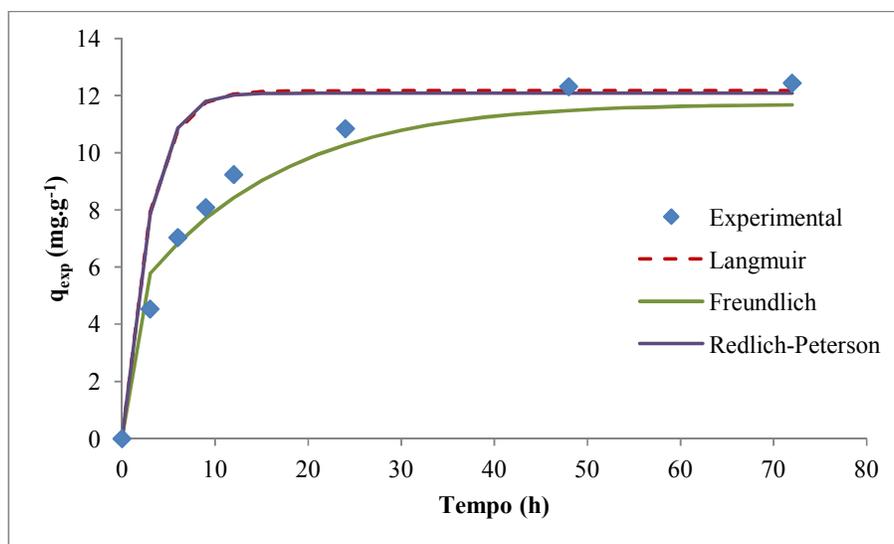


Figura 18: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 10 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 10 mg.L⁻¹.

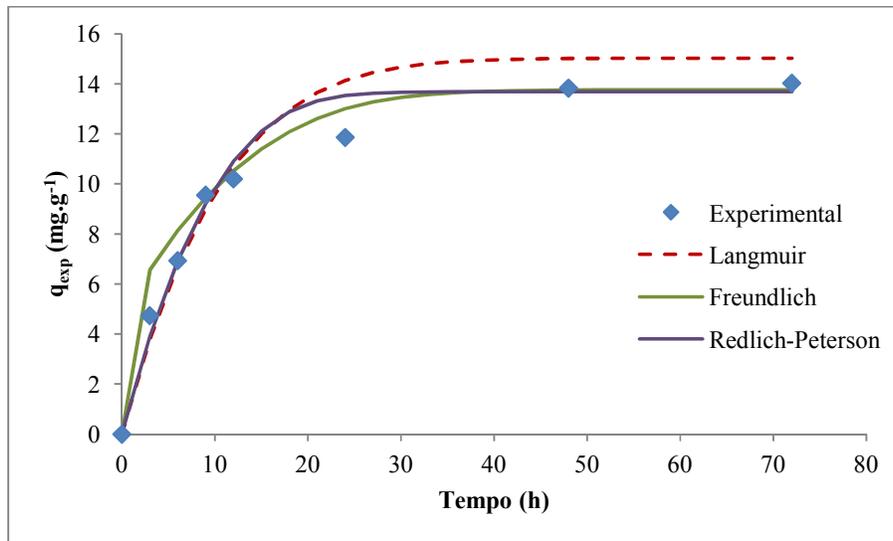


Figura 19: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 10 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 15 mg.L^{-1} .

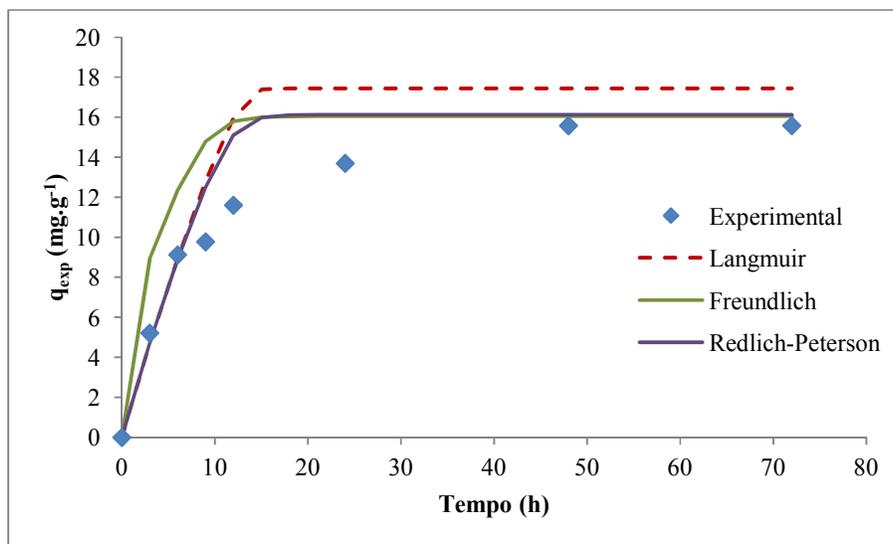


Figura 20: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 10 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 30 mg.L^{-1} .

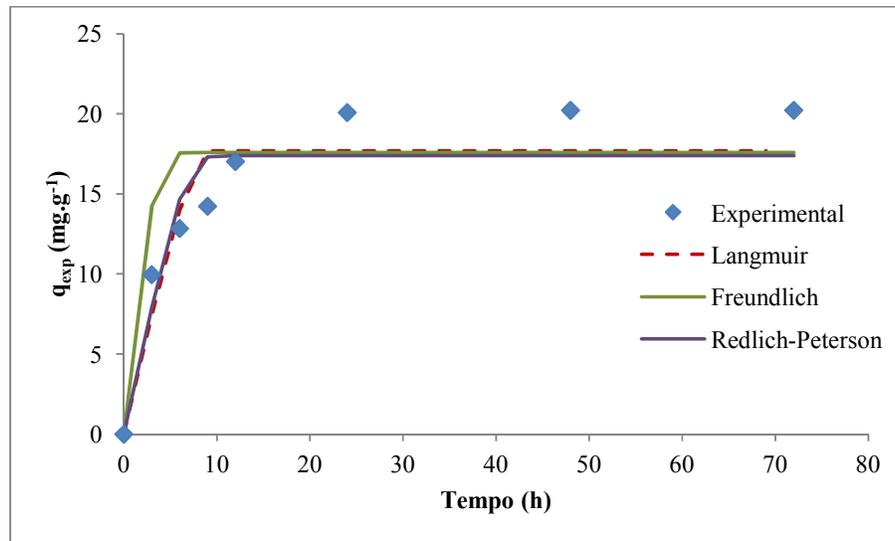


Figura 21: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 10 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 60 mg.L⁻¹.

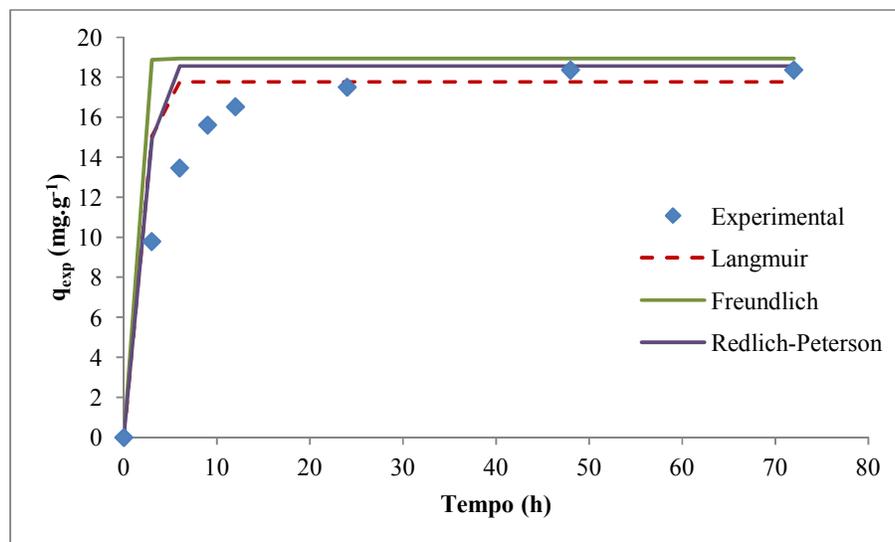


Figura 22: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 10 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 120 mg.L⁻¹.

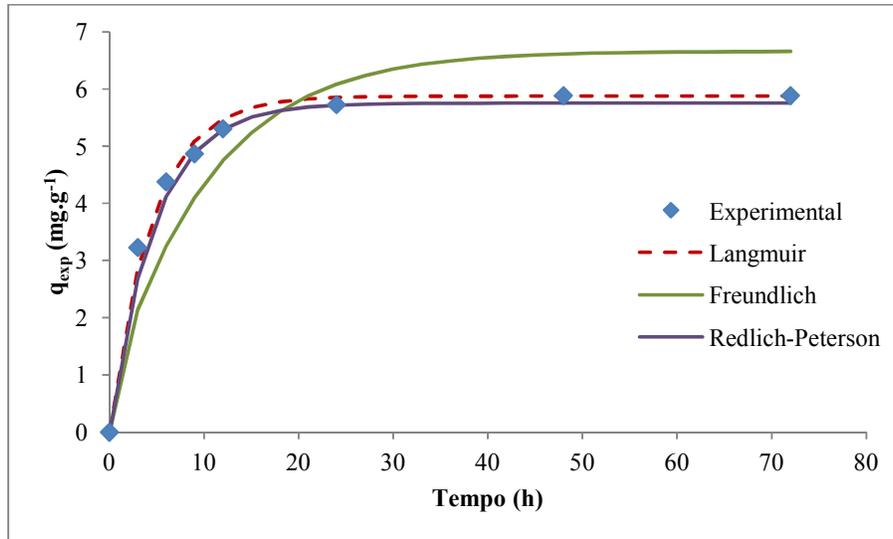


Figura 23: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 20 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 10 mg.L⁻¹.

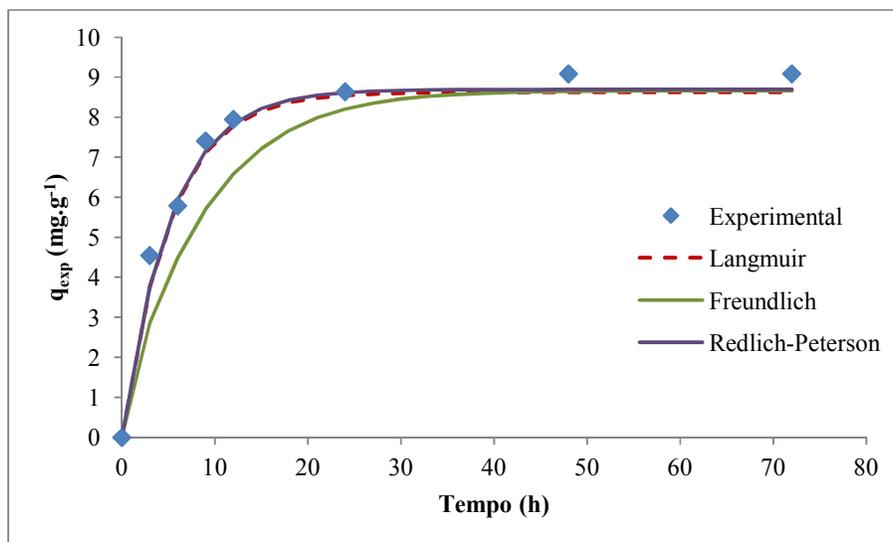


Figura 24: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 20 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 15 mg.L⁻¹.

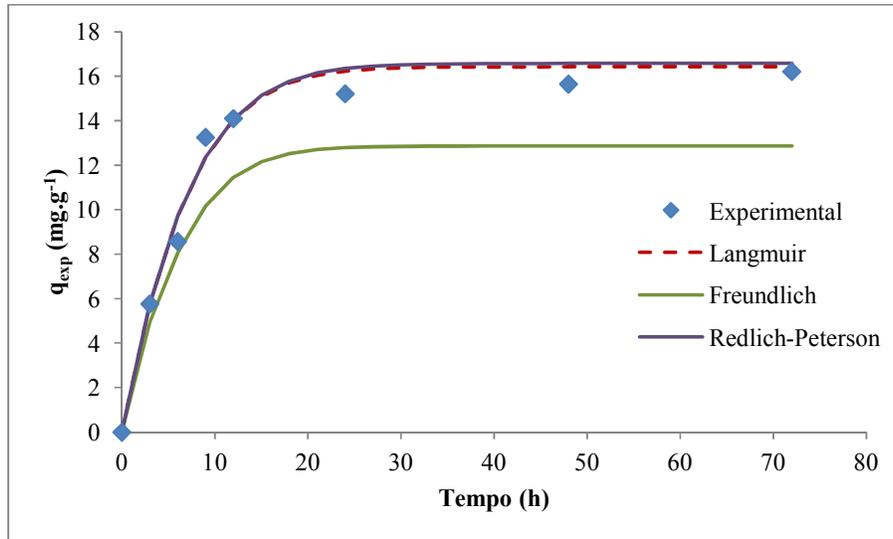


Figura 25: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 20 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 30 mg.L⁻¹.

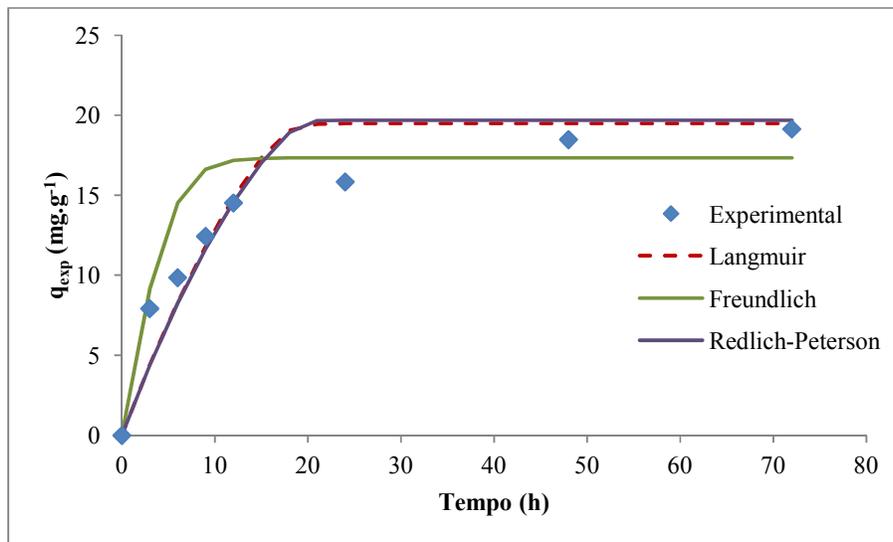


Figura 26: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 20 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 60 mg.L⁻¹.

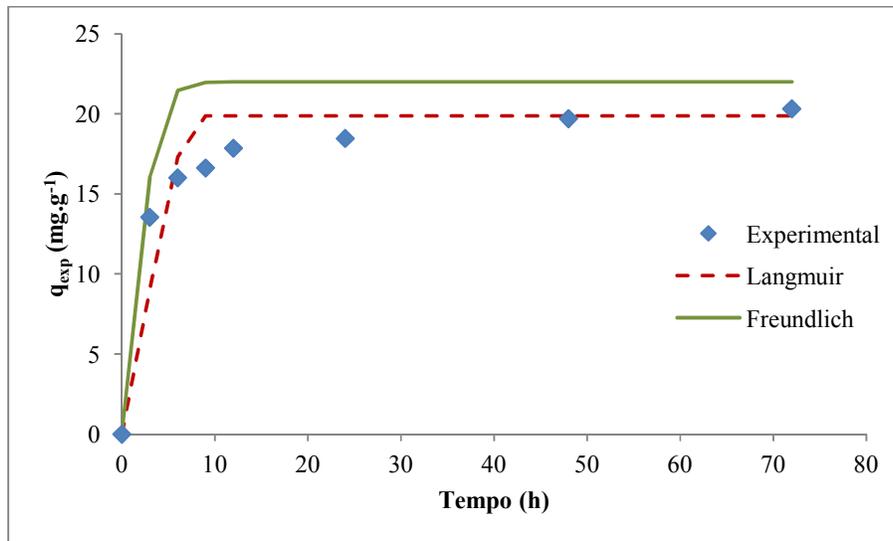


Figura 27: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 20 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 120 mg.L⁻¹.

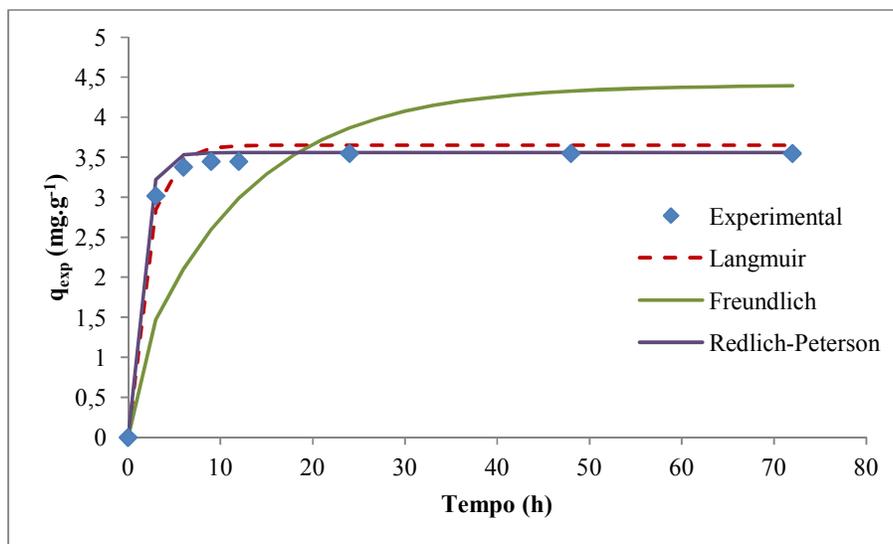


Figura 28: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 40 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 10 mg.L⁻¹.

