

Remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de biossorção utilizando a macrófita *Eichhornia crassipes*

Removal of heavy metals Cd (II), Cu (II) and Zn (II) biosorption process by using the macrophyte Eichhornia crassipes

Aparecido Nivaldo Módenes

Doutor em Engenharia Química.
anmodenes@yahoo.com.br

Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones

Doutor em Física.
f.espinoza@terra.com.br

Fábio Luciano Lavarda

Mestre em Engenharia Química.
fabio_ll@hotmail.com

Andréia Colombo

Mestranda em Engenharia Química.
deia_colombo@hotmail.com

Carlos Eduardo Borba

Doutor em Engenharia Química.
borba_deq@yahoo.com.br

Wilian Adriel Leichtweis

Graduando em Engenharia Química.
eu_wilian@hotmail.com

Nora Díaz Mora

Doutora em Engenharia Elétrica.
noradiazmora@hotmail.com

Resumo

A capacidade de remoção dos íons Cd(II), Cu(II) e Zn(II), de uma solução aquosa, pela macrófita *Eichhornia crassipes* foi investigada, em sistema batelada. Foram obtidos dados experimentais da cinética e do equilíbrio de biossorção, para os sistemas monocomponentes. Os testes cinéticos mostraram que o tempo de equilíbrio foi de 45, 60 e 120 min., para Cd(II), Cu(II) e Zn(II) ions, respectivamente. O modelo cinético de pseudo-segunda-ordem foi o que melhor representou os dados experimentais. Para descrever o equilíbrio de biossorção, foram utilizadas as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin. A isoterma de Langmuir foi a que melhor descreveu os dados experimentais de equilíbrio, com valores da capacidade de adsorção de 0,667, 0,615 e 0,633 mequiv.g⁻¹ para Cd(II), Cu(II) e Zn(II), respectivamente. Contudo acredita-se que a macrófita *E. crassipes* tem grande potencial para ser utilizada, no tratamento de águas residuárias contaminadas com metais pesados.

Palavras-chave: Biossorção, *Eichhornia crassipes*, metais pesados.

Abstract

The adsorption capacity of Eichhornia crassipes for removing Cd(II), Cu(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions has been investigated in a batch system. Experimental data of the kinetics and equilibrium of biosorption for the single-component systems was obtained. Equilibrium times of 45, 60 and 120 min. for Cd(II), Cu(II) and Zn(II) ions, respectively, were achieved. Kinetic data was better fitted to the pseudo-second order kinetic model. To describe biosorption equilibrium were used Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. The Langmuir isotherm model was better fitted to the equilibrium data, with values of 0.667, 0.615 and 0.633 mequiv.g⁻¹ for Cd(II), Cu(II) and Zn(II) adsorption capacity, respectively. E. crassipes biomass has great potential to be used in wastewater treatment systems.

Keywords: Biosorption, *Eichhornia crassipes*, heavy metals.

1. Introdução

Atualmente, um gerenciamento integrado dos recursos hídricos, bem como a restauração de áreas ambientalmente degradadas, demanda novas tecnologias, para a remoção da poluição, fato este que minimizará o impacto ambiental, causado pelos compostos tóxicos liberados pelos efluentes industriais e outros resíduos. Entre as mais variadas formas de contaminação do meio ambiente, os principais poluentes são os metais pesados que, apesar de serem essenciais para inúmeros processos metabólicos aos organismos, quando em excesso, podem se tornar, potencialmente, citotóxicos, carcinogênicos e mutagênicos.

Vários são os métodos convencionais de tratamento disponíveis para a remoção de metais pesados dissolvidos em efluentes líquidos, podendo-se citar: precipitação, oxidação e redução química, ultrafiltração, eletrodialise e osmose reversa, processos eletroquímicos, troca iônica e evaporação e processos de sor-

ção (Ozcan et al., 2005). Entretanto, quando esses métodos são aplicados em efluentes com concentrações baixas de metais, podem demandar custos elevados e apresentar baixa eficiência de remoção, baixa seletividade e alto requerimento de energia.

Uma proposta tecnológica, para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas, é o processo de bioissorção, utilizando biomassa viva ou morta, tais como bactérias (Chen et al., 2009), algas (Cruz et al., 2004; Senthilkumar et al., 2006), fungos (Bayramoglu & Arica, 2008), casca de laranja (Feng et al., 2009) e plantas (Ucun et al., 2008; Chakravarty et al., 2007; Espinoza-Quiñones et al., 2009^a, Espinoza-Quiñones et al., 2009^b). A bioissorção se destaca como um tratamento eficaz por possuir alta taxa de renovação na natureza, baixos custos de obtenção, altas remoções de metais e, devido à possibilidade da recuperação do contaminante, seja incinerando a bio-

massa ou realizando a sua dessorção.

