

REMOÇÃO DE CÁDMIO UTILIZANDO MACRÓFITAS AQUÁTICAS (*EICHHORNIA CRASSIPES* SP. E *TYPHA DOMINGENSIS* SP.) POR BIOSSORÇÃO E FITORREMEDIAÇÃO

*Bruna Carolina Bartmeyer*¹
*Luísa Helena dos Santos Oliveira*²
*Lúcia Helena Gomes Coelho*³

RESUMO

Os metais potencialmente tóxicos causam danos cumulativos aos ecossistemas por serem recalcitrantes e persistentes. Tecnologias alternativas como a biossorção e a fitorremediação são eficazes para remoção de metais da água. A fim de comparar essas duas tecnologias, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da remoção do metal tóxico Cd de soluções aquosas por duas espécies de macrófitas aquáticas, o aguapé (*Eichhornia crassipes* sp.) e a taboa (*Typha domingensis* sp.). Na biossorção, a biomassa seca de cada planta foi mantida em contato com as soluções contaminadas com Cd em intervalos de tempo distintos. Na fitorremediação, as plantas foram aclimatizadas e as plantas filhas foram mantidas em contato com as soluções nutritivas contaminadas. Ao término da fitorremediação, realizou-se a digestão nitro-perclórica para quantificação do metal acumulado nos tecidos vegetais. Os ensaios foram realizados

¹ Universidade Federal do ABC. Contato: bruna.bartmeyer@ufabc.edu.br.

² Universidade Federal do ABC. Contato: luisa.oliveira@ufabc.edu.br.

³ Universidade Federal do ABC. Contato: lucia.coelho@ufabc.edu.br.

em triplicatas e as amostras foram analisadas por ICP OES. A remoção média do Cd por biossorção foi de 80,9% (aguapé) e 51,4% (taboa). Constatou-se estatisticamente que a biomassa seca do aguapé tem maior capacidade de remoção de Cd que a da taboa. Na fitorremediação, os valores máximos de remoção porcentual foram de 88,5% (aguapé) e de 82,0% (taboa). Nesse processo não foram encontradas diferenças significativas na remoção de Cd entre as macrófitas. O Cd retido nos tecidos vegetais (q) do aguapé apresentou valores máximos de 18,8 mg g⁻¹ e a taboa de 15,0 mg g⁻¹ na biossorção. Na fitorremediação a concentração foi de 3,2 mg g⁻¹ (aguapé) e de 5,0 mg g⁻¹ (taboa).

Palavras-chave: biossorventes, metal tóxico, tratamentos alternativos de água

CADMIUM REMOVAL USING AQUATIC MACROPHYTES (EICHHORNIA CRASSIPES SP. AND TYPHA DOMINGENSIS SP.) BY BIOSORPTION AND PHYTOREMEDIATION

Abstract

Potentially toxic metals poses cumulative damages to ecosystems for being recalcitrant and persistent. Alternative technologies such as biosorption and phytoremediation are effective for metal removal from water. In order to compare these two technologies, the present work had as objective evaluate the efficiency of the toxic metal Cd removal from aqueous solutions by two species of aquatic macrophytes, Water hyacinth (*Eichhornia crassipes* sp.) and Cattail (*Typha domingensis* sp.). For biosorption, dry biomass of each plant was kept in contact with solutions contaminated with Cd at different time intervals. In phytoremediation the plants were acclimatized and the daughter plants were kept in contact with contaminated nutrient solutions. At the end of the phytoremediation assay, Nitro-Perchloric digestion was made to evaluate the concentration of accumulated metals in plant tissues. The tests were performed in triplicates and the samples analyzed by ICP OES. For biosorption, the Cd mean removal was 80.9% (Water hyacinth) and 51.4% (Cattail). It was statistically verified that dry biomass of Water hyacinth has greater capacity of Cd removal when compared to Cattail. In phytoremediation the maximum percentage of Cd removal values were 88.5% (Water hyacinth) and 82.0% (Cattail). There are no significant differences in Cd removal among macrophytes in phytoremediation technology. The metal retained in plants tissues (q) of Water hyacinth showed maximum values of 18.8 mg g⁻¹ and Cattail of 15.0 mg g⁻¹ in

biosorption. In phytoremediation, the Cd concentration in the biomass was 3.2 mg g⁻¹ (Water hyacinth) and 5.0 mg g⁻¹ (Cattail).