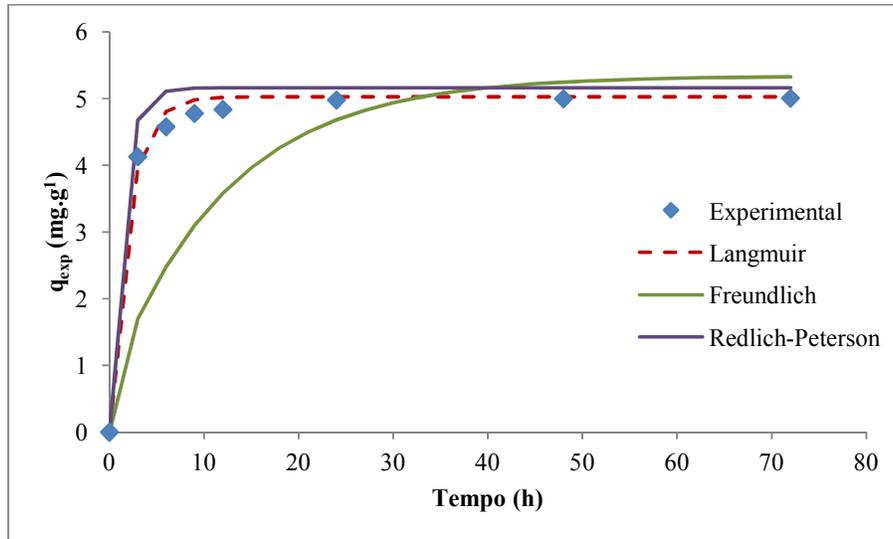


Figura 29: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 40 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 15 mg.L^{-1} .

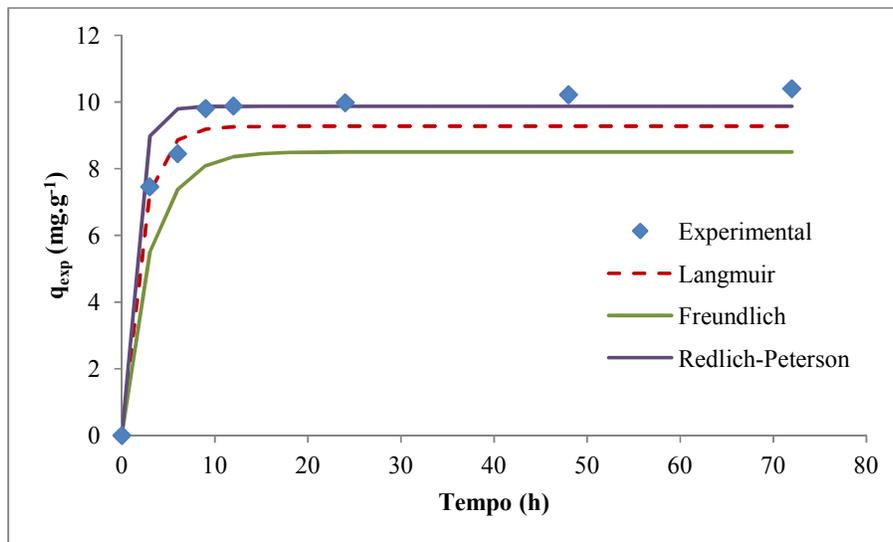


Figura 30: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 40 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 30 mg.L^{-1} .

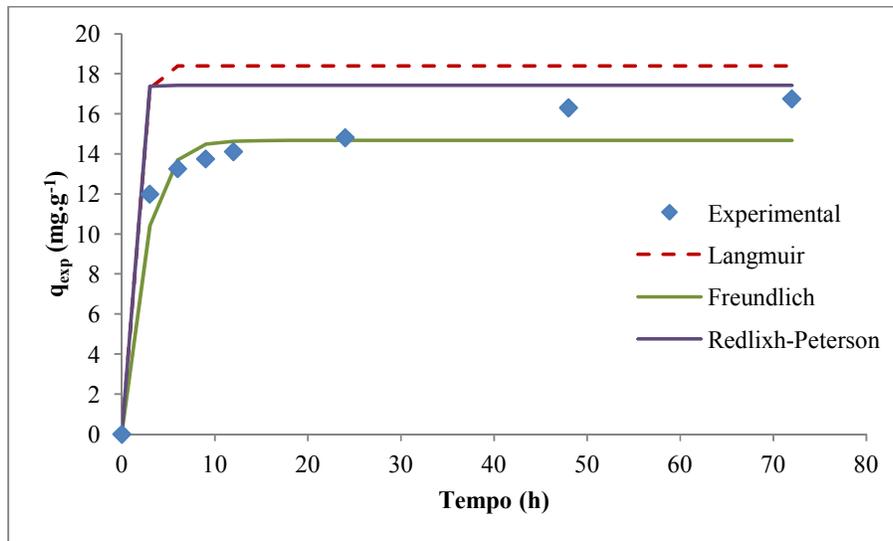


Figura 31: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 40 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 60 mg.L^{-1} .

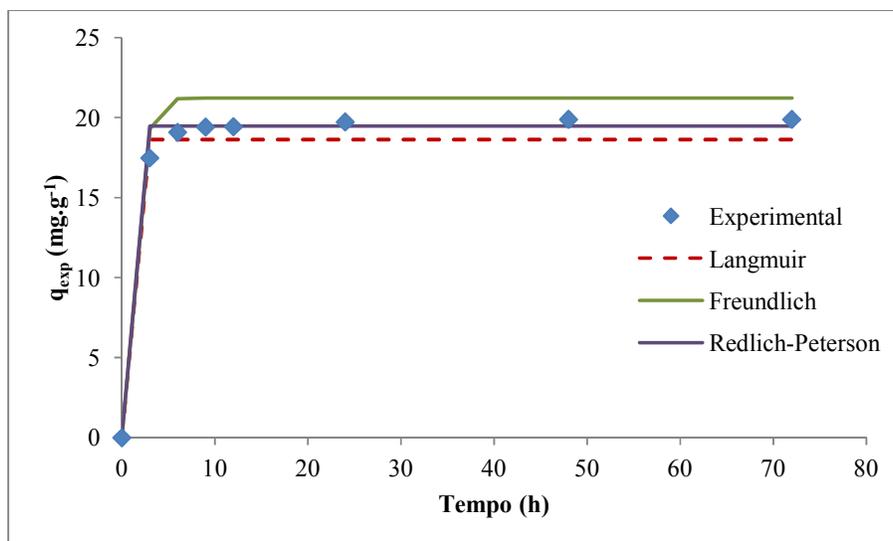


Figura 32: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 40 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 120 mg.L^{-1} .

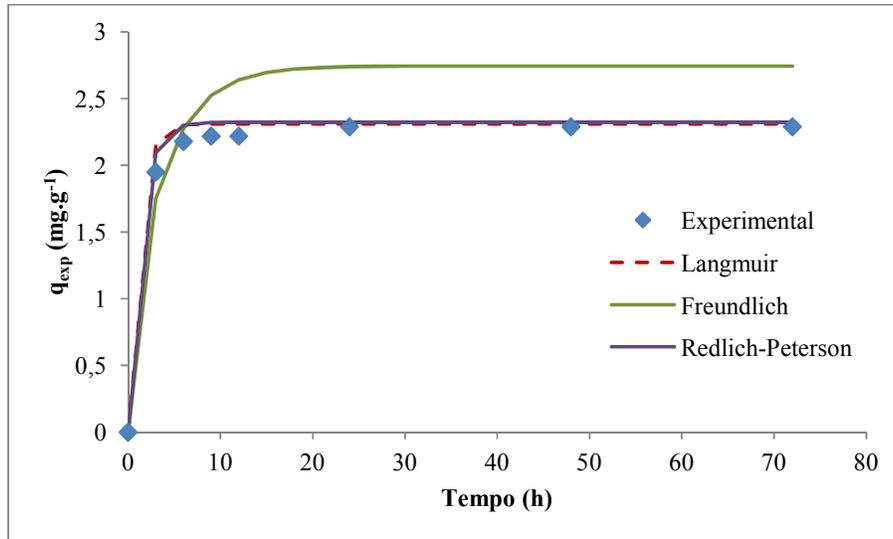


Figura 33: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 50 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 10 mg.L⁻¹.

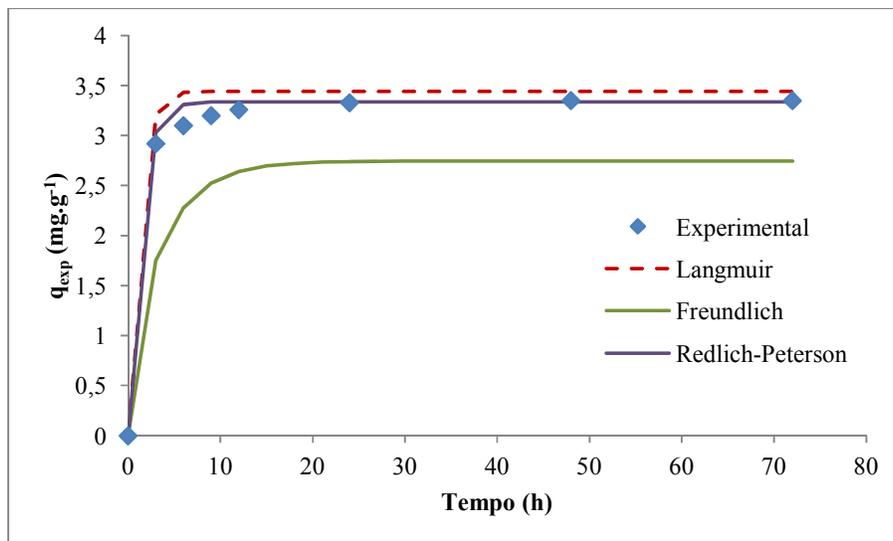


Figura 34: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 50 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 15 mg.L⁻¹.

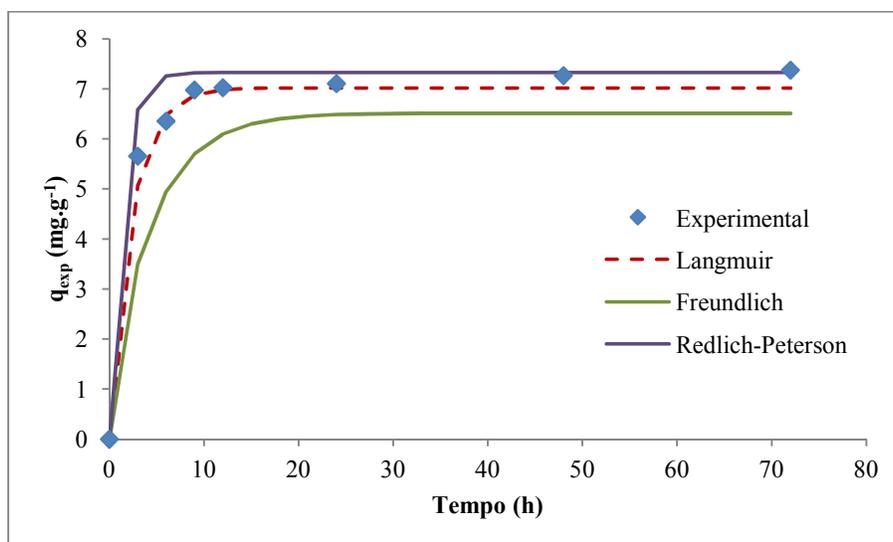


Figura 35: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 50 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 30 mg.L⁻¹.

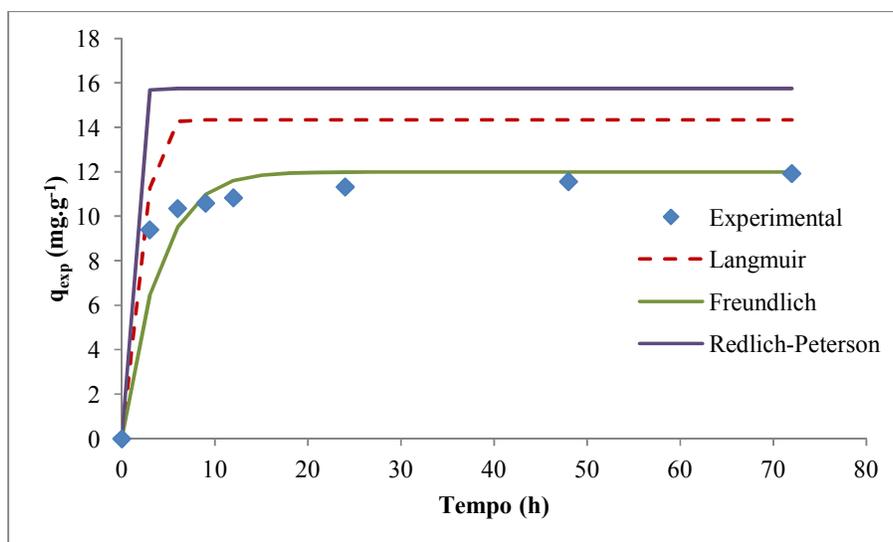


Figura 36: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 50 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 60 mg.L⁻¹.

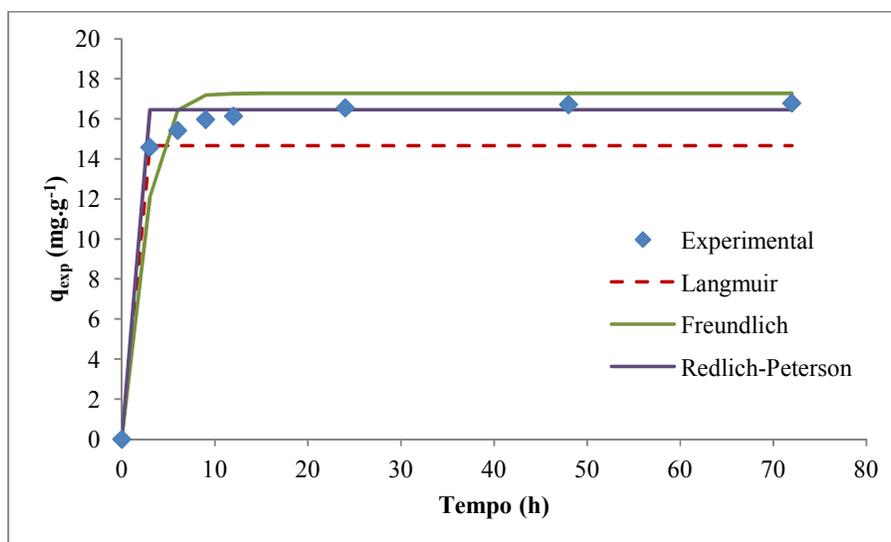


Figura 37: Perfil dinâmico do efluente sintético para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 50 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 120 mg.L^{-1} .

As Figuras 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61 e 62 apresentam o perfil dinâmico dos dados experimentais (efluente sintéticos) e o fornecido pelo modelo dinâmico, utilizando as isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, da concentração da solução.

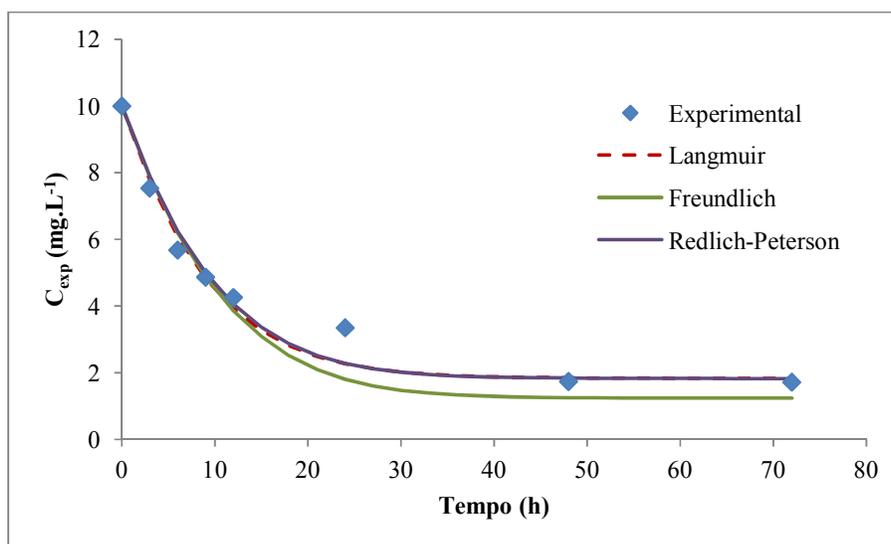


Figura 38: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 5 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 10 mg.L^{-1} .

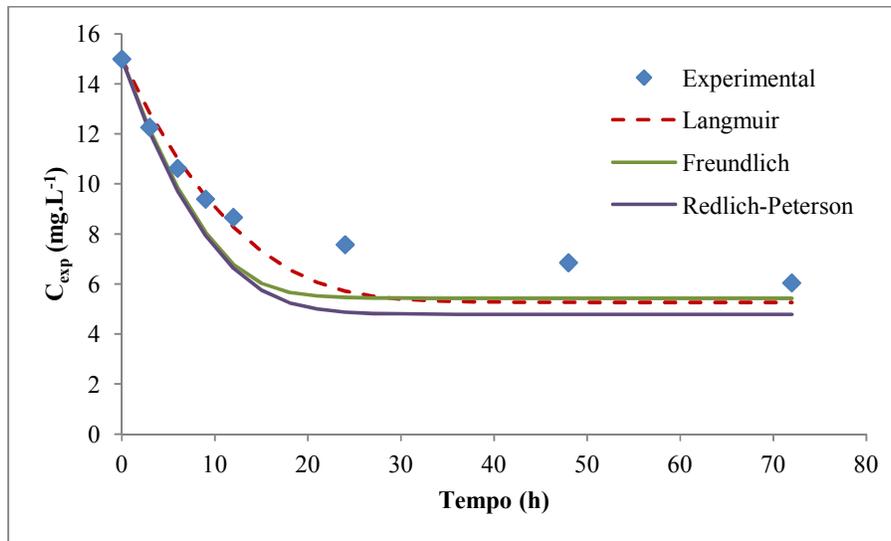


Figura 39: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 5 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 15 mg.L^{-1} .

