

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE BIOSSORÇÃO DO ÍON CÁDMIO(II) PELA MACRÓFITA *EICHHORNIA CRASSIPES*

Fábio Luciano Lavarda, Andréia Colombo, Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones (Co-orientador/UNIOESTE), Nora Díaz Mora (Co-orientadora/UNIOESTE), Aparecido Nivaldo Módenes (Orientador/UNIOESTE), e-mail: fabiodeq@gmail.com

Universidade Estadual do Oeste do Paraná/ Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – PEQ/ CECE – Toledo – PR.

Palavras-chave: biossorção, cádmio, cinética, macrófita, *Eichhornia crassipes*.

Resumo:

No presente trabalho avaliou-se a capacidade de remoção de íons Cd(II) pela macrófita *Eichhornia crassipes* seca. Os testes foram realizadas, com agitação em shaker e temperatura constante, em erlenmeyer de 125 mL, contendo 50 mL da solução sintética de Cd(II) e 250 mg da biomassa de macrófita para a biossorção. Nos testes preliminares verificou-se a temperatura ótima do processo e o tamanho das partículas do biosorvente, em que os resultados obtidos apontaram 30 °C como a temperatura que obteve maior índice de remoção e a influência do tamanho da partícula do biosorvente na remoção pôde ser desprezado. Os dados de equilíbrio mostraram que, para os testes sem ajuste de pH, o tempo de equilíbrio foi atingido em 6 horas. Enquanto que para os testes com o pH ajustado em 5, o tempo de equilíbrio foi atingido em 45 minutos. A taxa de remoção no equilíbrio foi de 58% para ambos os testes. O modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados cinéticos da adsorção do que o de pseudo-primeira ordem. Baseado nos dados, a *Eichhornia crassipes* apresentou um bom potencial no tratamento de efluentes.

Introdução

A industrialização traz um inevitável dano ambiental, especialmente no caso de efluentes líquidos lançados pelas indústrias contendo metais pesados e tóxicos em ambientes aquáticos (VERMA *et al*, 2008). Das diversas formas de contaminação, os metais pesados são considerados os principais poluentes e potencialmente citotóxicos, carcinogênicos e mutagênicos, embora alguns sejam essenciais em processos metabólicos vitais aos organismos (DOMINGOS *et al*, 2005).

Entre os vários metais pesados que são descartados de processos industriais e causam sérios problemas ambientais em rios e solos está o cádmio, que se for ingerido ou inalado pelo ser humano em quantidades significativas pode causar danos ao fígado e aos rins, bem como danificar os sistemas imunológico e central e até causar problemas de reprodução e

câncer (PINO, 2005). O cádmio possui caráter universal em diversas aplicações industriais, das quais se cita o revestimento metálico em indústrias automobilísticas e de metalurgia, a utilização em pigmentação de tinta e industrialização de plásticos e borrachas (DANG *et al*, 2009 e MELLIS, 2006).

Para evitar a contaminação dos rios foi criada uma legislação ambiental, a Resolução CONAMA 357/2005, na qual existem as concentrações permitidas para o lançamento de metais pesados contidos nos efluentes industriais (CALFA *et al*, 2007). Entretanto, métodos convencionais como precipitação, oxidação ou redução, filtração, troca iônica, tratamento eletroquímico, dentre outros, são muitas vezes restritos por inviabilidade técnica ou econômica, especialmente quando os metais estão dissolvidos em grandes volumes de água e em concentrações relativamente baixas (RODRIGUES *et al*, 2006).

Devido a esses fatores, estudos com macrófitas aquáticas para a remediação de efluentes contaminados estão, cada vez mais, sendo realizados devido ao seu baixo custo e abundância na natureza (KUBILAY *et al*, 2007). Entre elas, destaca-se o aguapé (*Eichhornia crassipes*), que apresenta a capacidade de incorporar em seus tecidos altas quantidades de nutrientes (MEDEIROS *et al*, 1999 e OLIVEIRA *et al*, 2001) e possui rápido crescimento e renovação causando muitas vezes certa dificuldade de navegação fluvial, impedindo com suas massas flutuantes o tráfego de embarcações, tornando-se assim, pragas pesadas (RIZZINI *et al*, 1997). Esses fatos tornam-se cada vez mais positivos e atrativos para a realização dos estudos na área da biossorção com essa planta, pois auxilia a redução em locais que possuem quantidades críticas de aguapés e amenizam-se as concentrações de metais pesados nos efluentes industriais por um custo relativamente baixo perto dos demais tipos de tratamentos.

Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de remoção do íon Cd(II) utilizando a macrófita *Eichhornia crassipes* seca através de teste cinético.

Materiais e Métodos

Neste trabalho o biossorvente utilizado foi a macrófita aquática *Eichhornia Crassipes* seca, a qual foi obtida através da coleta no Zoológico Municipal de Cascavel, lavada em água corrente, enxaguada com água destilada e secada, na estufa, à temperatura de 30°C. Após este processo, as macrófitas foram trituradas para posterior utilização.

Testes Preliminares

Para encontrar melhores condições experimentais na biossorção cinética da macrófita foram realizados alguns testes preliminares: avaliação da temperatura ótima de sorção, e influência do tamanho da partícula do biossorvente na remoção do íon Cd(II).

A determinação da temperatura ótima para bioadsorção do íon Cd(II) foi realizada em erlenmeyer de 125 mL, contendo 50 mL da solução sintética de Cd(II), com concentração inicial de 4,252 mEq/L e 250 mg da biomassa. Amostras nas temperaturas de 25, 30, 35 e 45°C permaneceram sob agitação constante em “shaker” durante doze horas e sem ajuste de pH. Em seguida, foram filtradas com membrana 0,45 µm, diluídas e analisadas em relação à concentração do íon originalmente presente na solução inicial, em espectrofotômetro de absorção atômica (AA 932 – GBC).

Para verificar o efeito do tamanho das partículas do sorvente na remoção de Cd(II) peneirou-se a biomassa com aberturas 28, 48 e 100 mesh. Utilizou-se 250 mg da macrófita de cada tamanho de partícula em erlenmeyer de 125 mL, contendo 50 mL da solução de Cd(II) com concentração inicial de 4,312 mEq/L. O teste foi realizado em temperatura controlada de 30°C, sob agitação constante em “shaker” durante doze horas e sem ajuste de pH. As amostras foram filtradas com membrana 0,45 µm, diluídas e analisadas em relação à concentração do íon presente na solução inicial, em espectrofotômetro de absorção atômica.

Teste Cinético

A avaliação da cinética de bioadsorção do íon Cd(II) pela biomassa da macrófita *Eichhornia crassipes* sem e com ajuste de pH foram realizadas em erlenmeyer de 125 mL. Foram pesados 0,25 g de macrófita e inseridos 50 mL de solução sintética de Cd(II) com concentração inicial de 4,150 mEq/L para a adsorção sem controle de pH e com controle de pH igual a 5,0 respectivamente. O teste foi realizado com controle de temperatura em 30 °C e sob agitação constante em “shaker”. As amostras foram retiradas em intervalos de tempo que variaram de 5 minutos até 48 horas, as quais foram filtradas com membrana 0,45 µm, diluídas e analisadas em relação à concentração do íon presente na solução inicial, em espectrofotômetro de absorção atômica.

A concentração de equilíbrio (q_{eq}) do íon metálico no bioadsorvente foi calculada utilizando a equação 01:

$$q_{eq} = \frac{V(C_0 - C)}{m_s} \quad 01$$

Sendo que:

q_{eq} é a quantidade de metal sorvido no equilíbrio (mEq/g)

C_0 é a concentração inicial do íon metálico na solução (mEq/L)

C é a concentração de equilíbrio do íon na solução (mEq/L)

V é o volume da solução no erlenmeyer (L)

m_s é a massa do bioadsorvente (g)

Modelos bastante utilizados são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (HO *et al*, 1998 e PIETROBELLI *et al*, 2009).