Keywords: alternative water treatments, biosorbents, toxic metal.

2.1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural vital para todos os seres vivos e, apesar de sua importância, fatores como crescimento populacional desordenado, expansão rural e industrialização são considerados as principais fontes de degradação desse recurso. Tais fatos provocam a deterioração do meio ambiente, transformando as reservas hídricas em ambientes poluídos, com alta carga de nutrientes, especialmente fósforo e nitrogênio, e com significativas concentrações de substâncias de alta toxicidade à biota, inclusive à espécie humana, como os metais potencialmente tóxicos, produtos de higiene pessoal, medicamentos, agrotóxicos, entre outros (KRAMER, 2012; AZIMI et al., 2017). Entre os diversos tipos de poluentes, os metais potencialmente tóxicos, apesar de serem constituintes naturais da crosta terrestre, têm se tornado danosos devido às ações humanas, que alteraram os seus ciclos geoquímicos e o balanço bioquímico. As principais fontes de liberação antropogênica de metais estão relacionadas aos diferentes ramos das indústrias, como geração de energia, transportes, metalurgia, disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos e efluentes industriais e o uso de fertilizantes (RZYMSKI et al., 2015).

Apesar de existirem tecnologias capazes de remover os metais tóxicos da água, como precipitação química, filtração com membranas, entre outras, o uso delas envolve grande gasto com produtos químicos, com energia elétrica e com o lodo de difícil disposição para descarte (MAHMOOD; MALIK; HUSSAIN, 2010). Além disso, existem fatores que interferem no processo de remoção dos metais de soluções, como o pH, a temperatura, a própria concentração dos metais e a presença de outras substâncias que podem atuar como retentores destes no meio por processos de absorção e adsorção (PARK; YUN; PARK, 2010).

A adsorção tem vantagens em relação às tecnologias citadas anteriormente, como custo operacional reduzido e menor consumo de reagentes, e o material adsorvente pode ser reutilizado caso seja possível realizar o processo de desorção ou recuperação dos sítios ativos (FU; WANG, 2011). O uso de materiais de origem biológica para fabricação de adsorventes recebem o prefixo “bio”, sendo, portanto, a biossorção um processo físico-químico que se enquadra nessa classificação (FOMINA; GADD, 2014).

No processo de biossorção são utilizados, tipicamente, biossorbentes provenientes da biomassa morta ou fragmentos de células e tecidos, e os mecanismos de remoção incluem a adsorção, troca iônica e complexação com os sítios ativos das biomassas. A remoção de contaminantes utilizando seres vivos está relacionada ao acúmulo em seus tecidos (FOMINA; GADD, 2014) e, no caso do uso de plantas, esse processo é denominado fitorremediação.

O processo de fitorremediação utiliza plantas vivas para a remoção de contaminantes da água e do solo. Entre as diversas plantas utilizadas para o tratamento e/ou recuperação de superfícies alagadas, estão as macrófitas aquáticas. O aguapé (*Eichhornia crassipes* sp.) e a taboa (*Typha domingensis* sp.) são macrófitas aquáticas com as características necessárias para atuar como fitorremediadoras: apresentam um rápido crescimento, têm alta capacidade de absorver e acumular contaminantes do ambiente e são resistentes à variações do ambiente, como temperatura e qualidade da água, sendo, por isso, já utilizadas em alguns estudos e conhecidas pela capacidade fitorremediadora (MUFARREGE et al., 2014; REZANIA et al., 2015a; STRUNGARU et al., 2015).