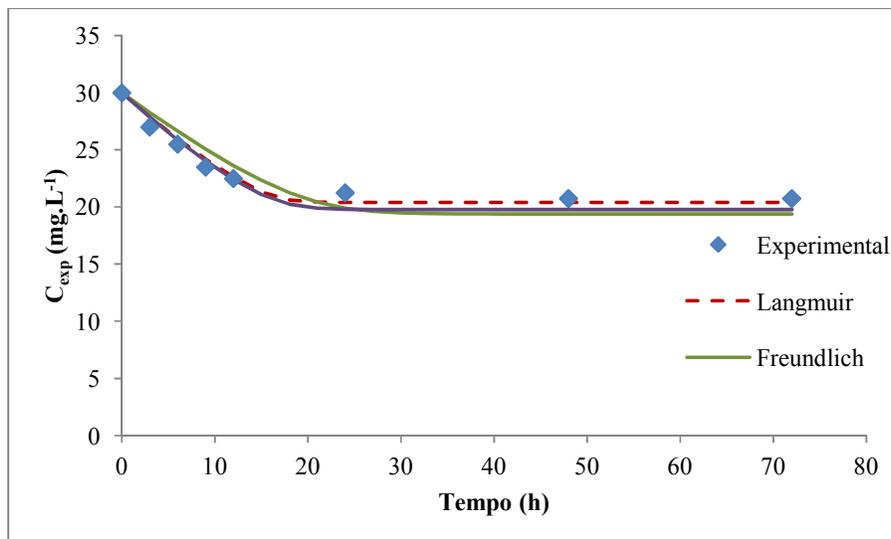


Figura 40: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 5 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 30 mg.L^{-1} .

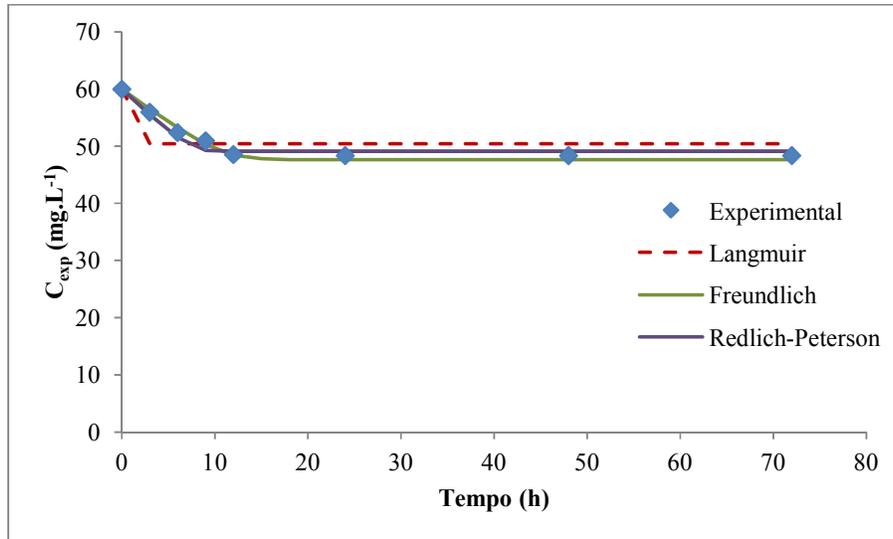


Figura 41: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 5 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 60 mg.L^{-1} .

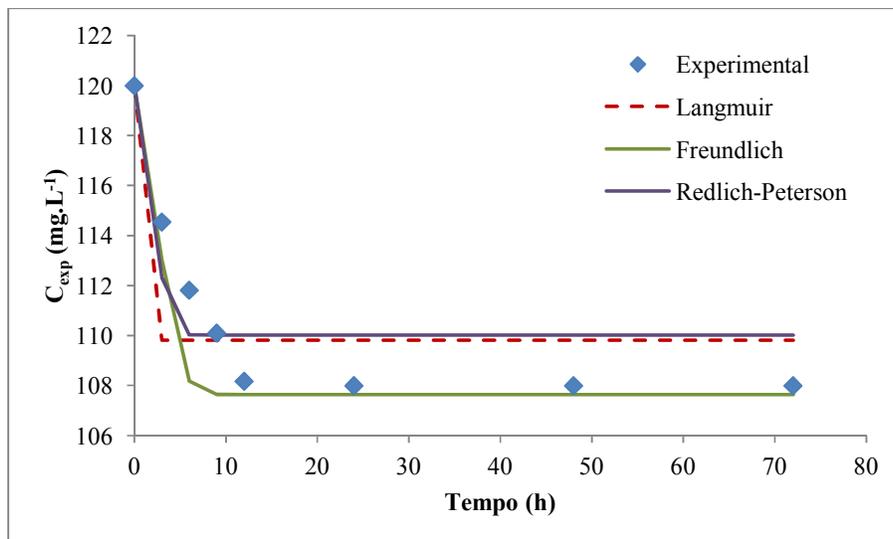


Figura 42: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 5 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 120 mg.L^{-1} .

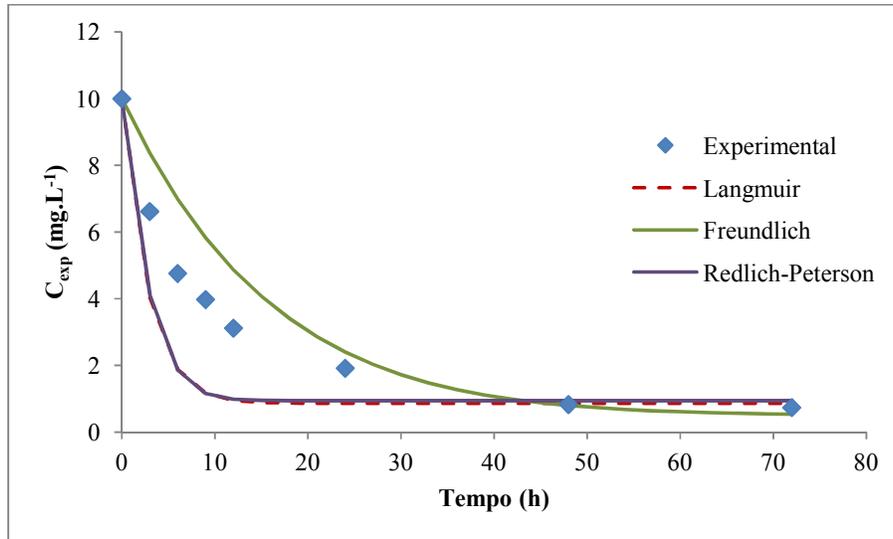


Figura 43: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 10 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 10 mg.L^{-1} .

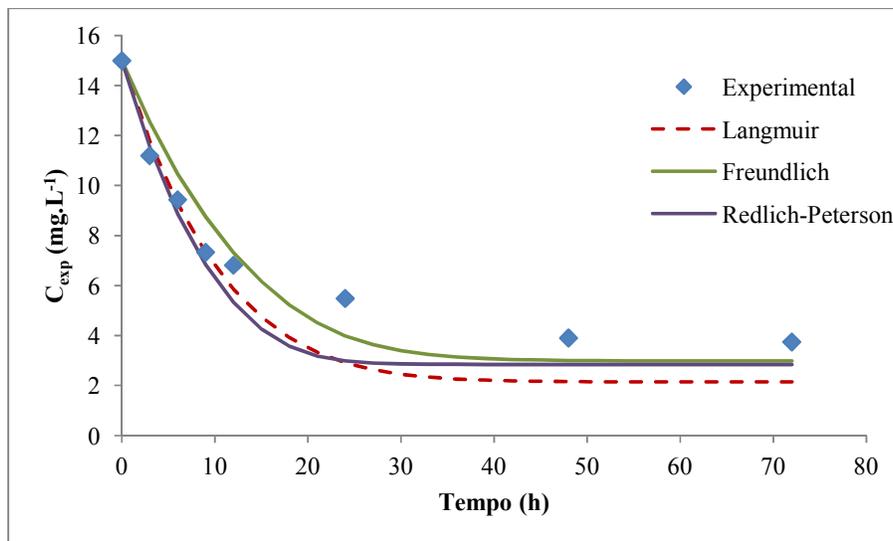


Figura 44: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 10 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 15 mg.L^{-1} .

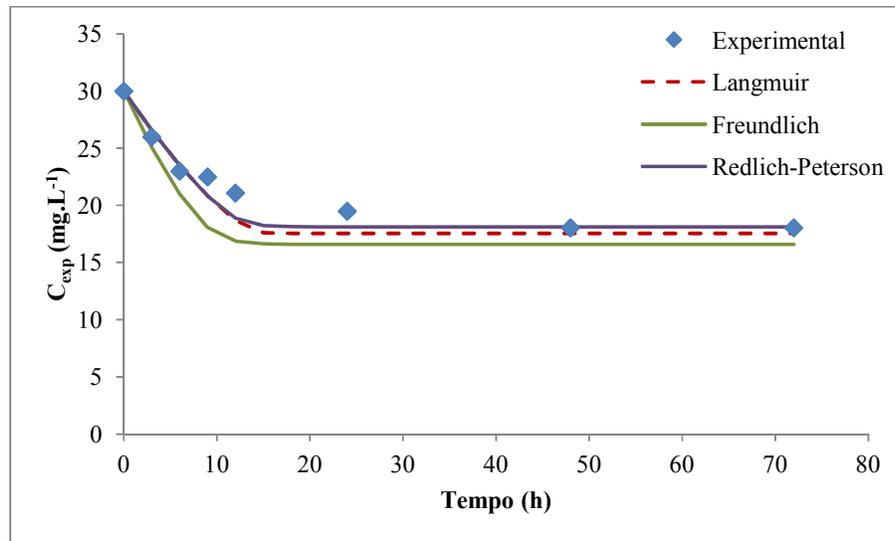


Figura 45: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 10 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 30 mg.L^{-1} .

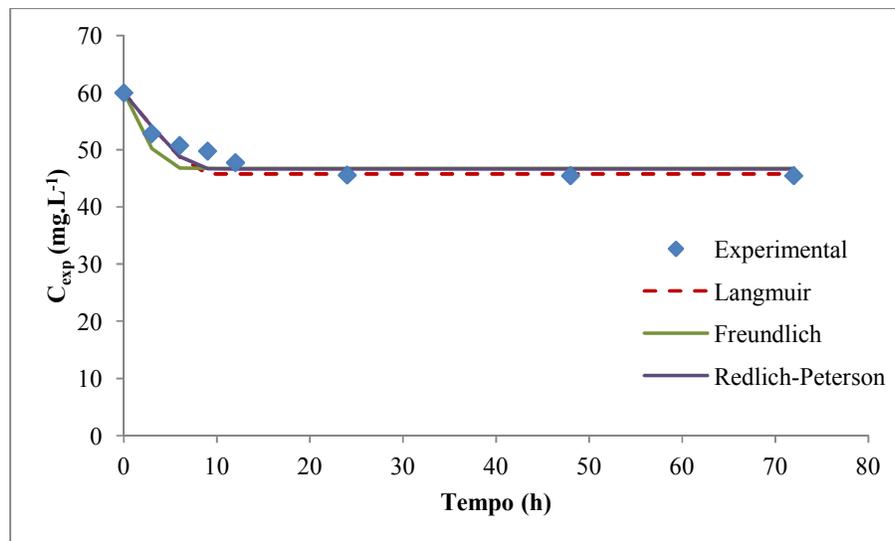


Figura 46: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 10 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 60 mg.L^{-1} .

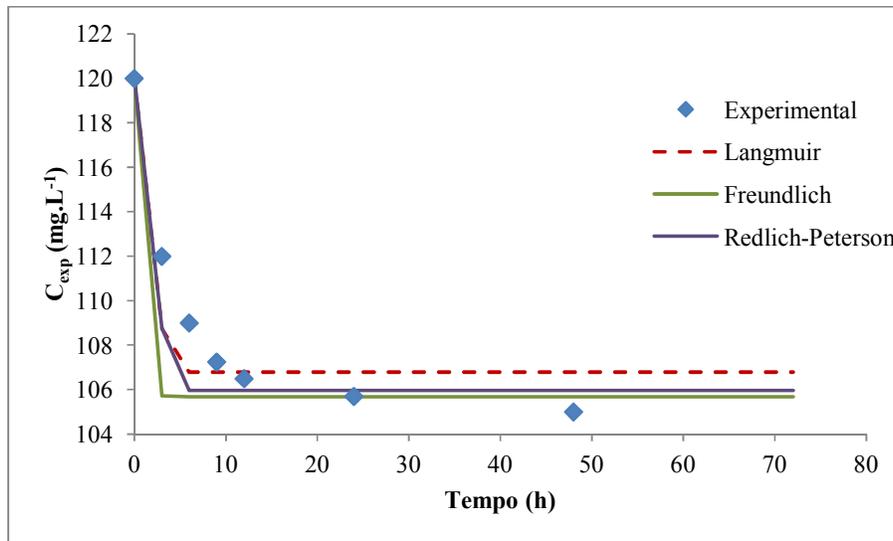


Figura 47: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 10 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 120 mg.L^{-1} .

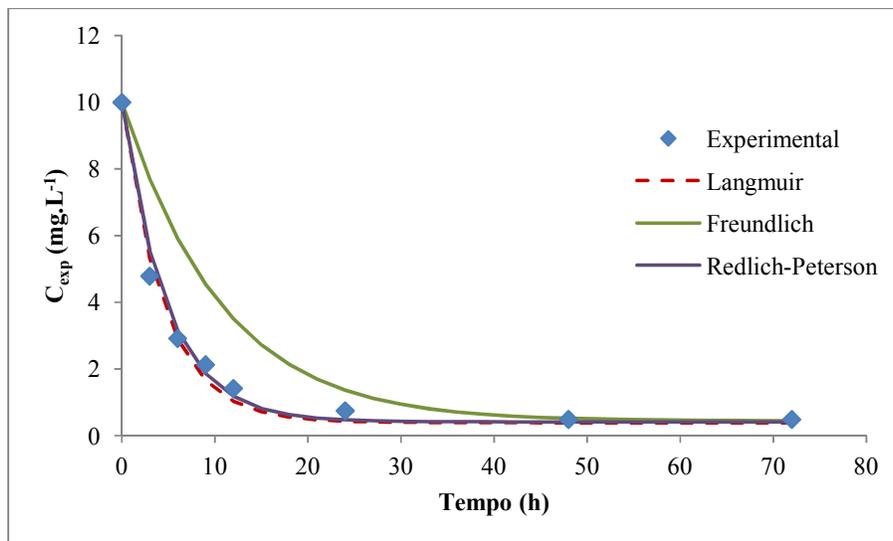


Figura 48: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 20 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 10 mg.L^{-1} .

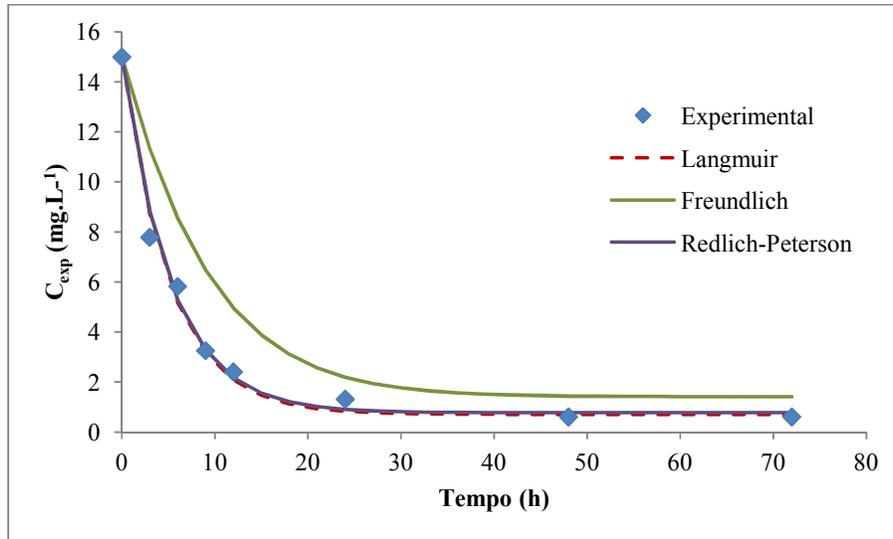


Figura 49: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 20 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 15 mg.L⁻¹.

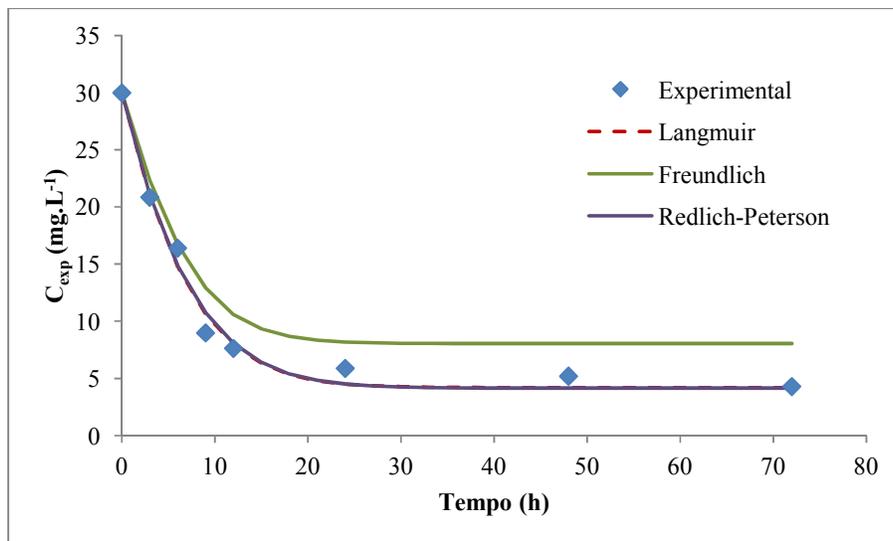


Figura 50: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 20 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 30 mg.L⁻¹.

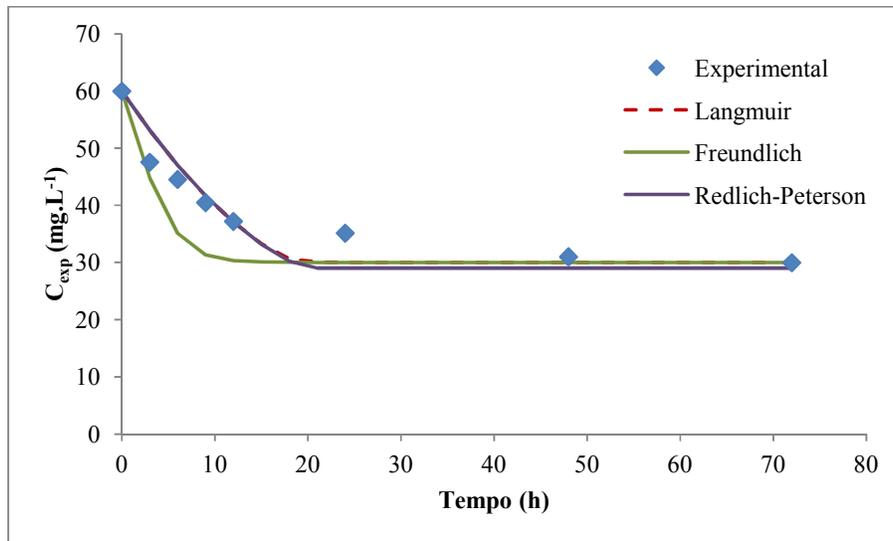


Figura 51: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 20 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 60 mg.L⁻¹.