Os dados cinéticos obtidos experimentalmente foram analisados de acordo com as equações de Lagergren e Ho. A forma linear do modelo de pseudo-primeira ordem foi descrito por Lagergren conforme a equação 2:

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) t \quad 02$$

Sendo que:

K_1 é a constante de velocidade (h^{-1})

q_{eq} é a quantidade de metal sorvido no equilíbrio (mEq/g)

q_t é a quantidade de metal sorvido no tempo t (mEq/g)

t é o tempo de adsorção (h)

Pode-se aplicar também o modelo linear de pseudo-segunda ordem de Ho, para o qual a equação que o descreve é a equação 03:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad 03$$

Sendo que:

K_2 é a constante da taxa de biossorção ($g \cdot mEq^{-1} \cdot h^{-1}$)

Resultados e Discussão

Testes Preliminares

Os resultados relativos à influência da temperatura de adsorção do metal Cádmio(II) são apresentados na Tabela 1, em que a concentração inicial do íon é de 4,252 mEq/L.

Tabela 1 - Concentração Final do Cádmio(II) em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Concentração final (mEq/L)	Remoção (%)
25	1,977	53,51
30	1,584	62,74
35	1,871	55,99
45	1,824	57,10

Pode-se verificar que a temperatura ótima para biossorção do íon Cd(II) com a macrófita *E. crassipes* ocorre em 30°C com uma taxa de remoção de aproximadamente 63%.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos no teste de avaliação do tamanho das partículas do biossorvente na remoção de íons Cd(II) com concentração inicial de 4,312 mEq/L.

Tabela 2 - Concentração Final do Cádmi(II) em função do tamanho da partícula.

Tamanho da Partícula (mm)	Concentração final (mEq/L)	Remoção (%)
0,147	2,069	52,03
0,295	2,134	50,52
0,589	2,089	51,56
Mistura	2,035	52,81

Através da análise da tabela 2, constata-se diferenças relativamente pequenas nas porcentagens de remoção do íon cádmio em diferentes tamanhos da partícula. Diferença esta, que pode ser desprezada e ser utilizada a mistura da planta triturada para as análises.

Teste cinético

Os resultados do teste cinético de bioissorção do íon Cádmi(II) pela macrófita *Eichhornia Crassipes*, sem ajuste de pH, são apresentados na Figura 1.

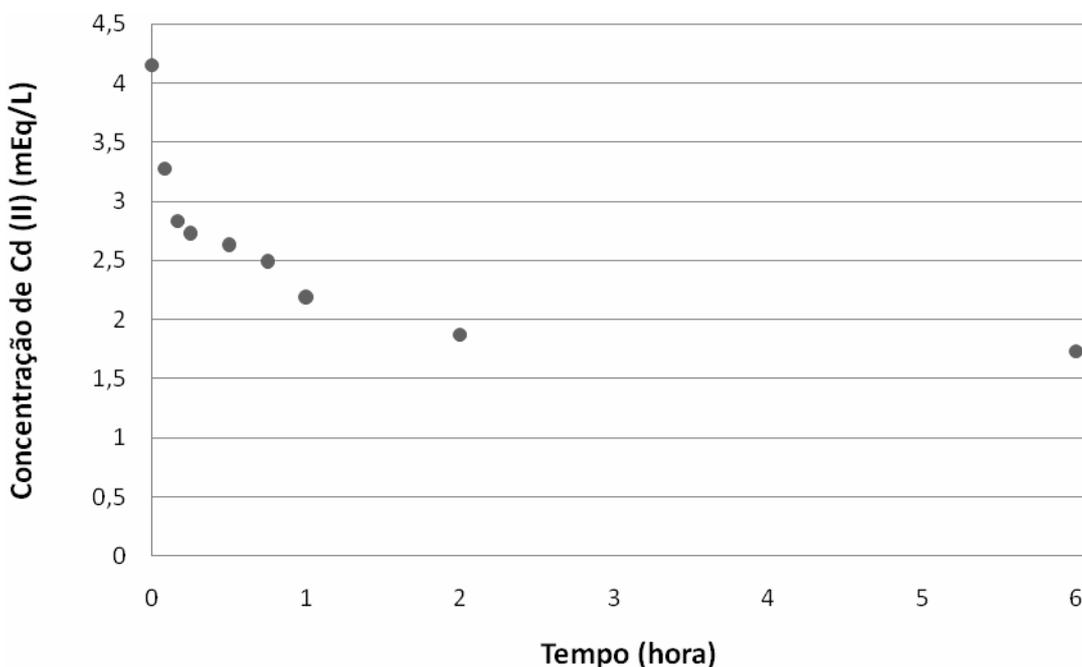


Figura 1 - Cinética de bioissorção do íon Cádmi(II) pela macrófita *Eichhornia crassipes*, sem ajuste de pH.