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; Módenes et al., 2009^a; Módenes et al., 2009^b). Entre elas, destaca-se a *Eicchornia crassipes*, que possui rápida taxa de crescimento e renovação. Assim, o objetivo desse trabalho é avaliar a capacidade de remoção dos íons Cu(II), Cd(II) e Zn(II), utilizando a macrófita *Eicchornia crassipes*. Para tanto, foram realizados testes cinéticos e de equilíbrio em sistemas batelada e monocomponente com temperatura, agitação e pH controlados. Para descrever a cinética de bioissorção foi utilizado o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem, enquanto que, para descrever os dados de equilíbrio de bioissorção, foram utilizadas as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin.

2. Materiais e métodos

Preparação da biomassa

A macrófita aquática *E. crassipes* foi coletada em um lago situado no Zoológico Municipal de Cascavel, no Estado do Paraná. As plantas foram lavadas com

água corrente e, posteriormente, com água destilada. Após a lavagem, a biomassa foi submetida à secagem em estufa com circulação de ar, sendo uma parte

seca a 30°C e o restante a 50°C. A biomassa seca foi triturada e acondicionada, em recipientes, para posterior utilização nos experimentos.

Soluções de íons metálicos e medições de AAS

Para a realização dos experimentos, as soluções sintéticas dos íons Cd(II), Cu(II) e Zn(II) foram preparadas a partir dos seus sais CdCl₂·H₂O; CuCl₂·2H₂O e ZnCl₂ de grau analítico, os quais foram dissolvidos em água deionizada, perfazendo concentrações de 2,0 a 8,0 mequiv. L⁻¹. O ajuste do pH das soluções foi feito utilizando soluções de NaOH (1 M) e HCl (1 M). Com o objetivo de determinar as concentrações dos íons metálicos, na fase líquida, após cada ensaio ou experimento de bioissorção, a fase líquida foi separada do bioissorvente, utilizando um sistema

de filtração a vácuo com membranas de 0,45 µm.

Nas medidas de concentração de metais, na fase líquida foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica (AAS), modelo 932-AA GBC (Analítica). Previamente à análise das amostras, foram feitas curvas de calibração do AAS, utilizando-se soluções-padrão de cada metal (1,0 g L⁻¹, Merck), diluídas em água deionizada, perfazendo oito concentrações diferentes entre 0,004 e 1,8 mg L⁻¹, para o cádmio, 0,01 e 4,0 mg L⁻¹, para o cobre e 0,005 e 1,6 mg L⁻¹, para o zinco. As medidas de absor-

bância, no AAS, foram feitas, usando-se lâmpadas de Cd, Cu e Zn, operando nos comprimentos de onda de 228,8, 224,7 e 213,8 nm, respectivamente. Os coeficientes de Pearson da resposta linear, entre a absorbância e a concentração, foram maiores ou iguais a 0,995. Algumas amostras precisaram de ser diluídas em água deionizada, para que as concentrações dos íons metálicos estivessem dentro do intervalo definido pela curva de calibração do AAS. As medidas de concentração de Cd, Cu e Zn por AAS foram feitas em triplicata com intervalos de confiança de 95%.

Testes preliminares

Antes da obtenção dos dados cinéticos e de equilíbrio, com o intuito de se obterem as melhores condições desses sistemas, foram realizados os seguintes testes: verificação do efeito da temperatura de seca-

gem das macrófitas (30 e 50°C); avaliação do efeito da temperatura da solução (25 a 45°C); influência do tamanho das partículas do bioissorvente (0,589 mm, 0,295 mm, 0,147mm e a mistura granulométrica).

Todos os testes foram realizados em triplicatas, nos quais, para cada teste, um volume de 50 mL de solução monocomponente, com concentração inicial de, aproximadamente, 4,0 mequiv. L⁻¹, foi

adicionado a uma quantidade de 25 mg de biomassa. A mistura foi mantida por 12 h sob agitação constante de 90 rpm, com temperatura controlada. A solução

residual foi separada do biossorvente, usando-se um sistema de filtração a vácuo, e sua concentração determinada por AAS. O valor do pH de todas as soluções

foi ajustado e mantido em 5, a fim de se evitar a precipitação dos íons metálicos que ocorre acima de pH 5,5, conforme reportado por Pietrobelli et al. (2009).

Teste cinético

Utilizando-se das melhores condições de adsorção, obtidas nos testes preliminares, para cada íon estudado, um volume de 50 mL de solução monocomponente, com concentração

inicial de, aproximadamente, 4,0 mequiv. L⁻¹, foi adicionado a uma quantidade de 25 mg de biomassa. A mistura foi mantida sob agitação constante de 90 rpm, pH 5 e tempe-

ratura de 30°C. Em intervalos pré-definidos foram retiradas amostras, as quais foram filtradas, e a concentração de cada íon metálico foi determinada por AAS.