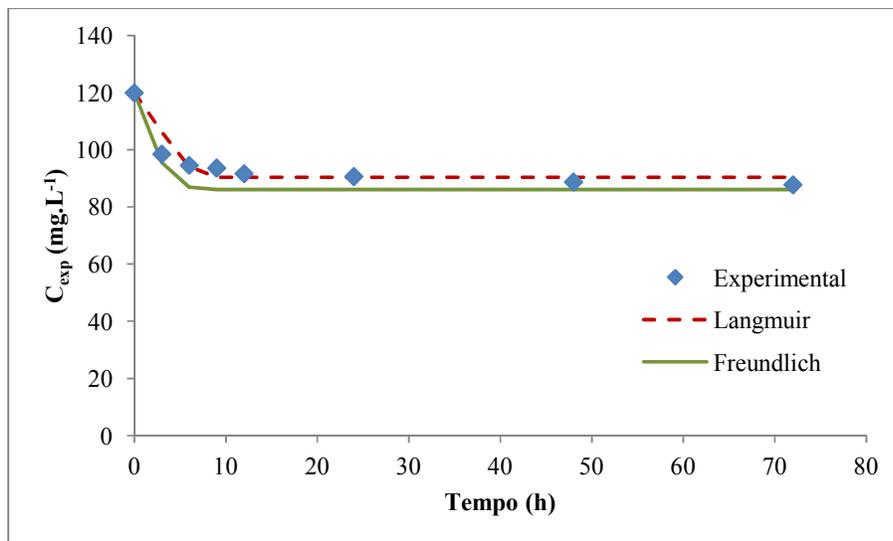


Figura 52: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 20 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 120 mg.L⁻¹.

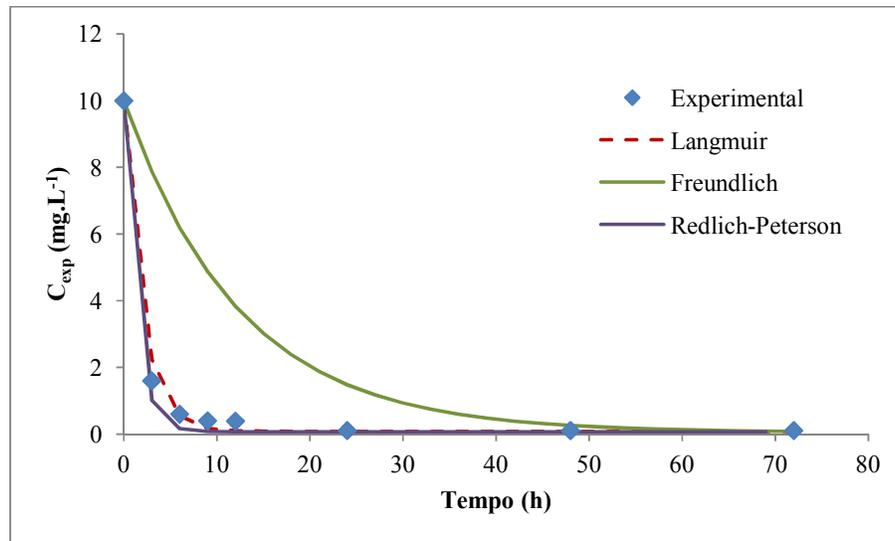


Figura 53: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 40 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 10 mg.L^{-1} .

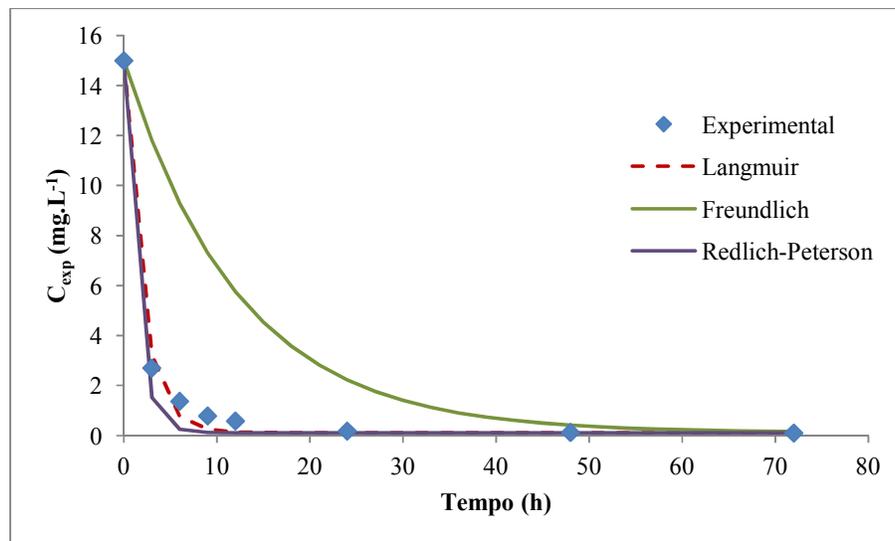


Figura 54: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 40 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 15 mg.L^{-1} .

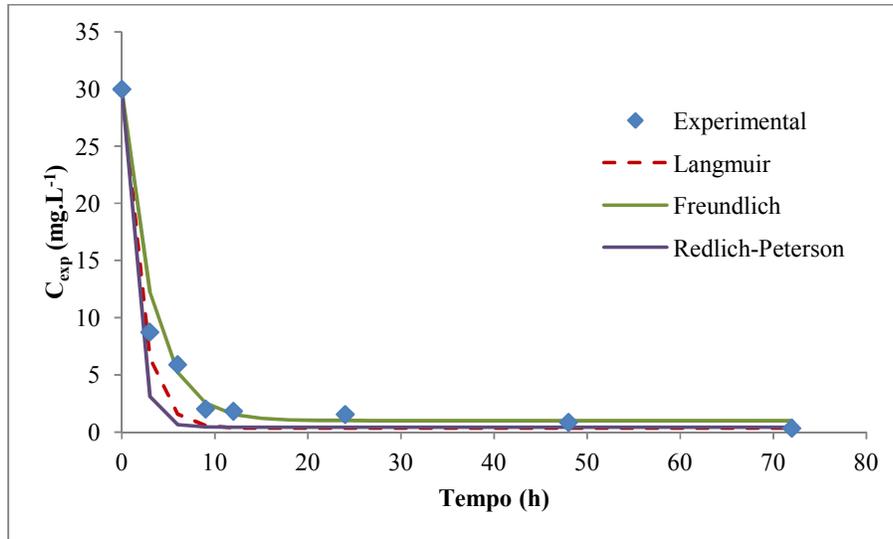


Figura 55: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 40 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 30 mg.L^{-1} .

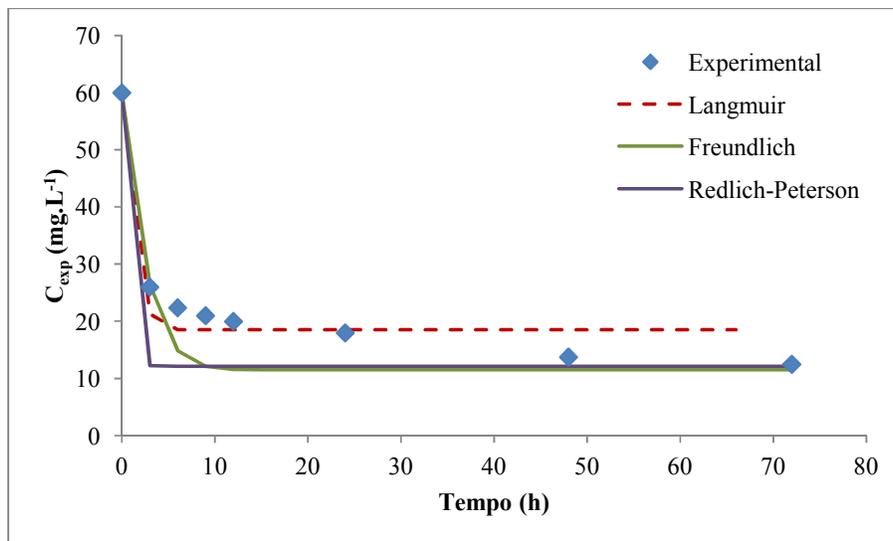


Figura 56: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 40 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 60 mg.L^{-1} .

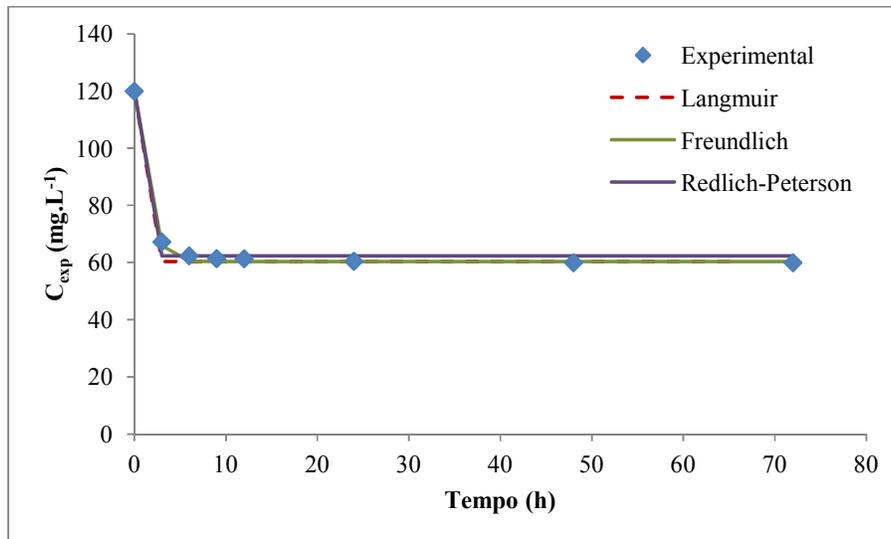


Figura 57: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 40 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 120 mg.L^{-1} .

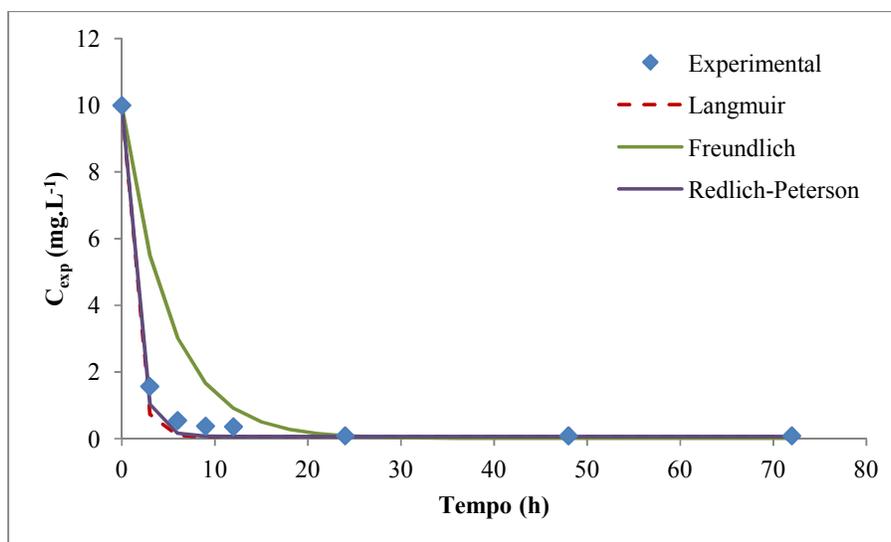


Figura 58: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 50 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 10 mg.L^{-1} .

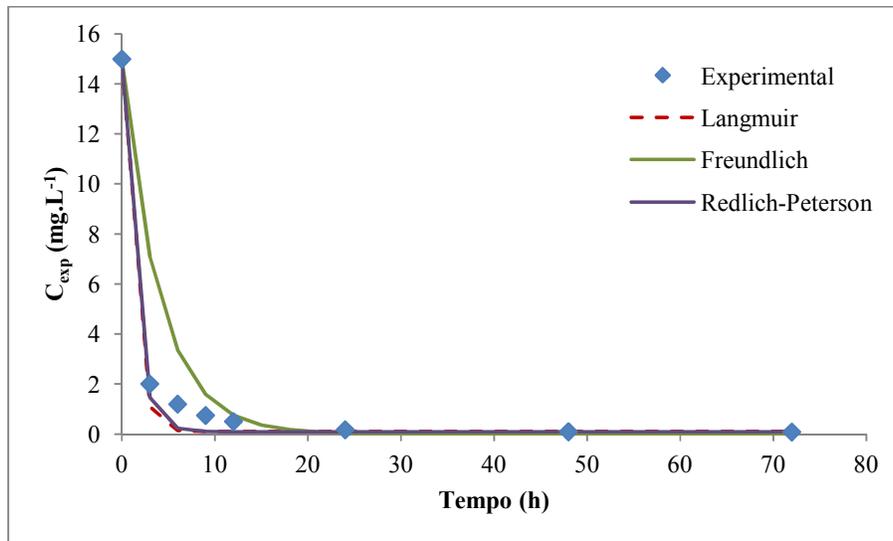


Figura 59: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 50 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 15 mg.L^{-1} .

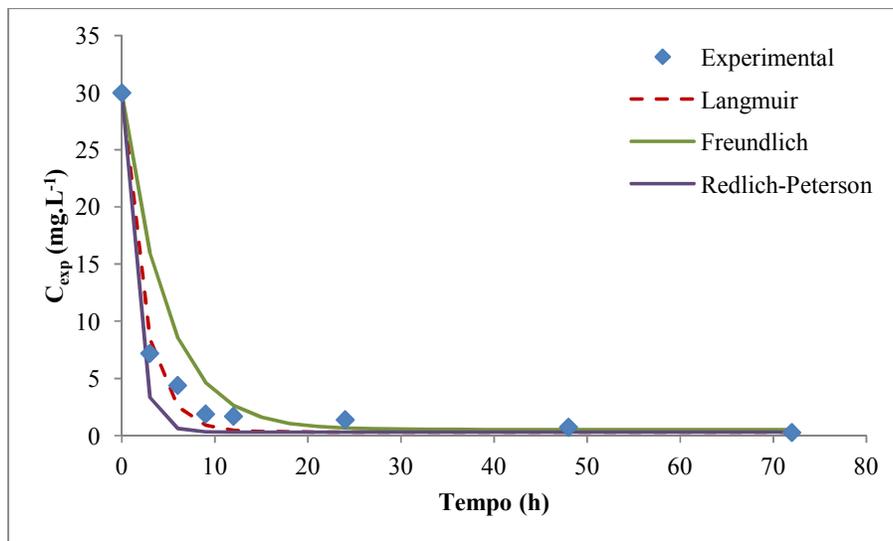


Figura 60: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 50 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 30 mg.L^{-1} .

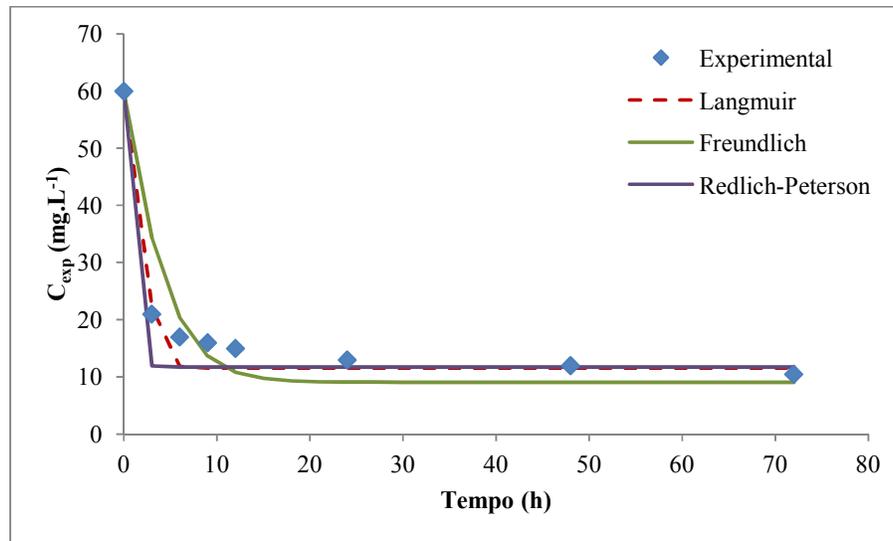


Figura 61: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 50 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 60 mg.L^{-1} .

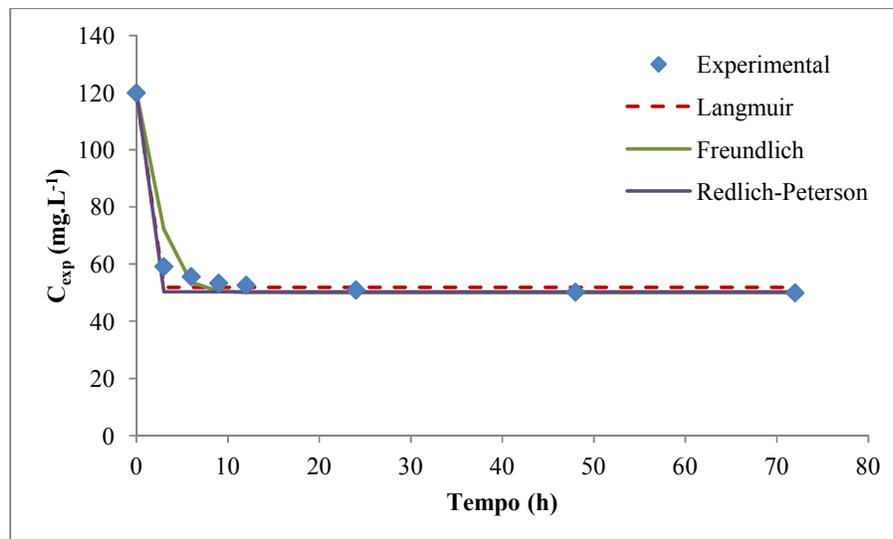


Figura 62: Perfil dinâmico do efluente sintético para a concentração da solução com concentração de biomassa 50 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de 120 mg.L^{-1} .