Além de atuarem no processo de fitorremediação, as biomassas secas do aguapé e da taboa também já foram estudadas, com sucesso, para atuar como material biossorvente (ABDEL-GHANI; HEGAZY; EL-CHAGHABY, 2009; SARASWAT; RAI, 2010; SHARAIN-LIEW; JOSEPH; HOW, 2011; PRIYA; SELVAN, 2017).

Assim, processos que utilizam matérias-primas de origem natural são considerados tecnologias alternativas ou complementares reconhecidamente eficazes para a remoção de metais de soluções aquosas, como a biossorção e a fitorremediação (GOMES et al., 2016; KUMAR; SMITA; FLORES, 2017).

A partir das considerações expostas, o trabalho teve como objetivo comparar a eficiência da remoção do metal tóxico Cd de soluções aquosas pelo processo de biossorção e fitorremediação utilizando as macrófitas aquáticas aguapé (*Eichhornia crassipes* sp.) e taboa (*Typha domingensis* sp.).

2.2 DESENVOLVIMENTO

2.2.1. Metodologia

A metodologia de trabalho foi dividida em duas etapas experimentais. Na primeira, foram realizados os experimentos de biossorção de Cd em soluções aquosas utilizando a biomassa seca do aguapé e da taboa com a variação do

tempo de contato. Na segunda, realizou-se o ensaio de fitorremediação de soluções nutritivas contaminadas com Cd utilizando as macrófitas aquáticas aguapé e taboa e as análises da solução foram realizadas em diferentes tempos de contato.

A solução de Cd foi preparada a partir de solução padrão ácida de nitrato de cádmio $[Cd(NO_3)_2]$ diluída em água deionizada para obtenção da concentração inicial de trabalho igual a 4 mg l^{-1} . O pH da solução foi ajustado para 5,0 a 5,3 por meio da adição de solução de NaOH com a concentração de $1,0 \text{ mol l}^{-1}$.

A solução nutritiva para as plantas, utilizada para os ensaios de fitorremediação, foi a de Hoagland e Arnon (1950) sendo preparada de acordo com o procedimento dos próprios autores.

As plantas foram coletadas no Lago das Garças do Instituto de Botânica do Estado de São Paulo, localizado na Avenida Miguel Estéfano, nº 3687, Bairro Água Funda, São Paulo (SP). Para o preparo das biomassas para o ensaio de biossorção, após a coleta, as plantas foram encaminhadas ao Laboratório de Processos Biológicos da Universidade Federal do ABC (UFABC). No laboratório, as plantas foram lavadas com água corrente para remoção de solo e sedimentos aderidos em sua superfície (ABDEL-GHANI; HEGAZY; EL-CHAGHABY, 2009). Após a lavagem, secaram naturalmente por 10 dias, seguidas de secagem em estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 horas (ABDEL-GHANI; HEGAZY; EL-CHAGHABY, 2009; FAWZY et al., 2016). Após a secagem, as plantas foram trituradas com granulometria média de $0,59 \text{ mm}$ e as biomassas foram peneiradas em peneiras de diferentes malhas. O material utilizado para os experimentos ficou retido entre as malhas de $>0,25 \text{ mm}$ e $<0,30 \text{ mm}$, com o objetivo de padronizar o tamanho das partículas. Antes do início de cada experimento, as biomassas foram acondicionadas em cápsulas de porcelana e secas em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, para remoção da umidade.