Analisando a Figura 1 verifica-se uma redução acentuada da concentração do Cd(II) nos primeiros 10 minutos (31,70%). A partir de 15 minutos a taxa de bioissorção ocorre mais lentamente, atingindo o equilíbrio em 6 horas, com redução de 58,26% em relação à concentração inicial.

Na Figura 2 foram apresentados os resultados do teste cinético de bioadsorção do íon Cádmio(II) pela macrófita *Eichhornia Crassipes* com ajuste de pH = 5,0.

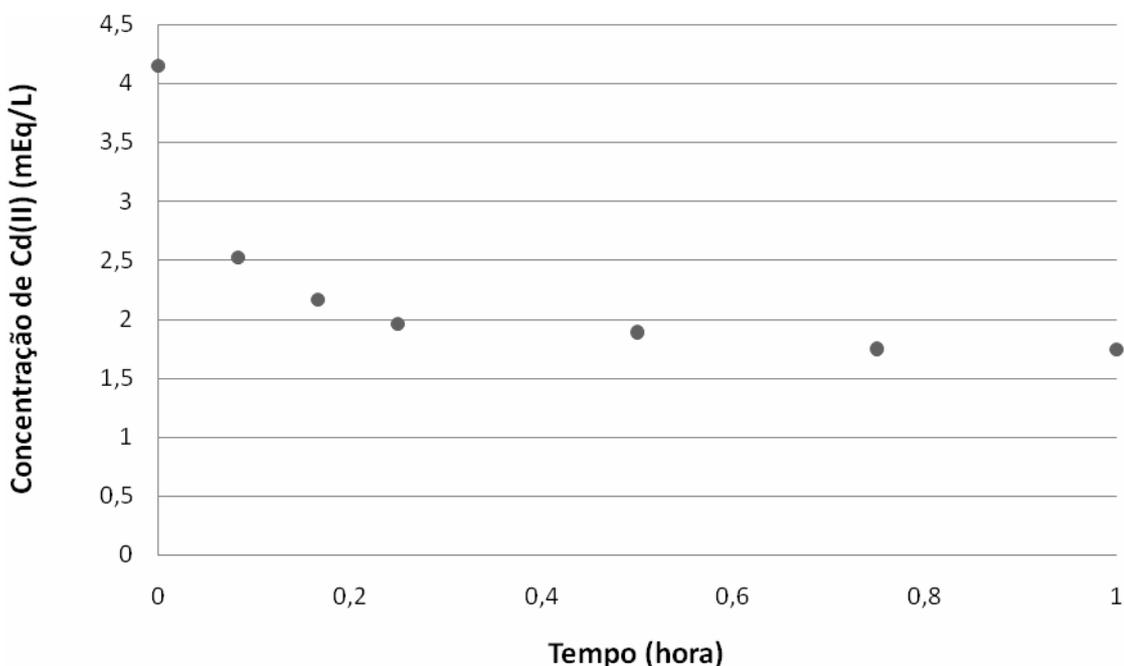


Figura 2 - Cinética de bioadsorção do Cádmio(II) pela macrófita *Eichhornia crassipes*, com ajuste de pH =5,0.

Verifica-se uma redução acentuada da concentração do Cd(II) de 47,84% nos primeiros 10 minutos, atingindo o equilíbrio em 45 minutos, com remoção, em relação à concentração inicial, de 58,05%.

Analisando os resultados das Figuras 1 e 2 verifica-se um comportamento cinético em que a sorção inicial é muito rápida, seguida por um período com taxa de redução mais lenta. Este comportamento é típico para a bioadsorção dos metais que não envolvem nenhuma reação de energia, em que a remoção do metal da solução é devida à interação puramente físico-química entre a biomassa e a solução do metal (CRUZ *et al*, 2004; PIETROBELLI, 2007).