O perfil obtido pelo modelo utilizando a isoterma de Langmuir para todas as concentrações de biomassa representou relativamente bem o processo de bioissorção em batelada. Mas para algumas concentrações de chumbo e qualquer concentração de biomassa avaliada o modelo em alguns momentos se distanciava dos valores experimentais para a quantidade de chumbo retido na biomassa e para o comportamento da concentração de chumbo na solução. Os perfis fornecidos para as concentrações de chumbo de 60 e 120 mg.L⁻¹ e concentrações de biomassa de 40 e 50 g.L⁻¹ do modelo dinâmico apresentou perfil semelhante ao experimental, mas os valores preditos se distanciaram dos obtidos experimentalmente.

O modelo utilizando a isoterma de Freundlich na descrição do equilíbrio os perfis obtidos na maioria das condições avaliadas os dados preditos pelo modelo dinâmico se distanciam dos dados experimentais nos pontos iniciais e em alguns casos também se distanciavam dos pontos finais. Para as concentrações de chumbo de 60 e 120 mg.L⁻¹ e concentrações de biomassa de 40 e 50 g.L⁻¹ o modelo dinâmico de Freundlich apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais.

O perfil obtido pelo modelo dinâmico utilizando a isoterma Redlich-Peterson foi bem semelhante ao obtido pelo modelo utilizando a isoterma de Langmuir. Para concentrações de biomassa de 20, 40 e 50 g.L⁻¹ e todas as concentrações de chumbo o modelo dinâmico representou bem os dados experimentais (efluente sintético)

As Tabelas 46, 47 e 48 apresentam os valores das constantes K_{TM1} e K_{TM2} , para o modelo dinâmico utilizando as isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson na descrição do equilíbrio, obtidos através do ajuste dos dados do efluente sintético.

Tabela 46: Apresenta os valores da constante K_{TM1} e K_{TM2} do efluente sintético para o modelo utilizando Langmuir.

r=5 (g.L⁻¹)						
C_o (mg.L⁻¹)						
	10	15	30	60	120	Média
K_{TM1}	8,53.10 ⁻²	5,27.10 ⁻²	2,44.10 ⁻²	9,67.10 ⁻²	8,19.10 ⁻²	6,82.10 ⁻²
K_{TM2}	1,54.10 ⁻¹	1,02.10 ⁻¹	5,30.10 ⁻²	2,05.10 ⁻¹	1,62.10 ⁻¹	1,35.10 ⁻¹
r=10 (g.L⁻¹)						
C_o (mg.L⁻¹)						
	10	15	30	60	120	Média
K_{TM1}	3,00.10 ⁻¹	8,12.10 ⁻²	4,10.10 ⁻²	3,50.10 ⁻²	3,30.10 ⁻¹	1,57.10 ⁻¹
K_{TM2}	4,20.10 ⁻¹	9,50.10 ⁻²	5,50.10 ⁻²	4,00.10 ⁻²	4,10.10 ⁻²	1,30.10 ⁻¹
r=20 (g.L⁻¹)						
C_o (mg.L⁻¹)						
	10	15	30	60	120	Média
K_{TM1}	2,10.10 ⁻¹	1,80.10 ⁻¹	1,20.10 ⁻¹	4,10.10 ⁻²	4,10.10 ⁻²	1,18.10 ⁻²
K_{TM2}	1,30.10 ⁻¹	1,10.10 ⁻¹	7,70.10 ⁻²	2,26.10 ⁻²	2,26.10 ⁻²	7,38.10 ⁻²
r=40 (g.L⁻¹)						
C_o (mg.L⁻¹)						
	10	15	30	60	120	Média
K_{TM1}	4,80.10 ⁻¹	4,90.10 ⁻¹	4,90.10 ⁻¹	3,55.10 ⁻¹	7,00.10 ⁻¹	5,03.10 ⁻¹
K_{TM2}	1,80.10 ⁻¹	1,70.10 ⁻¹	1,70.10 ⁻¹	1,80.10 ⁻¹	1,80.10 ⁻¹	1,76.10 ⁻¹
r=50 (g.L⁻¹)						
C_o (mg.L⁻¹)						
	10	15	30	60	120	Média
K_{TM1}	8,50.10 ⁻¹	8,50.10 ⁻¹	4,10.10 ⁻¹	3,30.10 ⁻¹	3,50.10 ⁻¹	5,58.10 ⁻¹
K_{TM2}	2,00.10 ⁻¹	2,00.10 ⁻¹	1,00.10 ⁻¹	9,40.10 ⁻²	7,00.10 ⁻²	1,33.10 ⁻¹

Tabela 47: Apresenta os valores da constante K_{TM1} e K_{TM2} do efluente sintético para o modelo utilizando Freundlich.

r=5 (g.L⁻¹)						
C_o (mg.L⁻¹)						
	10	15	30	60	120	Média
K_{TM1}	8,00.10 ⁻²	7,00.10 ⁻²	2,00.10 ⁻²	2,00.10 ⁻²	2,00.10 ⁻²	4,20.10 ⁻²
K_{TM2}	9,70.10 ⁻²	9,70.10 ⁻²	3,00.10 ⁻²	3,00.10 ⁻²	3,30.10 ⁻²	7,20.10 ⁻²
r=10 (g.L⁻¹)						
C_o (mg.L⁻¹)						
	10	15	30	60	120	Média
K_{TM1}	6,00.10 ⁻²					
K_{TM2}	4,50.10 ⁻¹	4,50.10 ⁻¹	5,00.10 ⁻¹	5,80.10 ⁻¹	5,90.10 ⁻¹	1,58.10 ⁻¹
r=20 (g.L⁻¹)						
C_o (mg.L⁻¹)						
	10	15	30	60	120	Média
K_{TM1}	8,80.10 ⁻²	9,40.10 ⁻²	9,90.10 ⁻²	9,90.10 ⁻²	8,00.10 ⁻²	9,20.10 ⁻²
K_{TM2}	5,50.10 ⁻²	5,50.10 ⁻²	5,50.10 ⁻²	5,50.10 ⁻²	5,00.10 ⁻²	5,40.10 ⁻²
r=40 (g.L⁻¹)						
C_o (mg.L⁻¹)						
	10	15	30	60	120	Média
K_{TM1}	8,00.10 ⁻²	8,00.10 ⁻²	3,00.10 ⁻¹	2,80.10 ⁻¹	2,40.10 ⁻¹	1,96.10 ⁻¹
K_{TM2}	3,00.10 ⁻²	2,50.10 ⁻²	8,00.10 ⁻²	8,00.10 ⁻²	8,20.10 ⁻²	5,94.10 ⁻²
r=50 (g.L⁻¹)						
C_o (mg.L⁻¹)						
	10	15	30	60	120	Média
K_{TM1}	2,00.10 ⁻¹	2,50.10 ⁻¹	2,10.10 ⁻¹	1,87.10 ⁻¹	1,75.10 ⁻¹	2,04.10 ⁻¹
K_{TM2}	3,00.10 ⁻²	3,50.10 ⁻²	4,10.10 ⁻²	4,10.10 ⁻²	4,11.10 ⁻²	3,76.10 ⁻²

Tabela 48: Apresenta os valores da constante K_{TM1} e K_{TM2} do efluente sintético para o modelo utilizando Redlich-Peterson.

r=5 (g.L⁻¹)						
C_o (mg.L⁻¹)						
	10	15	30	60	120	Média
K_{TM1}	8,00.10 ⁻²	7,40.10 ⁻²	2,50.10 ⁻²	2,50.10 ⁻²	2,30.10 ⁻²	4,54.10 ⁻²
K_{TM2}	1,45.10 ⁻¹	1,30.10 ⁻¹	5,20.10 ⁻²	5,20.10 ⁻²	5,50.10 ⁻²	8,68.10 ⁻²
r=10 (g.L⁻¹)						
C_o (mg.L⁻¹)						
	10	15	30	60	120	Média
K_{TM1}	3,00.10 ⁻¹	8,80.10 ⁻²	4,10.10 ⁻²	3,50.10 ⁻²	3,30.10 ⁻²	1,59.10 ⁻¹
K_{TM2}	4,00.10 ⁻¹	9,90.10 ⁻²	5,50.10 ⁻²	4,50.10 ⁻²	4,30.10 ⁻²	1,28.10 ⁻¹
r=20 (g.L⁻¹)						
C_o (mg.L⁻¹)						
	10	15	30	60	120	Média
K_{TM1}	2,10.10 ⁻¹	1,80.10 ⁻¹	1,20.10 ⁻¹	4,10.10 ⁻²	4,10.10 ⁻²	1,18.10 ⁻¹
K_{TM2}	1,20.10 ⁻¹	1,10.10 ⁻¹	7,70.10 ⁻²	2,60.10 ⁻²	2,60.10 ⁻²	7,18.10 ⁻²
r=40 (g.L⁻¹)						
C_o (mg.L⁻¹)						
	10	15	30	60	120	Média
K_{TM1}	7,80.10 ⁻¹	7,80.10 ⁻¹	7,80.10 ⁻¹	7,70.10 ⁻¹	7,70.10 ⁻¹	7,75.10 ⁻¹
K_{TM2}	2,80.10 ⁻¹	2,90.10 ⁻¹	2,60.10 ⁻¹	2,80.10 ⁻¹	2,60.10 ⁻¹	2,77.10 ⁻¹
r=50 (g.L⁻¹)						
C_o (mg.L⁻¹)						
	10	15	30	60	120	Média
K_{TM1}	7,70.10 ⁻¹	7,90.10 ⁻¹	7,50.10 ⁻¹	6,75.10 ⁻¹	7,85.10 ⁻¹	7,54.10 ⁻¹
K_{TM2}	1,80.10 ⁻¹	1,70.10 ⁻¹	1,85.10 ⁻¹	2,20.10 ⁻¹	1,85.10 ⁻¹	1,89.10 ⁻¹

As diferenças obtidas das constantes K_{TM1} e K_{TM2} para a mesma concentração da planta pode ser fruto das diferenças entre as amostras da macrófita aquática utilizada, uma vez que contém erro a pesagem da biomassa, a preparação da solução, possíveis variação no corte da raiz e folhas.

4.3. Modelo dinâmico aplicado ao efluente industrial

O modelo dinâmico utiliza as equações de balanço de massa para as fases sólida e líquida combinada as condições de equilíbrio, que foram determinados a partir das isotermas.

Os estudos de equilíbrio da bioadsorção dos metais pesados foram realizados utilizando modelos de isoterma de adsorção. Os modelos utilizados na descrição do equilíbrio do efluente industrial foram os de Langmuir e Freundlich.

Para o estudo do equilíbrio do efluente industrial, as concentrações iniciais de chumbo foram 4,45, 5,97 e 8,65 mg.L⁻¹, foram também estudadas 2 concentrações de biomassa 40 e 50 g.L⁻¹.

As Figuras 63 e 65 apresentam os perfis obtidos para as isotermas de Langmuir e Freundlich aplicado ao efluente industrial com concentrações de biomassa 40 e 50 g.L⁻¹ respectivamente. E as Figuras 64 e 66 apresentam o comportamento de q_{exp} versus q_{mod} .

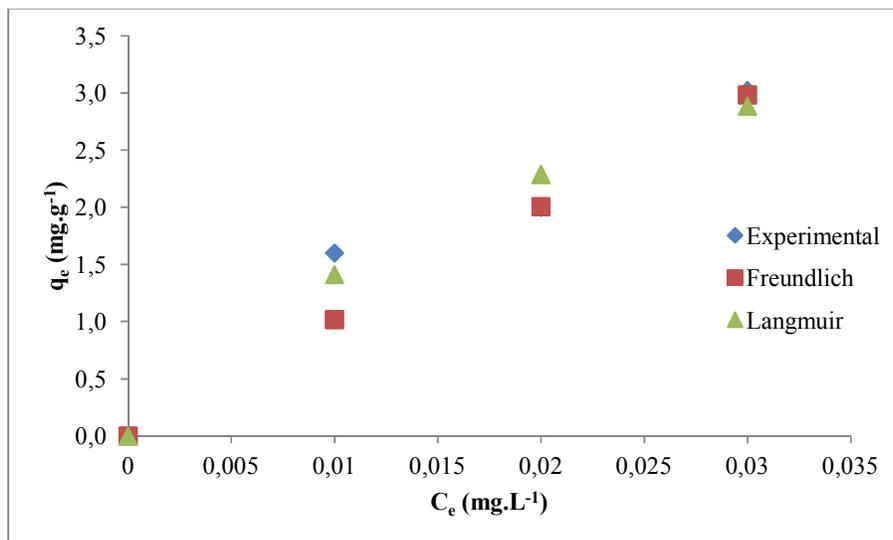


Figura 63: Isotermas de bioadsorção do chumbo para o efluente industrial com concentração de biomassa de 40 g.L⁻¹.

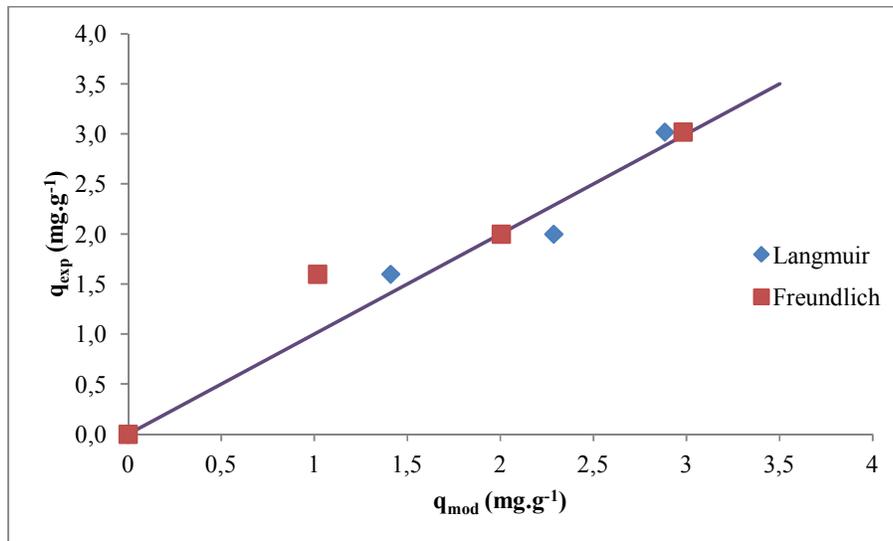


Figura 64: Exibe os valores de q_{exp} versus q_{mod} do efluente industrial para as isotermas avaliadas com concentração de biomassa de 40 g.L⁻¹.

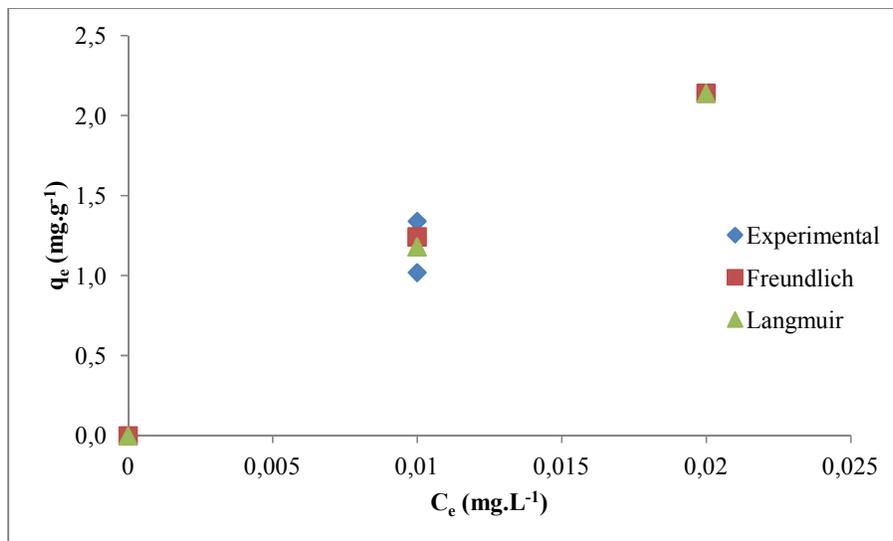


Figura 65: Isotermas de biossorção do chumbo para o efluente industrial com concentração de biomassa de 50 g.L⁻¹.

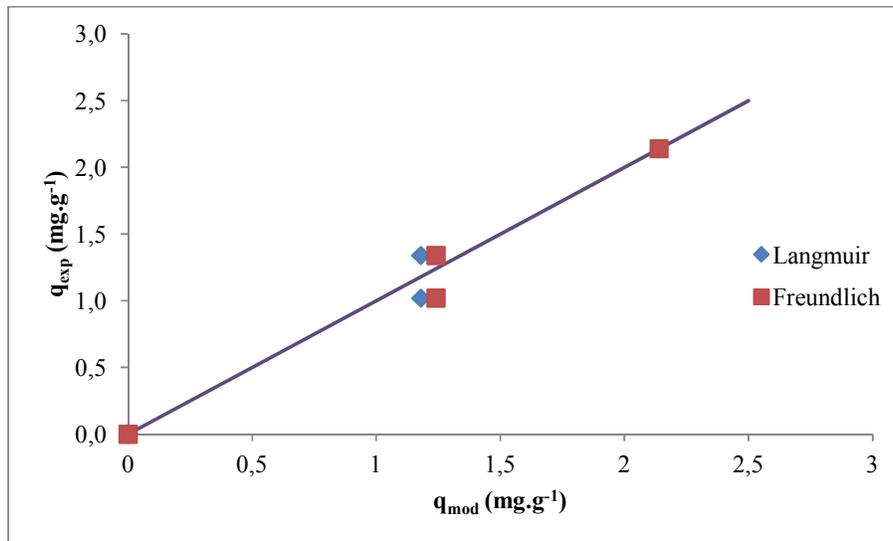


Figura 66: Exibe os valores de q_{exp} versus q_{mod} do efluente industrial para as isotermas avaliadas com concentração de biomassa de 50 g.L^{-1} .

As constantes das Isotermas de Langmuir e Freundlich obtidas para os dados do efluente industrial e os coeficientes de correlação são apresentadas na Tabela 49 e 50.

Tabela 49: Apresenta as constantes da isoterma de Langmuir para o efluente industrial.

Isoterma de Langmuir							
$r \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$	K_{L1}	δ_{KL1}	K_{L2}	δ_{KL2}	F_{OBJ}	R^2	F_{exp}
40	189,19	8,06	30,53	3,35	9,01	0,99	1,99
50	131,52	3,71	11,46	1,81	2,13	0,97	1,96

Tabela 50: Apresenta as constantes da isoterma de Freundlich para o efluente industrial.