Teste de equilíbrio

Nesse teste, realizado em triplicata, 50 mL de solução monocomponente de íon metálico (aprox. 4,0 mequiv. L⁻¹) foram adicionados de 0,02 a 1,0 g de biomassa. Os testes

foram realizados em pHs 4 e 5, sob agitação constante de 90 rpm por 4 h e temperatura controlada de 30°C. Ao final de cada ensaio, a fase líquida foi separada do biossorvente por

meio de filtração em membrana de 0,45 µm. As concentrações iniciais e de equilíbrio do íon, na amostra, foi determinadas por AAS.

3. Resultados e discussão

Testes preliminares

Com o objetivo de se determinarem as melhores condições, para a realização dos testes cinéticos e de equilíbrio de biossorção, foram avaliadas a influência da temperatura de secagem da biomassa, e a influência da temperatura e do tamanho das partículas no processo de biossorção.

No teste da influência da temperatura de secagem da biomassa, obteve-se uma taxa de remoção dos íons metálicos superior a 60%, para biomassa seca, à

temperatura de 30°C, enquanto que para biomassa seca em 50°C, a remoção foi em torno de 55 %. Consequentemente, a temperatura de secagem utilizada no restante do trabalho foi 30°C. Os resultados obtidos, no teste do efeito da temperatura da solução (25 a 45°C), mostraram que, para todos os íons metálicos avaliados, a maior taxa de remoção, cerca de 60%, foi alcançada na temperatura de 30°C.

No teste da influência da granulometria na biossorção, para todos os íons

metálicos e tamanhos de partículas de biomassa testados, verificou-se que as diferenças entre as taxas de remoção dos íons metálicos foram menores que 2%, em relação àquelas sem separação, podendo ser desprezadas por estarem dentro da margem do erro experimental.

Assim, para os testes cinéticos e de equilíbrio, foram realizados, na temperatura de 30°C, utilizando-se a biomassa sem separação granulométrica e seca a 30°C.

Cinética de biossorção

Os resultados dos testes cinéticos da biossorção dos íons Cd(II), Cu(II) e Zn(II), pela biomassa da macrófita *E. crassipes*, são apresentados na Figura 1. Verifica-se que ocorreu uma redução de 50%, na concentração dos íons metálicos, nos primeiros 15 min, atingindo o equilíbrio em torno de 45 min, para o Cd(II), 1h para o Cu(II) e 2h para o Zn(II), com uma remoção variando entre 52 a 62%. Esse comportamento, com sorção inicial rápida, seguida de um período mais lento, é típico para a biossorção de metais que não envolvem nenhuma reação de energia, mas, com uma interação puramente físico-química,

entre a biomassa e a solução do metal (Cruz et al., 2004).

Comparando os resultados obtidos com os apresentados na literatura, verifica-se que a taxa de remoção de zinco e o tempo de equilíbrio, usando-se a *E. crassipes*, são similares àqueles utilizando-se *Pinus sylvestri* L. como biossorvente (Ucun et al., 2008), com tempo de equilíbrio de 60 min. Fagundes-Klen et al. (2007), utilizando-se da biomassa *Sargassum filipendula*, obteve uma taxa de remoção de 70%, para o zinco, cádmio e cobre e um tempo de equilíbrio de 2 h. Lodeiro et al. (2005) relataram uma taxa de remoção de 50%, utili-

zando-se das biomassas de *Bifurcaria bifurcata*, *Saccorhiza polyschides*, *Pelvetia caniculata*, *Ascoplyllum nodosum* e *Laminaria ochroleuca*, com tempo de equilíbrio da ordem de 3 h. Sob as mesmas condições experimentais, Pietrobelli et al. (2009), utilizando-se da macrófita *Egeria densa*, obteve uma taxa de remoção cerca de 70 % e um tempo de equilíbrio entre 45 e 60 min. para os três metais estudados. Pelos resultados obtidos, verifica-se que a macrófita *E. crassipes* possui um comportamento de adsorção rápida e eficaz, apresentando grande potencial, para ser utilizada como biossorvente.

Modelagem matemática da cinética de biossorção

A concentração dos íons metálicos

adsorvidos na fase sólida, no tempo t , é

calculada pela Equação 1:

$$q_{eq} = \frac{V(C_0 - C)}{m_s} \tag{1}$$

onde C_0 é a concentração inicial do íon metálico, na solução (mequiv. L⁻¹), C é a concentração do íon metálico na solução em um tempo t , V é o volume da solução (L) e m_s é a massa seca do biossorvente (g).