Para os ensaios de fitorremediação, após a coleta, foi realizada limpeza prévia para remoção de fragmentos mortos e seleção das plantas quanto à uniformidade e tamanho. Em seguida, as plantas foram encaminhadas para o Laboratório de Processos Biológicos da UFABC, onde foram lavadas com água corrente para remoção de sedimentos e materiais aderidos nas folhas e raízes, lavadas por 1 minuto em solução de hipoclorito de sódio 1% (v/v) e enxaguadas novamente em água corrente e em água de osmose reversa, ou seja, livre de contaminantes (OLIVEIRA et al., 2001). Após as lavagens, as plantas foram encaminhadas para aclimação na casa de vegetação localizada no *campus* de São Bernardo da UFABC, sendo acondicionadas em recipientes de polietileno com

5 l de solução nutritiva de Hoagland e Arnon a 30% (v/v) (DAS; GOSWAMI; DAS TALUKDAR, 2016; OLIVEIRA et al., 2018), pH na faixa de 5,0 a 6,0, temperatura de 25 ± 2 °C e fotoperíodo de 12 horas. As plantas ficaram em período de aclimação por 21 dias e a reposição da água perdida por evapotranspiração ocorreu a cada 2 dias.

Para certificação de que as plantas não estavam inicialmente contaminadas com Cd, amostras das plantas *in natura* foram digeridas por meio da digestão nitro-perclórica, conforme procedimento realizado por Tavares, Oliveira e Salgado (2013) e armazenadas em *freezer* até a leitura no ICP OES, sendo o comprimento de onda utilizado para a leitura do Cd no ICP OES de 214,439 nm.

Todos os resultados apresentados foram comparados com valores obtidos a partir dos resultados das médias aritméticas dos controles e os resultados nos gráficos representam as remoções obtidas pelas tecnologias de biossorção e fitorremediação em porcentagem. Todos os cálculos para a elaboração dos gráficos e as análises estatísticas (*ANOVA e o Teste-t*.) foram realizados com o programa Excel, sendo o nível de significância adotado 5%.

A eficiência do processo de remoção do metal tanto pela sorção quanto pela fitorremediação foi calculado pela Equação 2.1 (FAWZY et al., 2016).

$$R (\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (2.1)$$

Onde R é a eficiência do processo de remoção (%) e C_i e C_f são as concentrações iniciais e finais do metal nas soluções, respectivamente, em mg l⁻¹.

A capacidade de adsorção, que é a capacidade do biossorvente em remover metais, foi calculada utilizando a Equação 2.2. A partir do resultado desta equação, é possível comparar as duas técnicas de remoção do metal em mg de metal por grama de biomassa.

$$q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{w} \quad (2.2)$$

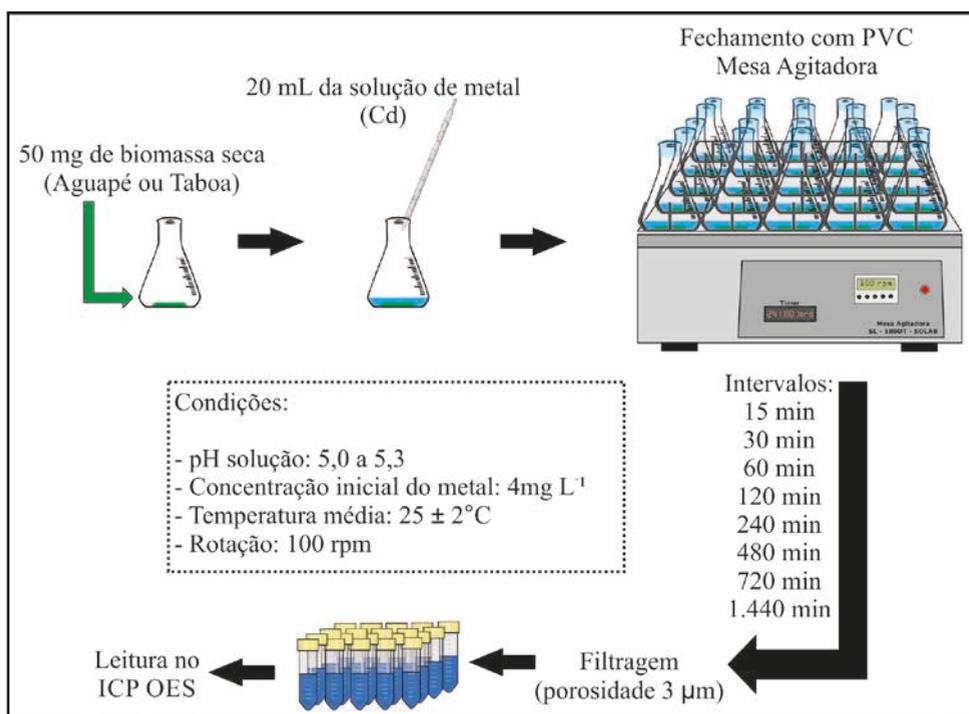
Onde q é a quantidade do metal adsorvido por unidade de biossorvente (mg g⁻¹), V é o volume da solução (l) e w é a massa do biossorvente utilizado (g) (FAWZY et al., 2016).