Isoterma de Freundlich							
$r \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$	K_{F1}	δ_{KF1}	K_{F2}	δ_{KF2}	F_{OBJ}	R^2	F_{exp}
40	92,19	12,76	0,98	$3,58 \cdot 10^{-2}$	2,86	0,99	2,13
50	46,23	3,78	0,78	$2,05 \cdot 10^{-2}$	2,12	0,97	1,97

As Tabelas 49 e 50 mostram ainda os valores de F_{exp} calculados para avaliar possíveis influências estatisticamente significativas entre as condições testadas para o nível de confiança de 95%, o valor de $F_{\text{crítico}}$ para o conjunto de dados avaliados foi de 19,00, logo $F_{\text{exp}} < F_{\text{crítico}}$ em todos os casos, evidenciando que as diferenças entre dados experimentais e preditos não é significativa ocorrendo devido a flutuações aleatórias.

A Tabela 49 mostra que o modelo de Langmuir ajusta-se bem aos dados do efluente industrial, como pode ser observado pelos valores dos coeficientes de correlação, R^2 , apresentados.

Os valores de K_{L1} obtidos pelo modelo refletem a capacidade de carga desta do chumbo na biomassa, refletindo uma elevada capacidade.

Os valores apresentados na Tabela 50 mostram que o modelo de Freundlich apresenta ajuste aos dados do efluente industrial semelhante ao obtido pelo modelo de Langmuir, como pode ser observado pelos valores dos coeficientes de correlação, R^2 , apresentados. Os elevados valores das constantes K_{F1} e K_{F2} mostram uma fácil adsorção do metal na biomassa. O valor de K_{F2} que é relativo à distribuição dos íons nos sítios ativos em todas as condições de concentração de bioamassa apresenta valores inferiores a uma unidade, indicando que chumbo é facilmente adsorvido nas condições avaliadas.

As Figuras 67, 68, 69, 70, 71 e 72 apresentam o perfil dinâmico dos dados do efluente industrial e o fornecido pelo modelo dinâmico, utilizando as isotermas de Langmuir e Freundlich, na macrófita aquática.

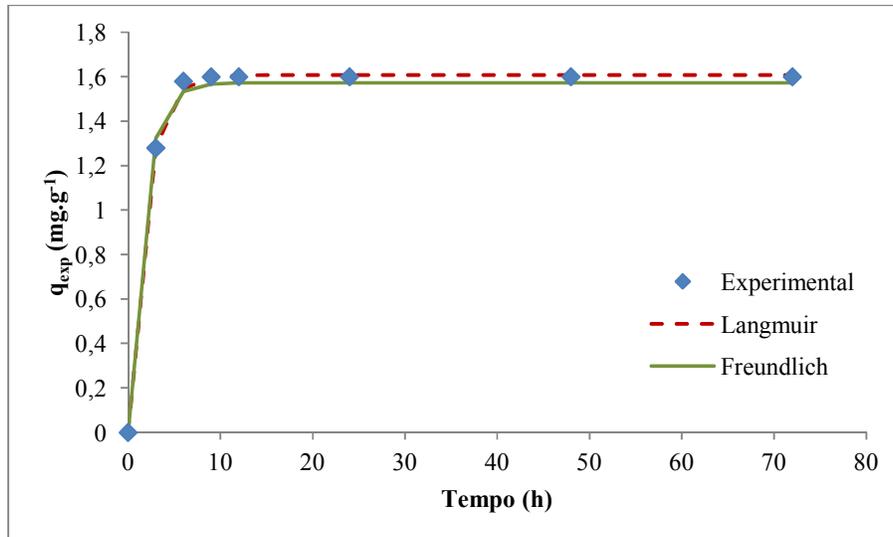


Figura 67: Perfil dinâmico do efluente industrial para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 40 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 4,45 mg.L⁻¹.

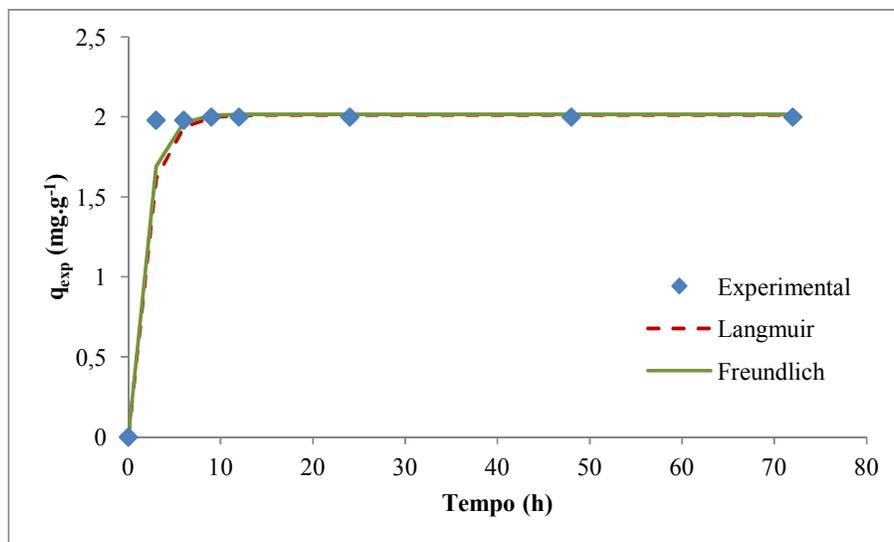


Figura 68: Perfil dinâmico do efluente industrial para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 40 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 5,97 mg.L⁻¹.

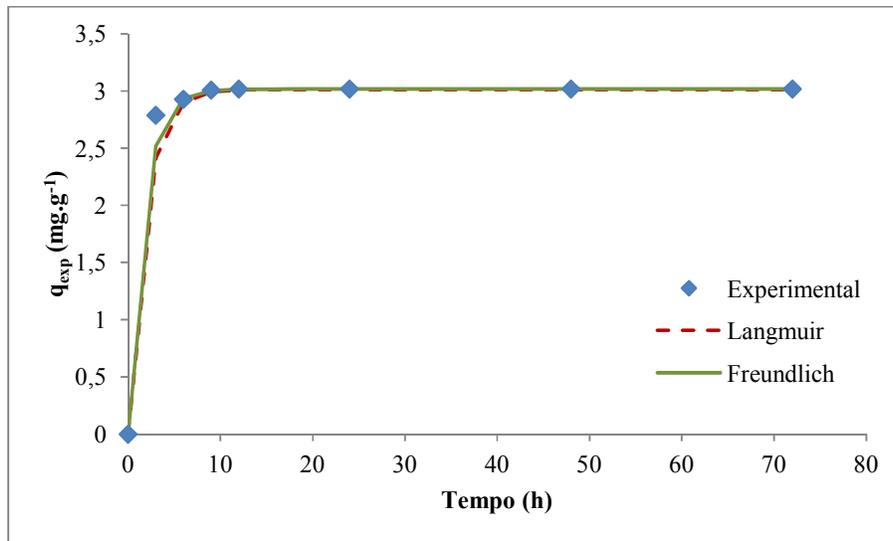


Figura 69: Perfil dinâmico do efluente industrial para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 40 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de $8,65 \text{ mg.L}^{-1}$.

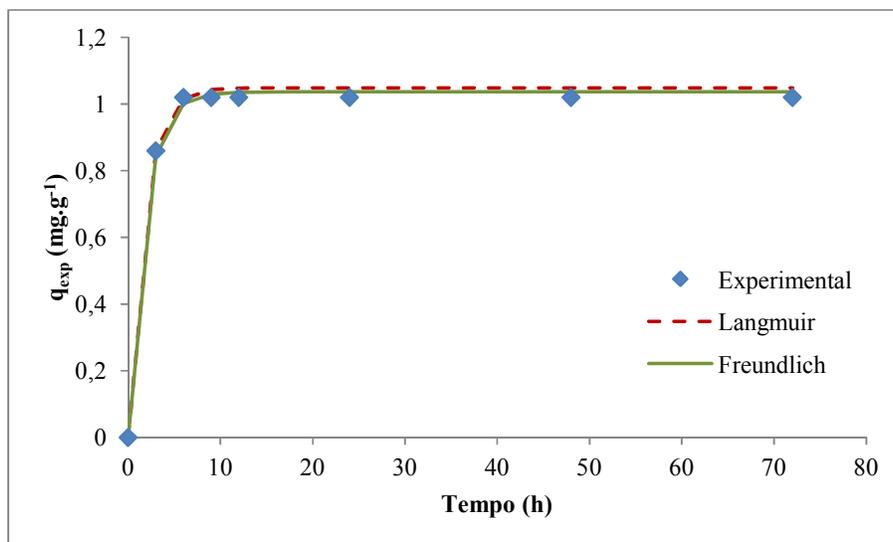


Figura 70: Perfil dinâmico do efluente industrial para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 50 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de $4,45 \text{ mg.L}^{-1}$.

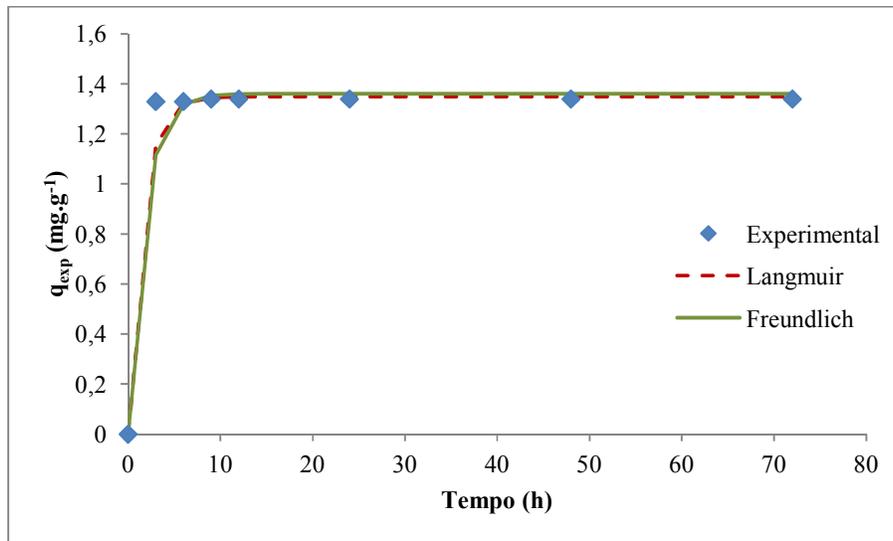


Figura 71: Perfil dinâmico do efluente industrial para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 50 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 5,97 mg.L⁻¹.

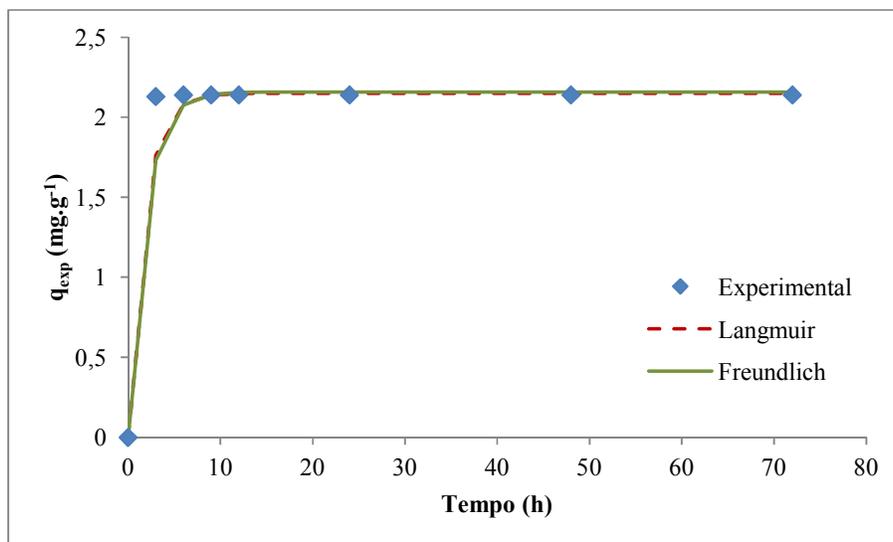


Figura 72: Perfil dinâmico do efluente industrial para a quantidade de íons retidos na biomassa com concentração de biomassa 50 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 8,65 mg.L⁻¹.

As Figuras 73, 74, 75, 76, 77 e 78 apresentam o perfil dinâmico dos dados do efluente industrial e o fornecido pelo modelo dinâmico, utilizando as isotermas de Langmuir e Freundlich, da concentração da solução.

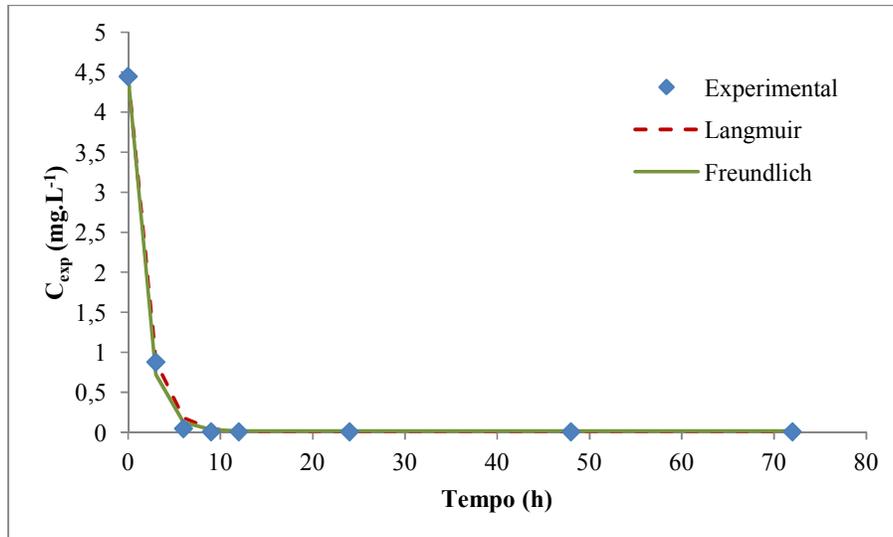


Figura 73: Perfil dinâmico do efluente industrial para a concentração da solução com concentração de biomassa 40 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 4,45 mg.L⁻¹.

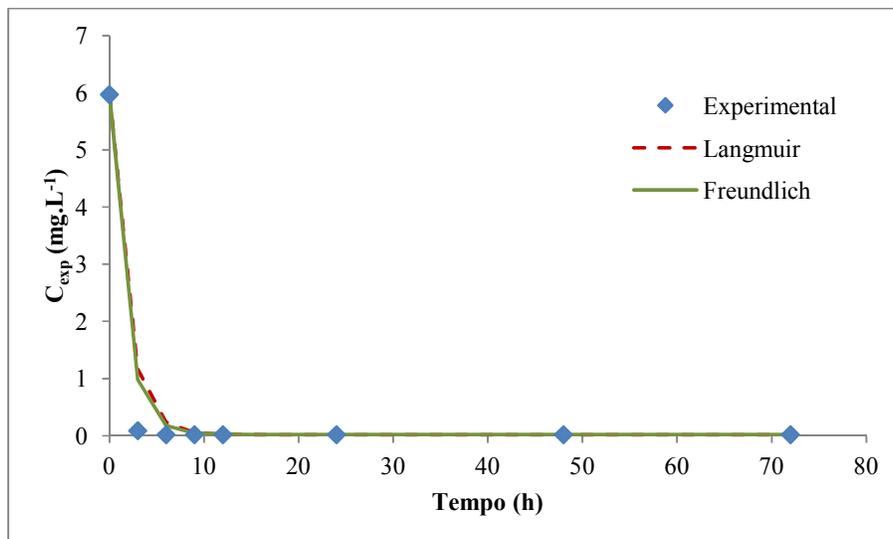


Figura 74: Perfil dinâmico do efluente industrial para a concentração da solução com concentração de biomassa 40 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 5,97 mg.L⁻¹.

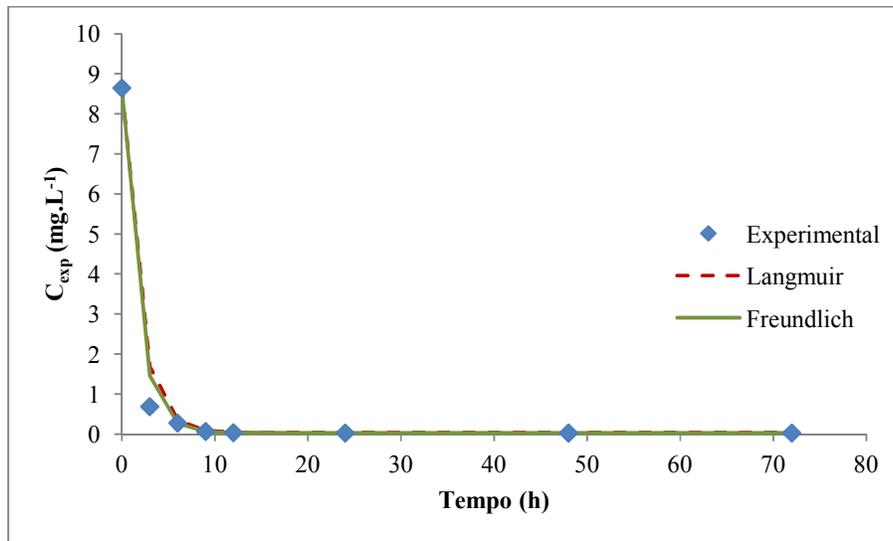


Figura 75: Perfil dinâmico do efluente industrial para a concentração da solução com concentração de biomassa 40 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de $8,65 \text{ mg.L}^{-1}$.