Os modelos cinéticos mais usados na biossorção são o de pseudo-primeira ordem e o pseudo-segunda ordem (Ho & Mckay, 1998). A forma linear do modelo pseudo-primeira ordem é apresentada

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

onde K_1 é a constante de velocidade (min.⁻¹), q_{eq} é a quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa

utilizada quando, atingido o equilíbrio (mequiv. g⁻¹), q_t a quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \tag{3}$$

sendo K_2 a constante de velocidade (g mequiv.⁻¹ min.⁻¹).

O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais da cinética de biossorção dos íons Cd (II), Cu(II) e Zn(II) a 30°C e pH 5. Na Tabela 1, são apresentados os valores dos parâmetros, para cada íon, obtidos a partir de um ajuste do modelo aos dados experimentais da

cinética de biossorção. Na Figura, 2 são apresentados os resultados experimentais da cinética de biossorção, bem como os resultados da simulação realizada pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

Pode-se observar que o íon Cu(II) apresenta a maior constante de velocidade K_2 , indicando que, sob as mesmas condições (quantidade equivalente de adsorvato e tempo de contato), o íon Cu(II)

pela Equação 2, enquanto que o modelo linear de pseudo-segunda ordem, é dado pela Equação 3:

utilizada no tempo t (mequiv. g⁻¹) e t é o tempo (min.):

necessita de uma maior quantidade de biossorvente, seguido pelos íons Zn(II) e Cd(II). Por outro lado, observa-se que o biossorvente *E. crassipes* apresenta maior capacidade de adsorção no equilíbrio (q_{eq}), quando utilizada na adsorção do íon Cd(II), seguido pelo Zn(II) e Cu(II).

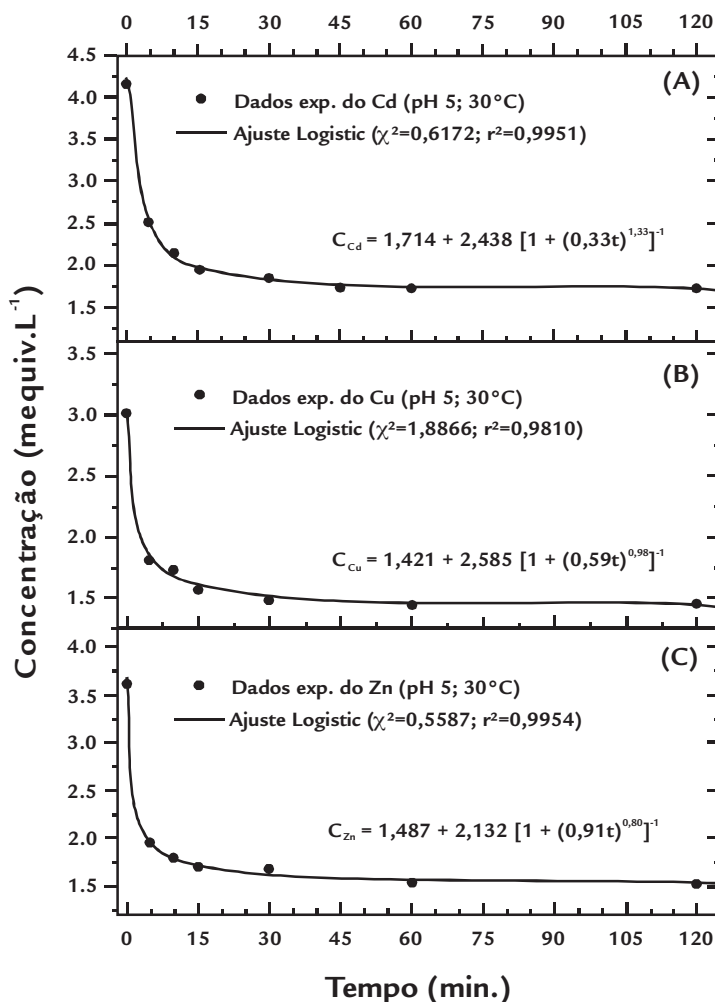


Figura 1
Cinética da biossorção dos íons (A) Cd(II), (B) Cu(II) e (C) Zn(II) pela *E. crassipes*.

Tabela 1
Parâmetros do modelo de pseudo-segunda-ordem obtidos para os dados cinéticos dos íons metálicos cádmio, cobre e zinco, em pH 5 e 30°C, utilizando a *E. crassipes*.