Segundo OFTER *et al* (2003) a cinética rápida tem significativa importância prática, porque facilita o uso de reatores com volumes menores, assegurando assim maior eficiência e economia. A rápida cinética sugere que a bioadsorção do cátion do metal é, na maior parte, um processo de superfície, em que o cátion do metal é limitada aos grupos quimicamente ativos da superfície da parede da célula da alga (PIETROBELLI, 2007).

No modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren não se ajustou de forma satisfatória aos dados experimentais, pois obteve-se uma correlação inferior a 0,7.

Na Figura 3 é apresentado o gráfico e a equação para o modelo de pseudo-segunda ordem de Ho para a adsorção do Cádmio (II).

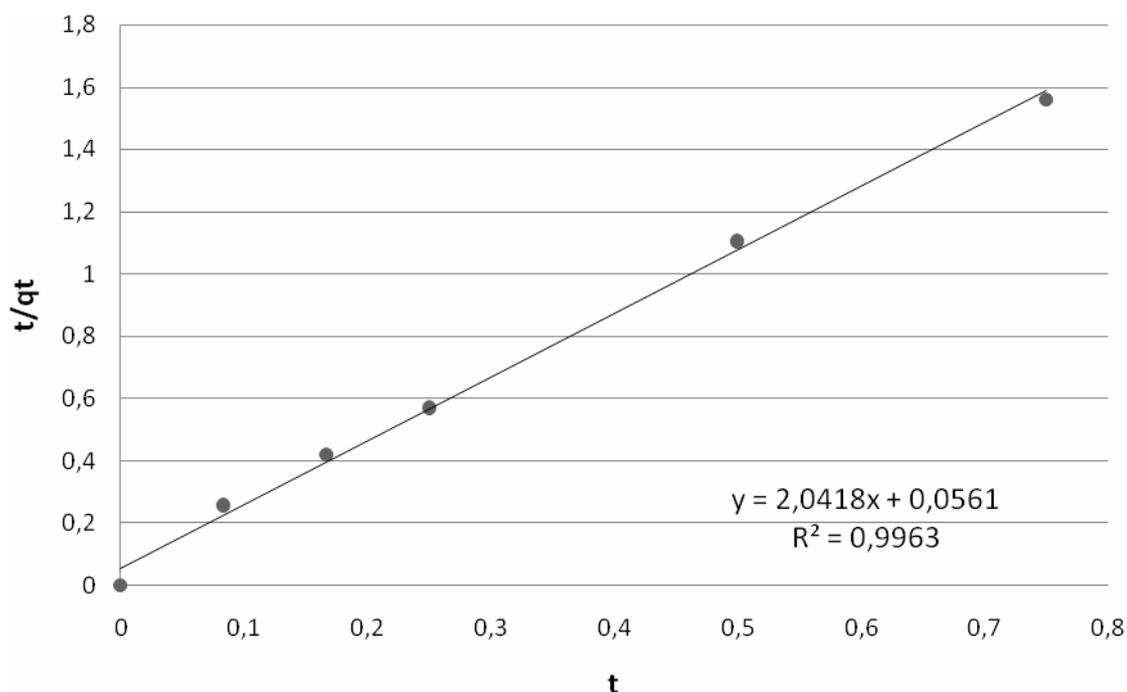


Figura 3. Modelo de pseudo-segunda ordem do processo de bioissorção do Cádmiio (II) pela macrófita *Eichhornia crassipes*.

O modelo pseudo-segunda ordem de Ho ajustou-se bem aos dados cinéticos. Sendo assim, foi possível determinar o parâmetro ajustável K_2 como sendo $74,31 \text{ g} \cdot \text{mEq}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ e a constante da taxa de sorção q_{eq} igual a $0,4898 \text{ mEq/g}$.

Conclusões

Neste trabalho foi avaliada a capacidade de remoção do Cádmiio(II), bem como a temperatura ótima e o tamanho da partícula na adsorção, em processo batelada, pela biomassa da macrófita aquática *Eichhornia crassipes*. A temperatura ótima para o processo foi de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e foi constatado que o tamanho das partículas não influencia a taxa de remoção do íon Cd(II), fatos estes que são favoráveis às condições reais de descarte de efluentes industriais.