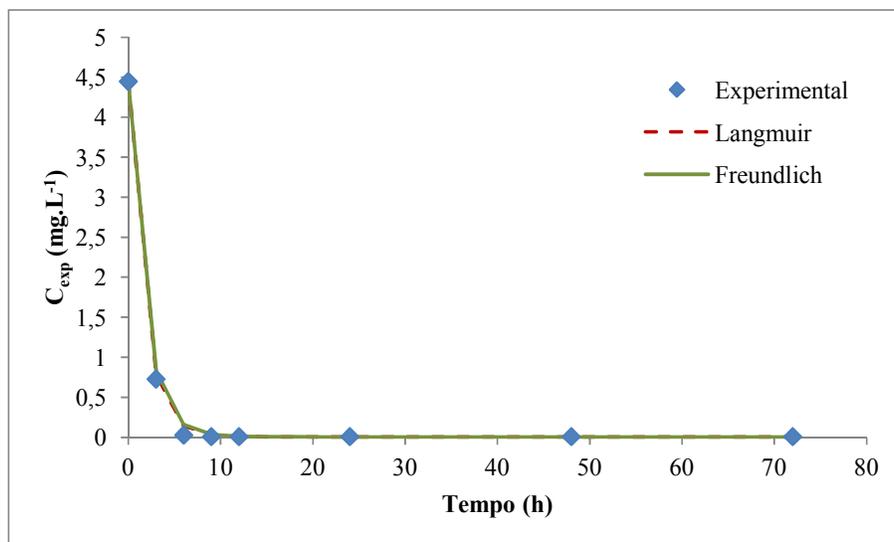


Figura 76: Perfil dinâmico do efluente industrial para a concentração da solução com concentração de biomassa 50 g.L^{-1} e concentração inicial de chumbo de $4,45 \text{ mg.L}^{-1}$.

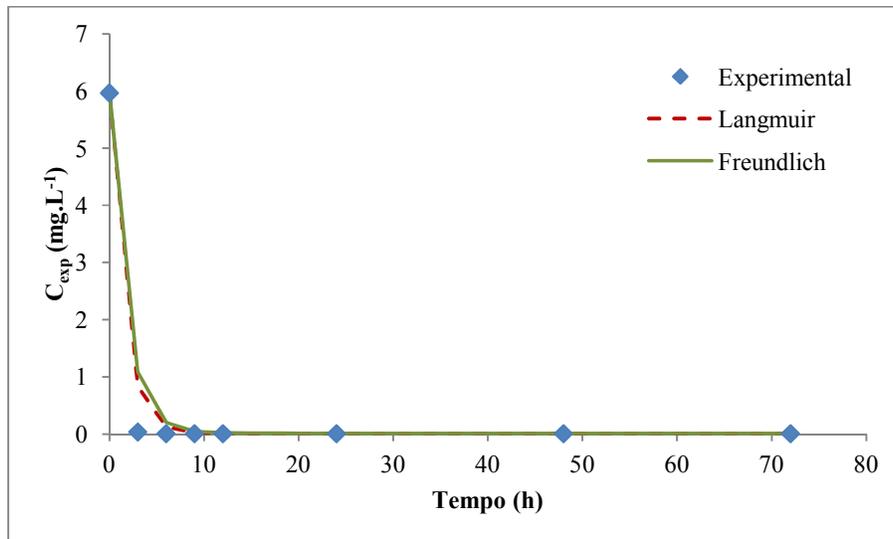


Figura 77: Perfil dinâmico do efluente industrial para a concentração da solução com concentração de biomassa 50 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 5,97 mg.L⁻¹.

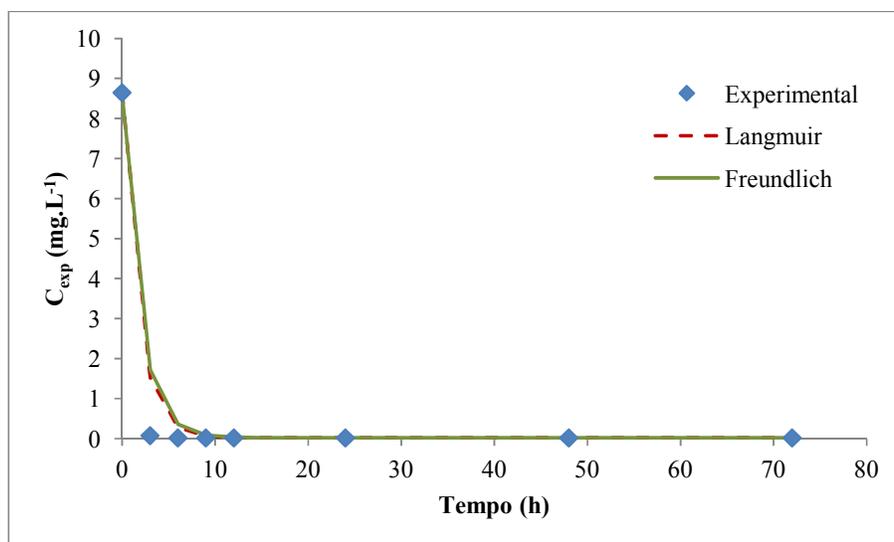


Figura 78: Perfil dinâmico do efluente industrial para a concentração da solução com concentração de biomassa 50 g.L⁻¹ e concentração inicial de chumbo de 8,65 mg.L⁻¹.

Os perfis obtidos pelo modelo dinâmico utilizando Langmuir para o efluente industrial nas condições avaliadas representou adequadamente o processo de biossorção em batelada, mesmo o efluente industrial tendo outros metais pesados em sua composição. O mesmo comportamento foi observado para os perfis obtidos pelo modelo dinâmico utilizando Freundlich para o efluente industrial.

As Tabelas 51 e 52 apresentam os valores das constantes K_{TM1} e K_{TM2} , para o modelo dinâmico utilizando as isotermas de Langmuir e Freundlich na descrição do equilíbrio, obtidos através do ajuste dos dados do efluente industrial.

Tabela 51: Apresenta os valores da constante K_{TM1} e K_{TM2} do efluente industrial para o modelo utilizando Langmuir.

$r=40 \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$				
	$C_0 \text{ (mg.L)}$			
	4,45	5,97	8,65	Média
K_{TM1}	$5,10.10^{-1}$	$5,15.10^{-1}$	$5,15.10^{-1}$	$5,13.10^{-1}$
K_{TM2}	$1,90.10^{-1}$	$1,80.10^{-1}$	$1,89.10^{-1}$	$1,86.10^{-1}$
$r=50 \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$				
	$C_0 \text{ (mg.L)}$			
	4,45	5,97	8,65	Média
K_{TM1}	$5,40.10^{-1}$	$6,00.10^{-1}$	$5,40.10^{-1}$	$5,60.10^{-1}$
K_{TM2}	$1,30.10^{-1}$	$1,40.10^{-1}$	$1,40.10^{-1}$	$1,37.10^{-1}$

Tabela 52: Apresenta os valores da constante K_{TM1} e K_{TM2} do efluente industrial para o modelo utilizando Freundlich.

$r=40 \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$				
	$C_0 \text{ (mg.L)}$			
	4,45	5,97	8,65	Média
K_{TM1}	$6,12.10^{-1}$	$6,05.10^{-1}$	$6,00.10^{-1}$	$6,05.10^{-1}$
K_{TM2}	$2,17.10^{-1}$	$2,05.10^{-1}$	$2,10.10^{-1}$	$2,11.10^{-1}$
$r=50 \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$				
	$C_0 \text{ (mg.L)}$			
	4,45	5,97	8,65	Média
K_{TM1}	$5,60.10^{-1}$	$5,70.10^{-1}$	$5,40.10^{-1}$	$5,57.10^{-1}$
K_{TM2}	$1,30.10^{-1}$	$1,30.10^{-1}$	$1,35.10^{-1}$	$1,32.10^{-1}$

As diferenças obtidas das constantes K_{TM1} e K_{TM2} para a mesma concentração da planta pode ser fruto das diferenças entre as amostras da macrófita aquática utilizada, uma vez que contém erro a pesagem da biomassa, a preparação da solução, possíveis variação no corte da raiz e folhas.

5. CONCLUSÕES

A análise de variância, ANOVA, aplicada aos dados experimentais revelou que pH e concentração de oxigênio dissolvido, no intervalo de tempo avaliado, estatisticamente não sofrem influência da concentração de biomassa enquanto que a concentração de chumbo gera diferenças estatisticamente significativas no processo. Já a quantidade de chumbo adsorvido sofre influência estatisticamente significativa da concentração de biomassa e da concentração de chumbo.

Os modelos das Isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson representaram bem o equilíbrio dos dados experimentais. O estudo do equilíbrio do efluente industrial foi realizado utilizando os modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich, ambos os modelos representaram bem os dados avaliados com coeficientes de correlação, R^2 , de 0,97 e 0,99 para as concentrações de biomassa de 40 e 50 g.L⁻¹, respectivamente.

O modelo dinâmico utilizando as equações de Langmuir e Redlich-Peterson de modo geral representaram os dados experimentais de maneira semelhante e melhor que o modelo dinâmico utilizando a equação de Freundlich no processo de biossorção em batelada para o efluente sintético. O modelo dinâmico utilizando Langmuir e Redlich-Peterson representaram melhor o processo de biossorção em batelada para o efluente sintético nas concentrações de biomassa de 20, 40 e 50 g.l⁻¹ e o modelo dinâmico utilizando a equação de Freundlich na maior parte das condições estudadas apresentou apenas perfil semelhante ao obtido experimentalmente e para algumas condições, como para concentração inicial de chumbo de 10 mg.L⁻¹ e concentração de biomassa de 40 g.L⁻¹, o perfil obtido pelo modelo distorceu ao longo de todo o processo do perfil experimental para o efluente sintético.

Para o efluente industrial os modelos dinâmicos utilizando as isotermas de Langmuir e Freundlich representaram adequadamente o processo. Os modelos para ambas as isotermas forneceu o mesmo perfil para todas as condições avaliadas.

6. REFERÊNCIAS

AKAR, T.; TUNALI, S., 2006, “Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution”. *Bioresource Technology*, v. 97, pp. 1780–1787.

AMINI, M., YOUNESI, H., BAHRAMIFAR, N., 2009, “Statiscal modeling and optimization of the cadmium biosorption process in na aqueous solution using *Aspergillus niger*”. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 337, pp.67-73.

ATKINS, P.; PAULA, J., 2004, *Físico - Química*. v. 3, 7ed, Rio de Janeiro – RJ: Livros Técnicos e Científicos Editora.

BAHADIR, T., BAKAN, G., ALTAS, L., BUYUKGUNGOR, H., 2006, “The investigation of lead removal by biosorption: An application at storage battery industry wastewaters”

BARBA, D., BEOLCHINI, F., VEGLIÒ, F., 2001, “ A simulation study on biosorption of heavy metals by confined biomass in UF/MF membrane reactors”. *Hydrometallurgy*, v. 59, pp. 89-99.

BARROS, M.A.S.D.; ARROYO, P.A.; SOUSA-AGUIAR, E.F., AVILA, P., 2001, “Problemas Ambientales cõn Soluciones Catalíticas”. *CYTED – Ciência y Tecnologia para el Desarrollo*, 1ª ed., Madri, pp.185..

BEOLCHINI, F.; PAGNANELLI, F.; TORO, L., VEGLIÒ, F., 2004,.”Continuous biosorption of copper and lead in single and binary systems using *Sphaerotilus natans* cells confined by a menbrane experimental validation of dynamic models”. *Hydrometallurgy*, Roma.

BUENO, Y.M.B., 2007, *Remoção de Pb, Cr e Cu por processo combinado biossorção/bioflotação utilizando a cepa *Rhodococcus Opacus**, Tese de Doutorado, Pontificia Universidade Católica – Rio de Janeiro.

- ÇABUK, A., AKAR, T., TUNALI, S., TABAK, Ö., 2006, "Biosorption characteristics of *Bacillus* sp. ATS-2 immobilized in silica gel for removal of Pb(II)". Journal of Hazardous Materials, B136, pp. 317–323.
- DAVIS, T.A., VOLESKY, B., MUCCI, A., 2003, "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae". Water Research, v. 37, pp. 4311-4330.
- EL-GENDY, A.S., 2008, "Modeling of heavy metal removal from municipal landfill leachate using living biomass of water hyacinth". International Journal of Phytoremediation. p 14-30.
- FERREIRA, J.M., SILVA, F.L.H.; ALSINA, O.L.S.; OLIVEIRA, L.S.C.; CAVALCANTI, E.B.; GOMES, W.C., 2007, "Estudo do equilíbrio e cinética da biossorção do Pb²⁺ por *Saccharomyces Cerevisiae*". Química Nova, v.30, n.5, p.1188-1193.
- FIOL, N., VILLAESCUSA, I., MARTINEZ, M., MIRALLES, N., POCH, J., SERAROLS, J., 2005, "Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste".
- FREITAS, R., OLGA, M.M., MARTINS, J.E., MATOS, C.M.D., BOAVENTURA, R.A.R., 2007, "Removal of Cd(II), Zn(II) and Pb(II) from aqueous solutions by brown marine macro algae: kinetic modelling".
- GONG, R., DING, Y., LIU, H., CHEN, Q., LIU, Z., 2004, "Lead biosorption and desorption by intact and pretreated spirulina maxima biomass".
- GONZÁLEZ, J. R., WALTON, J. C., PERALTA-VIDEA, J. R., RODRÍGUEZ, E., ROMERO, J., GARDEA-TORRESDEY, J. L., 2009, "Modeling the adsorption of Cr(III) from aqueous solution onto *Agave lechuguilla* biomass: Study of the advective and dispersive transport". Journal of Hazardous Materials, v. 161, pp. 360-365.
- GUPTA, V.K., RASTOGI, A., 2008, "Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies". Journal of Hazardous Materials , v. 152 pp. 407–414.

HASAN, S.H., SRIVASTAVA, P., TALAT, M., 2009, “Biosorption of Pb(II) from water using biomass of *Aeromonas hydrophila*: Central composite design for optimization of process variables”. *Journal of Hazardous Materials* , v. 168, pp. 1155–1162.

HUANG, H., CHENG, G., CHEN, L., ZHU, X., XU, H., 2009, “Lead (II) Removal from Aqueous Solution by Spent *Agaricus bisporus*: Determination of Optimum Process Condition Using Taguchi Method”.

IZQUIERDO, M., GABALDÓN, C., MARZAL, P., HORNOS, F. J. Á., 2010, “ Modeling of copper fixed-bed biosorption from wastewater by *Posidonia oceanic*”. *Bioresource Technology*, v.101, pp. 510-517.

JAYARAM, K., PRASAD, M.N.V., 2009, “Removal of Pb(II) from aqueous solution by seed powder of *Prosopis juliflora* DC”. *Journal of Hazardous Materials*, v. 169 pp. 991–997.

KLEINÜBING, S.J., SILVA, M.G.C., 2005, “Remoção de chumbo em coluna de leito fixo utilizando zeólita natural Clinoptilolita”. *Ciência & Engenharia (Science & Engineering Journal)*, v. 15 (2) pp. 83 – 89.

KUMAR, D., SINGH, A., GAUR, J.P., 2008, “Mono-component versus binary isotherm models for Cu(II) and Pb(II) sorption from binary metal solution by the green alga *Pithophora oedogonia*”.

LIMONS, R.S., 2008, Avaliação do potencial de utilização da macrófita aquática seca *Salvinia Sp.* No tratamento de efluentes de fecularia. Toledo, PR. Dissertação de Mestrado da Universidade Estadual do Paraná.

MALIK, A., 2007, “Environmental challenge *vis a vis* opportunity: The case of water hyacinth”.

MARTINS, R.J.E., 2004, Acumulação e libertação de metais pesados por briófitas aquáticas, Dissertação de Mestrado, Universidade do Porto: Faculdade de Engenharia.

MATOS, R.Q., FERREIRA, O.M., 2007, “Recuperação de chumbo de baterias automotivas, análise de risco dos resíduos resultantes”. Universidade Católica de Goiás.

MOHANTY, K.; JAH, M.; MEIKAP, B.C.; BISWAS, M.N., 2006, "Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes*". Chemical Engineering Journal. p 71-77

MUKHOPADHYAY, M., NORONHA, S. B., SURAIHKUMAR, G. K., 2007, "Kinetic modeling for the biosorption of copper by pretreated *Aspergillus niger* biomass". Bioresource Technology, v. 98, pp. 1781-1787.

PAUL CHEN, J., WANG, L., ZOU, SHAUI-WEN, 2007, "Determination of lead biosorption properties by experimental and modeling simulation study". Chemical Engineering Journal, v. 131, pp. 209–215.

PEHLIVAN, E., . YANIK, B.H., AHMETLI, G., PEHLIVAN, M., 2007, "Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp".

PETZOLD, L.R., 1989, "Computing and mathematics research division". Lawrence Livermore National Laboratory, L - 316, P.O. Box 808.

PIETROBELLI, J.M.T.A., 2002, Avaliação do potencial de biossorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela macrófita egeria densa. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharia.

REDDY, D.H.K., SESHIAIAH, K., REDDY, A.V.R., RAO, M.M., WANG, M.C., 2009, "Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by Moringa oleifera bark: Equilibrium and kinetic studies". Journal of Hazardous Materials.

SALAMATINIA, B., KAMARUDDIN, A. H., ABDULLAH, A. Z., 2008, " Modeling of the continuous copper and zinc removal by sorption onto sodium hydroxide-modified oil palm frond in a fixed-bed column". Chemical Engineering Journal, v. 145, pp. 259-266.

SANNASI, P., KADER, J., ISMAIL, B.S., SALMIJAH, S., 2005, "Sorption of Cr(VI), Cu(II) and Pb(II) by growing and non-growing cells of a bacterial consortium".

SANTOS, M.C. E LENZI, E., 2000, "The use of aquatic macrophytes (*Eichhornia crassipes*) as a biological filter in the treatment of lead contaminated effluents".

- SANTOS, M.C., 1999, Utilização da macrófita aquática (*Eichhornia crassipes*) como filtro biológico no tratamento de efluentes contaminados com chumbo, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Química.
- SARI, A., TUZEN, M., CITAK, D., SOYLAK, M., 2007, “Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution”. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, pp. 387-394.
- SCHIEWER, S., BALARIA, A., 2009, “Biosorption of Pb²⁺ by original and protonated citrus peels: Equilibrium, kinetics, and mechanism”. *Chemical Engineering Journal*, v. 146, pp.211–219.
- SCHIEWER, S., PATIL, H.B.S., 2007, “Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics”.
- SCHNEIDER, I.A.H., RUBIO, J., SMITH, R.W., 1999, “Effect of some mining chemicals on biosorption of Cu(II) by the non-living biomass of freshwater macrophyte *Potamogeton lucens*. *MinerEngng* v.12, pp. 255-260.
- SCHOENHALS, M., OLIVEIRA, V.A., FOLLADOR, F.A., 2009, “Remoção de chumbo de efluente de indústria recicladora de baterias automotivas pela macrófita aquática *Eichhornia crassipes*”.
- SCHWAAB, M., PINTO, J.C., 2007, *Análise de dados experimentais I, Fundamentos de estatística e estimação de parâmetros*. v. 1, Escola Piloto em Engenharia Química, Rio de Janeiro.
- SHENG, P.X., TING, YEN-PENG, PAUL CHEN, J., HONG, L., 2004, “Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms”. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 275 pp. 131–141.
- SILVA, A.C.; VIDAL, M.; PEREIRA, M.G., 2001, “Impactos ambientais causados pela mineração e beneficiamento de caulim”. *Rem: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto*, v.54, n. 2.