Parâmetros	Íon metálico		
	Zn(II)	Cu(II)	Cd(II)
K_2 (g mequiv. ⁻¹ min. ⁻¹)	1,756 ± 0,195	2,344 ± 0,114	1,395 ± 0,102
q_{eq} (mequiv. g ⁻¹)	0,415 ± 0,005	0,323 ± 0,002	0,507 ± 0,009
r^2	0,9991	0,9998	0,9993

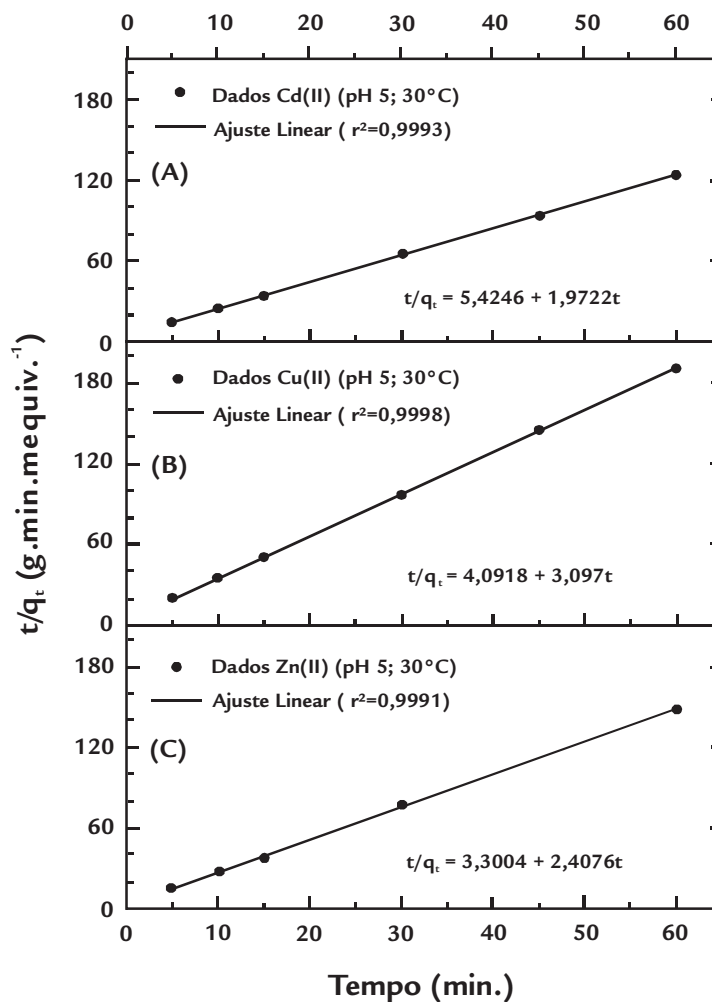


Figura 2
Dados cinéticos e modelo de pseudo-segunda-ordem do processo de biossorção do (A) Cd(II), (B) Cu(II) e (C) Zn(II), em pH 5 e 30°C, utilizando-se a *E. crassipes*.

Equilíbrio de biossorção

Os dados experimentais de equilíbrio, para os sistemas monocomponentes, foram obtidos nas seguintes condições: pHs 4 e 5, velocidade de agitação de 90 rpm e temperatura de secagem e da solução de 30°C. Para se descreve-

rem esses dados experimentais, foram utilizadas as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin, por serem as mais empregadas, em processos de biossorção utilizando-se macrófitas aquáticas (Modenes et al., 2009^a; Modenes et al.,

2009^b; Gupta & Babu, 2009; Schneider & Rubio, 1999; Ghodbane et al. 2008). Limousin et al. (2007) apresentam uma revisão sobre esses modelos de isotermas.

A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 4:

$$q = q_{max} \left(\frac{bC}{1 + bC} \right) \quad (4)$$

onde q é a quantidade de metal adsorvido, por quantidade de biomassa utilizada, no equilíbrio (mequiv g⁻¹), q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do íon

metálico, por quantidade de biomassa, no equilíbrio (mequiv g⁻¹), b é a razão entre as taxas de adsorção e dessorção (L mequiv⁻¹) e C é a concentração do íon

metálico, na solução, no equilíbrio (mequiv L⁻¹).

A isoterma de Freundlich é representada pela Equação 5:

$$q = k(C)^n \quad (5)$$

onde k é a constante adimensional relacionada à capacidade de adsorção e n é

a constante adimensional relacionada à intensidade de adsorção.

A isoterma de Temkin é representada pela Equação 6.

$$q_{eq} = B \ln(k_T C_{eq}) \tag{5}$$

onde B é a constante de Temkin, que relaciona o calor de adsorção com o número total de sítios (mequiv. g⁻¹) e k_T é a constante de Temkin (L mequiv.⁻¹).

As isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin, representadas pelas Equações 4-6, com dois parâmetros, foram ajustadas aos dados experimentais de equilíbrio. Os parâmetros de cada isoterma foram estimados, utilizando-se o software Origin®, versão 8.0.

As isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin, juntamente com os dados experimentais de equilíbrio para os íons Cd(II), Cu(II) e Zn(II), utilizando-se a macrófita *E. crassipes*, em pH 4 e 5 são apresentados nas Figuras 3a e 3b, respectivamente. Para os três íons avaliados, o modelo de isoterma de Langmuir foi o que se ajustou melhor aos dados de equilíbrio da bioadsorção, para ambos os valores de pH estudados, de acordo com os coeficientes de correlação apresentados na Tabela 2. Na comparação entre os parâmetros da isoterma de Langmuir, para os pHs 4 e 5, a capacidade máxima de adsorção do íon metálico, por quantidade de biomassa,

no equilíbrio (q_{max}), aumenta com o aumento do pH, assim o pH 5 mostrou-se o melhor valor, para o processo de adsorção, pois, acima desse valor, inicia-se o processo de precipitação (Pietrobelli et al. 2009).

Resultados similares foram obtidos por Bunluesin et al. (2007), que estudaram a bioadsorção do íon Cd(II), em processos batelada e contínuo, com o pH variando de 1 a 9. As conclusões obtidas pelos autores foram que a adsorção ideal pela macrófita *Hydrilla verticillata* ocorre em pH 5 e que a bioadsorção em pH abaixo de 3 é inibida devido a competição entre os íons de cádmio e de hidrogênio, pela ocupação dos sítios de sorção. Schneider e Rubio (1999) também obtiveram resultados semelhantes na adsorção do íon Cu(II) pelas macrófitas *P. lucens*, *S. bergozi* e *E. crassipes*, quando a máxima remoção ocorreu entre os pHs 5,5 e 6,5. Concluíram que, nessa condição, o cobre encontra-se em sua forma iônica, enquanto que, em baixos valores de pHs, estaria hidrolisado, em espécies neutras ou negativas. Desta forma, pelos resultados apresentados,

pode-se afirmar que o pH 5 é o melhor valor, para o sistema de adsorção, em batelada dos íons metálicos Zn(II), Cu(II) e Cd(II), pela macrófita *Eichhornia crassipes*. Nesse pH, para os íons Cd(II), Cu(II) e Zn(II), os valores de q_{max} foram de 0,67 ± 0,04, 0,62 ± 0,04 e 0,63 ± 0,05 mequiv. g⁻¹, enquanto que os valores obtidos para b foram de 0,57 ± 0,08, 0,44 ± 0,07 e 0,53 ± 0,12 L mequiv.⁻¹. Conforme apresentado em diversos trabalhos (Schneider & Rubio, 1999; Kubilay et al. 2007; Fagundes-Klen et al. 2007; Bunluesin et al. 2007; Lesage et al., 2007; Ghodbane et al. 2008; Pietrobelli et al. 2009; Dang et al. 2009), verifica-se que os valores dos parâmetros q_{max} e b obtidos nesse trabalho, são próximos dos valores reportados na bioadsorção dos íons Cd(II), Cu(II) e Zn(II)

Devido ao baixo custo de preparação, baixo tempo de equilíbrio (45 a 120 min.) e elevada capacidade de adsorção dos íons Cd(II), Cu(II) e Zn(II), a macrófita aquática *E. crassipes* apresenta grande potencial adsorvente, para ser aplicada em sistemas de tratamento de efluentes.

Isoterma	Parâmetro	Íon Metálico					
		Cádmio		Cobre		Zinco	
		pH 4	pH 5	pH 4	pH 5	pH 4	pH 5
Langmuir	q _{max}	0,52 ± 0,04	0,67 ± 0,04	0,56 ± 0,05	0,62 ± 0,04	0,58 ± 0,04	0,63 ± 0,05
	b	0,63 ± 0,11	0,57 ± 0,08	0,35 ± 0,07	0,44 ± 0,07	0,48 ± 0,10	0,53 ± 0,11
	r ²	0,97	0,98	0,94	0,97	0,97	0,96
Freundlich	k	0,20 ± 0,01	0,25 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,21 ± 0,02	0,19 ± 0,03	0,26 ± 0,02
	n	0,44 ± 0,03	0,44 ± 0,05	0,48 ± 0,07	0,43 ± 0,05	0,43 ± 0,07	0,43 ± 0,07
	r ²	0,96	0,91	0,86	0,89	0,87	0,83
Temkin	k _T	0,11 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,15 ± 0,01
	B	7,02 ± 1,40	5,17 ± 0,85	2,54 ± 0,46	3,37 ± 0,58	3,84 ± 0,72	4,06 ± 0,75
	r ²	0,95	0,96	0,93	0,95	0,95	0,94

Tabela 2
Parâmetros dos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin, para os dados de equilíbrio dos íons metálicos obtidos em pH 4 e 5, 90 rpm e 30°C.