A partir dos resultados da cinética de bioissorção sem ajuste de pH verificou-se a remoção acentuada de íons cádmio nos primeiros minutos (31,70%), atingido o equilíbrio em 6 horas, com remoção máxima de 58,26%. Quanto ao teste cinético com ajuste de pH, o equilíbrio foi atingido em 45 minutos, com remoção de 58,05%. O modelo que melhor se ajustou aos dados cinéticos foi o modelo de pseudo-segunda ordem de Ho.

Pode-se afirmar, através dos resultados obtidos neste estudo, que a biomassa da macrófita aquática *Eichhornia crassipes* possui grande potencial na remoção de íons Cd (II) de efluentes líquidos contaminados.

Agradecimentos

Agradecimentos à Fundação Araucária e ao CNPq pelo financiamento desse estudo, à Fundação de Desenvolvimento Científico e Tecnológica de Toledo – Funtec, à Fundação para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Fundetec, localizada em Cascavel, à Fundação Parque Tecnológico Itaipu – FPTI / PDTA pela concessão da bolsa de estudo e ao Zoológico Municipal de Cascavel.

Referências

- Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Trata das condições e padrões de lançamento de efluentes. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 17 Mar. 2005. s.p.
- Calfa, B.A.; Torem, M.L. Biorreagentes: aplicações na remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos por biossorção/bioflotação. *Rem: Rev. Esc. Minas*, 2007, Vol. 60, nº 3, 537-542.
- Cruz, C.C.V.; Costa, A.C.A.; Henriques, C.A.; Luna, A.S. Cadmium biosorption by *S. fluitans*: Treatment, resilience and uptake relative to other *Sargassum* spp. and brown algal. *Water Quality Research Journal of Canada*, 2004, Vol. 39, nº 3, 183-189.
- Dang, V.B.H.; Doan, H.D.; Dang-Vu, T.; Lohi, A.. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Bioresource Technology*, 2009, 100, 211–219.
- Domingos, V.D. *et al.* Efeito do cobre na atividade da enzima pirogalol peroxidase em plantas de *Myriophyllum aquaticum* cultivadas em solução nutritiva. *Planta daninha*, 2005, Vol. 23, nº 2, 375-380.
- Ho, Y.S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 1999, Vol. 34, nº 5, 451-465.
- Kubilay, S.; Gürkan, R.; Savran, A.; Sahan, T. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Springer Science*, 2007, Vol. 13, 41-51.
- Medeiros, R.M.L.; Srur, A.U.O.S.; Pinto, C.L.R. Estudo da biomassa de aguapé, para a produção do seu concentrado protéico. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 1999, Vol.19, nº 2, 226-230.
- Mellis, E.V. Adsorção e dessorção de Cd, Cu, Ni e Zn, em solo tratado com lodo de esgoto. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2006.
- Ofter, R.; Yerachmiel, A.; Shmuel, Y. Marine macroalgae as biosorbents for cadmium and nickel in water. *Water Environment Research*, 2003, Vol. 75, 246-253.
- Oliveira, J.A.; Cambraia, J.; Cano, M.A.O.; Jordão, C.P. Absorção e acúmulo de Cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de

plantas de Aguapé e de Salvinia. *R. Bras. Fisiol. Veg.* 2001,13(3), 329-341.

Pietrobelli, J.M.T.A. 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, 2007.

Pietrobelli, J.M.T.A.; Módenes, A.N.; Fagundes-Klen, M.R.; Espinoza-Quiñones, F.R. Cadmium, copper and zinc biosorption study by non-living Egeria densa biomass. *Springer Science, Water Air Soil Pollut*, 2009.

Pino, G. A. H. Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de Coco Verde (Cocos nucifera). Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.

Rizzini, C.T. Tratado de fitogeografia do Brasil: aspectos ecológicos, sociológicos e florísticos. 2ª edição. Ed: Âmbito Cultural Edições Ltda. 1997.

Rodrigues, R.F. *et al.* Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. *Eng. Sanit. Ambient.*, 2006, Vol. 11, nº 1, 21-26.

Verma, V.K.; Tewari, S.; Rai, J.P.N. Ion exchange during heavy metal biosorption from aqueous solution by dried biomass of macrophytes. *Bioresource Technology*, 2008, Vol. 99, 1932–1938.