ŞÖLENER, M., TUNALI, S., ÖZCAN, A. S., ÖZCAN, A., GEDIKBEY, T., 2008, "Adsorption characteristics of lead(II) ions onto the clay/poly(methoxyethyl)acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions". *Desalination*, v. 223, pp. 308-322.

TRUJILLO, E.M., JEFFERS, T.H., FERGUSON, C., STEVENSON, H.Q., 1991, "Mathematically modeling the removal of heavy metals from a wastewater using immobilized biomass". *Env. Science Technol.*, V. 25, pp, 1559-1565.

TUNALI, S., ÇABUK, A., AKAR, T., 2006, "Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil". *Chemical Engineering Journal*, v. 115 pp. 203–211.

VÁZQUEZ, G., CALVO, M., FREIRE, M.S., ALVAREZ, J.G., ANTORRENA, G., 2009, "Chestnut shell as heavy metal adsorbent: Optimization study of lead, copper and zinc cations removal".

VEIT, M.T.; SILVA, E.A.; FAGUNDES-KLEN, M.R.; TAVARES, C.R.G.; GONÇALVES, G.C., 2008, "Biossorção de cromo (II) em coluna de leito fixo. Estudos" *Tecnológicos-VOL. 4, Nº 2.88-104.*

VERMA, V.K., TEWARI, S., RAI, J.P.N., 2008, "Ion exchange during heavy metal bio-sorption from aqueous solution by dried biomass of macrophytes". *Bioresource Technology*, v. 99 pp. 1932–1938.

VIMALA, R., DAS, N., 2009, "Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: A comparative study". *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, pp. 376–382.

VOLESKY, B., 1986, "Biosorbent materials". *Biotechnol. Bioeng. Symp.* pp. 121-126.

VOLESKY, B., 2003, "Biosorption process simulation tools". *Hydrometallurgy*, v. 71, n. 1, pp. 179-190.

VOLESKY, B., 2003, "Biosorption process simulation tools". *Hydrometallurgy*, v. 71, n. 1, p. 179-190.

VOLESKY, B., HOLAN, Z.R., 1995, "Review: Biosorption of heavy metals". Biotechnol. Program, v. 11, pp. 235-250.

VOLESKY, B., WEBER, J., PARK, J.M., 2001, "Continuous-flow metal biosorption in a renewable *Sargassum* column". Water Research, v. 37, pp. 297-306.

ANEXOS

ANEXO I

Tabela com os dados de sorção de chumbo pela macrófita aquática *Eichhornia crassipes* utilizados na análise de variância, determinação do equilíbrio e na modelagem matemática da dinâmica.

Concentração Pb(NO ₃) ₂	r	Tempo (h)								
		0	3	6	9	12	24	48	72	
Branco		nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
10 mg.L⁻¹	5	0	2,46±0,29	4,32±0,25	5,13±0,20	5,74±0,28	6,65±0,38	8,26±0,28	8,28±0,25	
	10	0	3,38±0,11	5,24±0,29	6,02±0,42	6,88±0,47	8,08±0,39	9,17±0,19	9,26±0,19	
	20	0	5,21±0,19	7,08±0,29	7,87±0,27	8,58±0,19	9,25±0,09	9,51±0,04	9,51±0,04	
	40	0	8,40±0,35	9,40±0,13	9,60±0,08	9,61±0,07	9,89±0,02	9,89±0,02	9,89±0,02	
	50	0	8,43±0,09	9,45±0,07	9,62±0,02	9,64±0,03	9,91±0,02	9,91±0,01	9,91±0,01	
15 mg.L⁻¹	5	0	2,73±0,52	4,37±0,10	5,60±0,14	6,33±0,06	7,42±0,08	8,14±0,05	8,95±0,05	
	10	0	3,80±0,77	5,56±0,68	7,66±0,16	8,18±0,32	9,51±0,23	11,09±0,22	11,25±0,18	
	20	0	7,21±0,28	9,17±0,07	11,74±0,16	12,59±0,39	13,68±0,25	14,39±0,13	14,39±0,07	
	40	0	12,29±0,19	13,62±0,22	14,21±0,02	14,41±0,08	14,81±0,04	14,87±0,05	14,89±0,03	
	50	0	12,99±0,02	13,80±0,05	14,25±0,02	14,49±0,02	14,82±0,02	14,90±0,01	14,91±0,01	
30 mg.L⁻¹	5	0	3,00±0,12	4,50±0,16	6,50±0,06	7,50±0,06	8,75±0,02	9,25±0,03	9,25±0,03	
	10	0	4,00±0,24	7,00±0,03	7,50±0,01	8,90±0,03	10,50±0,13	11,95±0,02	11,95±0,02	
	20	0	9,13±0,05	13,59±0,14	21,00±0,03	22,35±0,10	24,10±0,06	24,79±0,02	25,69±0,09	
	40	0	21,25±0,04	24,09±0,05	27,97±0,04	28,16±0,03	28,44±0,05	29,14±0,03	29,65±0,02	
	50	0	22,80±0,04	25,60±0,02	28,10±0,02	28,30±0,03	28,60±0,03	29,25±0,04	29,71±0,04	
60 mg.L⁻¹	5	0	4,00±0,05	7,60±0,15	9,01±0,11	11,44±0,14	11,60±0,07	11,60±0,07	11,60±0,07	
	10	0	7,14±0,03	9,21±0,01	10,20±0,01	12,21±0,03	14,40±0,03	14,50±0,06	14,50±0,06	
	20	0	12,42±0,29	15,45±0,08	19,48±0,04	22,76±0,04	24,83±0,06	28,97±0,05	30,00±0,04	
	40	0	34,00±0,06	37,60±0,08	39,00±0,01	40,00±0,02	42,00±0,01	46,23±0,09	47,50±0,03	
	50	0	39,00±0,07	43,00±0,05	44,00±0,03	45,00±0,02	47,00±0,05	48,00±0,04	49,50±0,10	
120 mg.L⁻¹	5	0	5,45±0,06	8,18±0,13	9,90±0,06	11,82±0,04	12,00±0,06	12,00±0,07	12,00±0,07	
	10	0	8,00±0,25	11,00±0,08	12,75±0,09	13,50±0,10	14,30±0,14	15,00±0,15	15,00±0,15	
	20	0	21,47±0,10	25,37±0,10	26,35±0,05	28,30±0,09	29,27±0,07	31,22±0,07	32,20±0,07	
	40	0	52,72±0,06	57,60±0,09	58,56±0,07	58,60±0,04	59,52±0,01	60,00±0,04	60,00±0,04	
	50	0	60,80±0,12	64,30±0,08	66,60±0,15	67,30±0,13	69,00±0,14	69,70±0,13	70,00±0,11	

Os resultados na tabela representam a diferença entre a concentração inicial e a concentração de chumbo remanescente na solução; média de 3 determinações; **nd**: não detectado; **r**: massa da macrófita (g) / volume de solução (L).

ANEXO II

Tabela com os dados da variação do pH da solução contendo chumbo utilizados na análise de variância.

Concentração Pb(NO ₃) ₂	r	Tempo (h)							
		0	3	6	9	12	24	48	72
Branco		6,78±0,10	6,78±0,09	6,78±0,09	6,78±0,09	6,78±0,10	6,78±0,10	6,78±0,10	6,78±0,10
10 mg.L⁻¹	5	6,34±0,11	6,25±0,07	6,06±0,05	6,00±0,02	5,97±0,03	5,97±0,03	5,97±0,03	5,97±0,03
	10	6,33±0,21	6,16±0,17	6,02±0,18	5,93±0,11	5,90±0,11	5,90±0,11	5,90±0,11	5,90±0,11
	20	6,65±0,07	6,48±0,04	6,36±0,05	6,24±0,07	6,24±0,07	6,24±0,07	6,24±0,07	6,24±0,07
	40	6,57±0,12	6,5±0,11	6,43±0,10	6,40±0,10	6,40±0,10	6,40±0,10	6,40±0,10	6,40±0,10
	50	6,73±0,06	6,66±0,08	6,61±0,09	6,60±0,10	6,60±0,10	6,60±0,10	6,60±0,10	6,60±0,10
15 mg.L⁻¹	5	6,63±0,24	5,91±0,13	5,78±0,10	5,75±0,06	5,75±0,06	5,75±0,06	5,75±0,06	5,75±0,06
	10	6,49±0,06	5,96±0,02	5,91±0,03	5,88±0,02	5,85±0,04	5,85±0,04	5,85±0,04	5,85±0,04
	20	6,4±0,04	6,01±0,02	5,97±0,02	5,92±0,04	5,90±0,05	5,90±0,05	5,90±0,05	5,90±0,05
	40	6,42±0,07	6,19±0,04	5,99±0,02	5,94±0,04	5,91±0,06	5,91±0,05	5,91±0,06	5,91±0,06
	50	6,75±0,05	6,40±0,10	6,16±0,06	6,07±0,03	6,05±0,01	6,05±0,02	6,05±0,01	6,05±0,01
30 mg.L⁻¹	5	6,55±0,09	6,43±0,06	6,32±0,09	6,29±0,10	6,28±0,09	6,28±0,10	6,28±0,10	6,28±0,09
	10	6,25±0,13	6,15±0,09	6,08±0,11	6,01±0,07	5,96±0,06	5,96±0,06	5,96±0,07	5,96±0,07
	20	6,75±0,04	6,65±0,05	6,60±0,06	6,55±0,06	6,46±0,06	6,46±0,08	6,46±0,08	6,46±0,08
	40	6,42±0,12	6,36±0,14	6,31±0,16	6,26±0,15	6,25±0,15	6,25±0,10	6,25±0,10	6,25±0,10
	50	6,40±0,17	6,32±0,16	6,22±0,12	6,16±0,07	6,15±0,06	6,15±0,06	6,15±0,06	6,15±0,06
60 mg.L⁻¹	5	6,67±0,15	6,58±0,14	6,51±0,11	6,49±0,11	6,48±0,10	6,48±0,09	6,48±0,09	6,48±0,09
	10	6,68±0,08	6,61±0,09	6,55±0,07	6,49±0,08	6,49±0,07	6,49±0,08	6,49±0,08	6,49±0,08
	20	6,40±0,04	6,28±0,07	6,26±0,07	6,22±0,06	6,22±0,06	6,22±0,07	6,22±0,07	6,22±0,07
	40	6,47±0,10	6,36±0,11	6,32±0,14	6,27±0,09	6,22±0,09	6,22±0,09	6,22±0,09	6,22±0,09
	50	6,33±0,15	6,30±0,15	6,23±0,15	6,18±0,14	6,18±0,15	6,18±0,13	6,18±0,15	6,18±0,15
120 mg.L⁻¹	5	6,54±0,15	6,41±0,11	6,33±0,12	6,24±0,13	6,17±0,15	6,17±0,15	6,17±0,15	6,17±0,15
	10	6,53±0,15	6,44±0,14	6,37±0,13	6,30±0,11	6,24±0,11	6,24±0,11	6,24±0,11	6,24±0,11
	20	6,56±0,09	6,46±0,09	6,38±0,07	6,30±0,05	6,25±0,04	6,25±0,05	6,25±0,05	6,25±0,05
	40	6,43±0,07	6,36±0,11	6,29±0,10	6,19±0,06	6,19±0,06	6,19±0,06	6,19±0,06	6,19±0,06
	50	6,71±0,07	6,65±0,05	6,60±0,05	6,56±0,04	6,56±0,05	6,56±0,05	6,56±0,04	6,56±0,04

Os resultados são as médias de 3 determinações; r: massa da macrófita (g) / volume da solução (L).

ANEXO III

Tabela com os dados da variação concentração de oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}) na solução contendo chumbo utilizados na análise de variância.

Concentração $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	r	Tempo (h)							
		0	3	6	9	12	24	48	72
Branco		7,21±0,12	7,00±0,18	6,75±0,24	6,59±0,22	6,45±0,26	6,35±0,64	6,27±0,23	6,20±0,51
10 mg.L⁻¹	5	6,74±0,53	6,54±0,27	6,38±0,15	6,32±0,53	6,19±0,21	6,11±0,44	6,03±0,10	6,03±0,11
	10	6,49±0,11	6,32±0,10	6,23±0,22	6,17±0,17	6,12±0,16	6,06±0,05	6,02±0,01	5,97±0,02
	20	6,58±0,10	6,27±0,05	6,12±0,14	6,03±0,07	5,96±0,03	5,90±0,05	6,00±0,02	6,00±0,03
	40	6,75±0,32	6,60±0,26	6,40±0,27	6,33±0,45	6,20±0,62	6,10±0,19	6,07±0,20	6,02±0,21
	50	6,44±0,17	6,30±0,25	6,21±0,32	6,00±0,13	5,99±0,21	6,00±0,22	6,00±0,20	5,99±0,23
15 mg.L⁻¹	5	6,64±0,14	6,50±0,21	6,42±0,22	6,33±0,31	6,10±0,36	6,03±0,09	6,00±0,05	5,95±0,10
	10	6,42±0,51	6,31±0,65	6,20±0,07	6,10±0,08	6,01±0,10	5,95±0,11	5,90±0,03	5,85±0,02
	20	6,32±0,20	6,27±0,21	6,20±0,25	6,13±0,22	6,00±0,10	5,97±0,08	5,92±0,03	5,90±0,10
	40	6,40±0,17	6,30±0,05	6,21±0,10	6,12±0,11	6,03±0,02	5,90±0,16	5,85±0,23	5,85±0,20
	50	6,50±0,05	6,32±0,08	6,20±0,09	6,15±0,10	6,03±0,14	5,92±0,05	5,90±0,09	5,85±0,11
30 mg.L⁻¹	5	6,30±0,55	6,15±0,40	6,02±0,33	5,90±0,61	5,85±0,29	5,80±0,22	5,75±0,24	5,72±0,20
	10	6,28±0,20	6,19±0,12	6,13±0,05	6,00±0,01	5,96±0,08	5,92±0,10	5,90±0,20	5,90±0,09
	20	6,42±0,01	6,24±0,05	6,12±0,11	6,03±0,07	5,97±0,05	5,90±0,02	5,87±0,02	5,85±0,02
	40	6,37±0,58	6,17±0,25	6,05±0,32	6,00±0,33	5,95±0,29	5,91±0,21	5,90±0,12	5,87±0,21
	50	6,21±0,02	6,14±0,05	6,05±0,04	6,00±0,02	5,94±0,08	5,90±0,01	5,87±0,09	5,85±0,10
60 mg.L⁻¹	5	6,59±0,26	6,40±0,51	6,36±0,31	6,27±0,30	6,18±0,10	6,09±0,05	6,00±0,08	5,90±0,07
	10	6,49±0,01	6,38±0,02	6,27±0,09	6,10±0,11	6,04±0,20	6,00±0,04	5,95±0,05	5,88±0,01
	20	6,28±0,07	6,17±0,15	6,08±0,28	6,03±0,54	5,91±0,44	5,85±0,23	5,80±0,23	5,75±0,30
	40	6,17±0,02	6,05±0,05	5,97±0,07	5,90±0,01	5,87±0,01	5,80±0,05	5,78±0,02	5,71±0,01
	50	6,32±0,02	6,21±0,05	6,09±0,08	6,00±0,10	5,94±0,12	5,90±0,14	5,85±0,10	5,85±0,10
120 mg.L⁻¹	5	6,19±0,05	6,10±0,06	6,03±0,01	5,97±0,09	5,90±0,05	5,86±0,05	5,80±0,05	5,80±0,06
	10	6,21±0,01	6,17±0,03	6,10±0,03	6,00±0,05	5,95±0,06	5,90±0,06	5,87±0,08	5,85±0,07
	20	6,27±0,12	6,19±0,15	6,12±0,21	6,03±0,20	5,95±0,10	5,90±0,09	5,85±0,26	5,80±0,20
	40	6,30±0,10	6,21±0,02	6,13±0,03	6,05±0,05	5,96±0,02	5,92±0,02	5,85±0,04	5,80±0,08
	50	6,22±0,05	6,10±0,02	6,05±0,04	6,00±0,10	5,95±0,18	5,91±0,10	5,85±0,20	5,80±0,09

Os resultados são as médias de 3 determinações; r: massa da macrófita (g) / volume de solução (L).

ANEXO IV

Composição química do efluente industrial

Elemento químico	Concentração (µg.L)		
	7 dias	10 dias	14 dias
Ferro	1,13	5,31	9,32
Cobre	0,013	0,01	0,03
Zinco	0,013	1,015	1,114
Cromo	nd	nd	0,021
Chumbo	4,45	5,97	8,65

Tabela com os dados de sorção de chumbo para o efluente industrial pela macrófita aquática *Eichhornia crassipes* utilizados na determinação do equilíbrio e na modelagem matemática da dinâmica.

Concentração Pb(NO ₃) ₂	r	Tempo (h)							
		0	3	6	9	12	24	48	72
4,45 mg.L ⁻¹	40	0	3,57±0,01	4,40±0,06	4,44±0,02	4,44±0,02	4,44±0,02	4,44±0,01	4,44±0,01
	50	0	3,72±0,04	4,42±0,03	4,44±0,02	4,44±0,02	4,44±0,02	4,44±0,01	4,44±0,01
5,97 mg.L ⁻¹	40	0	4,95±0,01	5,88±0,05	5,95±0,03	5,95±0,04	5,95±0,05	5,95±0,04	5,95±0,04
	50	0	5,93±0,13	5,93±0,10	5,96±0,04	5,96±0,04	5,96±0,05	5,96±0,06	5,96±0,05
8,65 mg.L ⁻¹	40	0	7,43±0,12	7,96±0,17	8,35±0,08	8,58±0,03	8,61±0,09	8,62±0,11	8,62±0,11
	50	0	8,02±0,10	8,57±0,15	8,63±0,20	8,63±0,20	8,63±0,18	8,63±0,17	8,63±0,22

Os resultados na tabela representam a diferença entre a concentração inicial e a concentração de chumbo remanescente na solução; média de 3 determinações; **nd**: não detectado; **r**: massa da macrófita (g) / volume de solução (L).