4. Conclusão

Nesse trabalho, foi avaliada a capacidade de remoção dos íons Cd(II), Cu(II) e Zn(II), pela macrófita aquática *E. crassipes*, com o objetivo de utilizá-la como um bioadsorvente alternativo, em sistemas de tratamento de efluentes industriais contendo íons metálicos. A partir dos resultados dos testes preliminares, pôde-se concluir que a maior percentagem de

remoção foi obtida na temperatura de 30°C, tanto para a solução, como para a secagem da biomassa, e que o tamanho das partículas da biomassa, na faixa investigada, não exerce influência significativa na taxa de remoção dos íons metálicos avaliados. Pelos resultados obtidos, no teste cinético, verifica-se que a adsorção ocorre rapidamente, atingindo

o equilíbrio em torno de 2 h, e que o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Pelos dados obtidos, no estudo de equilíbrio, pôde-se concluir que o pH 5 é o melhor valor para o sistema de adsorção, em batelada, dos íons metálicos avaliados, sendo que a isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou

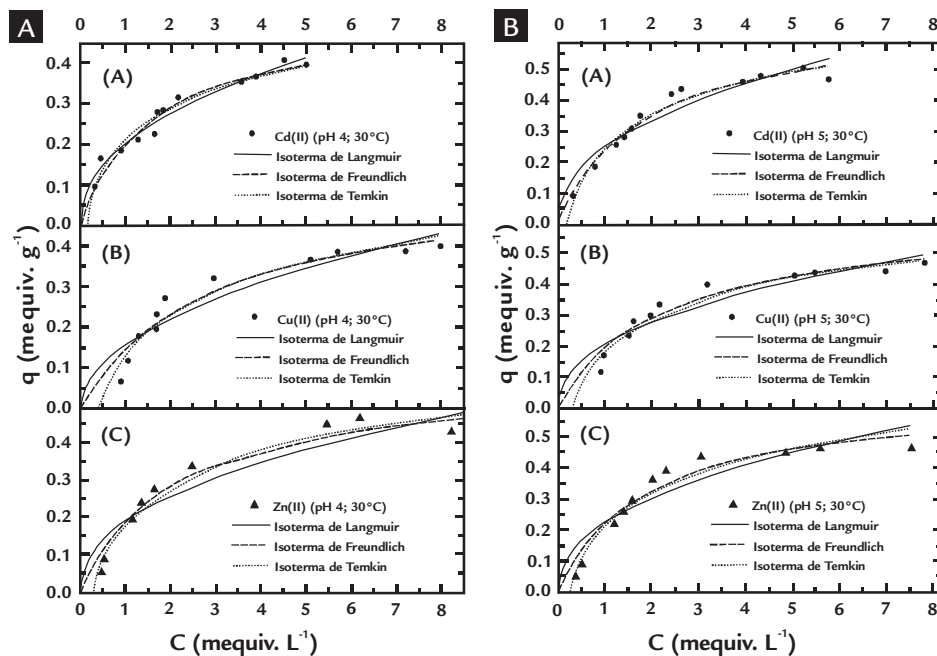


Figura 3
Isotermas de adsorção dos íons metálicos pela *E. crassipes*, em (A) pH 4 e 30°C e (B) pH 5 e 30°C.

aos dados experimentais. Desta forma, conclui-se que a biomassa da macrófita *E. crassipes* possui boas características adsorventes, tais como baixo tempo de

equilíbrio, capacidade máxima de remoção similar ou superior a outros biossorbentes e disponibilidade natural, em grandes quantidades, em várias regiões,

e, portanto, mostrando-se um biossorbente eficiente em sistemas de tratamento de efluentes que têm como base processos de biossorção.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação Araucária, pelo financiamento desse estudo, à Fundação de Desenvolvimento Científico e Tecnológica de Toledo

– Funtec e à Fundação para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Fundetec, pelo apoio técnico. Fábio Luciano Lavarda agradece à Funda-

ção Parque Tecnológico Itaipu – FPTI/PDTA, pela concessão da bolsa de estudo de mestrado.

6. Referências

- BAYRAMOGLU, G., ARICA, M. Y. Removal of heavy mercury(II), cadmium(II) and zinc(II) metal ions by live and heat inactivated *Lentinus edodes* pellets. *Chemical Engineering J.*, v. 143, p. 133-140, 2008.
- BUNLUESIN, S., KRUATRACHUE, M., POKETHITIYOOK, P., UPATHAM, S., LANZA, G. R. Batch and Continuous Packed Column Studies of Cadmium Biosorption by *Hydrilla verticillata* Biomass. *J. Bioscience Bioengineering*, v. 103, n. 6, p. 509-513, 2007.
- CHAKRAVARTY, S., BHATTACHARJEE, S., GUPTA, K. K., SINGH, M., CHATURVEDI, H. T., MAITY, S. Adsorption of zinc from aqueous solution using chemically treated newspaper pulp. *Bioresource Technology*, v.98, n.16, p.3136-3141, 2007.
- CHEN, X.C., HU, S. P., SHEN, C. F., DOU, C.M., SHI, J. Y., CHEN, Y.X. Interaction of *Pseudomonas putida* CZ1 with clays and ability of the composite to immobilize copper and zinc from solution. *Bioresource Technology*, v.100, n.1, p. 330- 337, 2009.
- CRUZ, C. C. V., COSTA, A. C. A., HENRIQUES, C. A., LUNA, A. S. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. Biomass. *Bioresource Technology*, v. 91, p. 249-257, 2004.
- 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*, v. 100, p.211-219, 2009.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., MÓDENES, A. N., COSTA JR., I. L., PALÁCIO, S. M., SZYMANSKI, N., TRIGUEROS, D. E. G., KROUMOV, A. D., SILVA, E. A. Kinetics of Lead Bioaccumulation from a Hydroponic Medium by Aquatic Macrophytes *Pistia stratiotes*. *Water Air Soil Pollution*, v. 203, p. 29-37, 2009^b.

- ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., MÓDENES, A. N., THOMÉ, L. P., PALÁCIO, S. M., TRIGUEROS, D. E. G., OLIVEIRA, A. P., SZYMANSKI, N. Study of the bioaccumulation kinetic of lead by living aquatic macrophyte *Salvinia auriculata*. *Chemical Engineering J.*, v. 150, p. 316-322, 2009^a.
- FAGUNDES-KLEN, M. R., FERRI, P., MARTINS, T. D., TAVARES, C. R. G, SILVA, E. A. Equilibrium study of the binary mixture of cadmium–zinc ions biosorption by the *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms models and neural network. *Biochemical Engineering J.*, v. 34, p. 136-146, 2007.
- FENG, N. C., GUO, X. Y., LIANG, S. Adsorption study of copper(II) by chemically modified orange peel. *J. Hazardous Materials*, v.164, p.1286-1292, 2009.
- GHODBANE, I., NOURI, L., HAMDAOUI, O., CHIHA, M. Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. *J. Hazardous Materials*, v. 152, p. 148-158, 2008.
- GUPTA, S., BABU, B. V. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering J.*, v. 150, p.352-365, 2009.
- HO, Y.S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v.34, n.5, p.451-465, 1998.
- 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. *Adsorption*, v. 13, p. 41-51, 2007.
- LESAGE, E., MUNDIA, C., ROUSSEAU, D.P.L., VAN DE MOORTEL, A.M.K., LAING, E., MEERS, G. D., TACK, F.M.G., PAUW, N. D., VERLOO, M. G. Sorption of Co, Cu, Ni and Zn from industrial effluents by the submerged aquatic macrophyte *Myriophyllum spicatum* L. *Ecological and Engineering*, v. 30, p.320-325, 2007.
- LIMOUSIN G., GAUDET G., CHARLET J.P., SZENKNECT L., BARTHE'S S., KRIMISSA V. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, v.22, p. 249-275, 2007.
- LODEIRO, P., CORDEIRO, B., BARRIADA, J. L., HERRERO, R., VICENTE, M. E. S. Biosorption of cadmium by biomass of Brown marine macroalgae. *Bioresource Technology*, v.96, p.1796-1803, 2005.
- MÓDENES, A. N., PIETROBELLI, J. M. T. A., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R. biosorption by non-living aquatic macrophytes *Egeria densa*. *Water Science Technology*, v. 60, n. 2, p. 293-300, 2009^a.
- MÓDENES, A. N., PIETROBELLI, J. M. T. A., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., SUZAKI, P. Y. R., ALFLEN, V. L., FAGUNDES-KLEN, M. R. Potencial de biossorção do zinco pela macrofita *egeria densa*. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 14, p. 465-470, 2009^b.
- OZCAN, A., OZCAN, A. S., TUNALI, S., AKAR, T., KIRAN, I. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*. *J. Hazardous Materials*, v. 124, p. 200- 208, 2005.
- 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. *Water Air Soil Pollution*, v. 202, p. 385-392, 2009.
- SCHNEIDER, I. A. H., RUBIO, J. Sorption of heavy metal ions by the non-living biomass of freshwater macrophytes. *Environmental Science Technology*, v. 33, p. 2213-2217, 1999.
- SENTHILKUMAR, R., VIJAYARAGHAVAN, K., THILAKAVATHI, M., IYER, P. V. R., VELAN M. Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc(II) ions. *J. Hazardous Materials*, v. 136, n. 3, p. 791-799, 2006.
- UCUN, H., AKSAKAL, O., YILDIZ, E. Copper(II) and zinc(II) biosorption on *Pinus sylvestris* L. *J. Hazardous Materials*, v. 161, n. 2-3, p. 1040-1045, 2008.

Artigo recebido em 15 de março de 2011. Aprovado em 28 de março de 2013.