2.2.1.1. Experimento de biossorção

Neste capítulo, visou-se avaliar o desempenho das biomassas secas na remoção do metal das soluções aquosas de acordo com o tempo de contato.

Em cada Erlenmeyer de 100 ml foram adicionados 50 mg de biomassa seca de cada planta; em seguida, 20 ml da solução de 4 mg l⁻¹ de Cd. Os Erlenmeyers foram vedados com plástico PVC e colocados na mesa agitadora com temperatura ambiente monitorada em média de 25 ± 2 °C e rotação de 100 rpm (Figura 2.1). Os controles foram realizados com as mesmas soluções sem a adição das biomassas secas, e os experimentos foram realizados em triplicata (n = 3) para garantir a confiabilidade analítica dos resultados obtidos.

Figura 2.1 – Esquema do ensaio de biossorção.



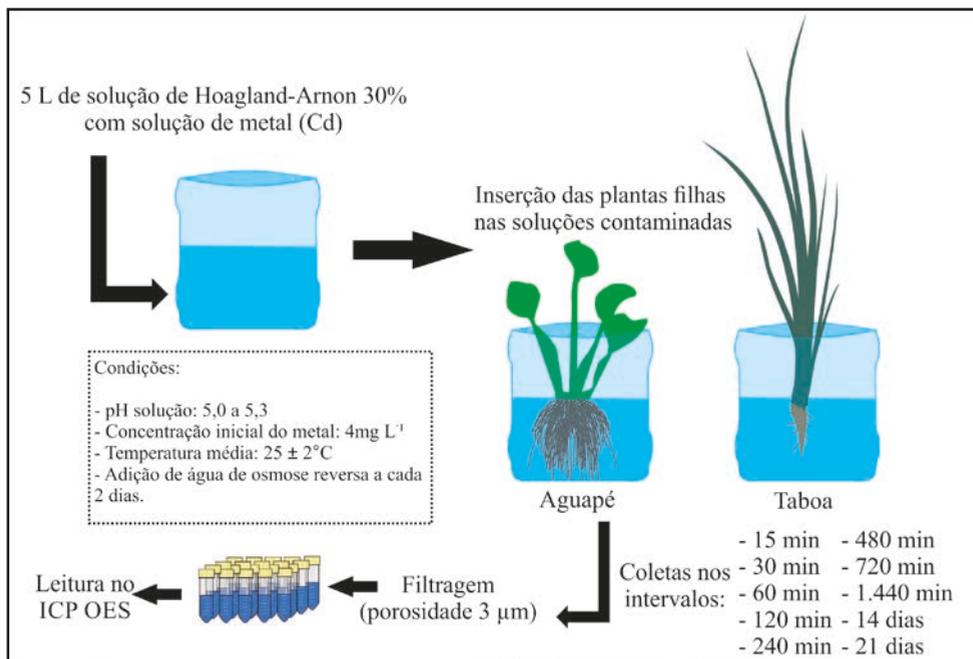
Os intervalos de tempo de realização dos ensaios foram: 0 min. (concentração inicial), 15 min., 30 min., 60 min. (1 hora), 120 min. (2 horas), 240 min. (4 horas), 480 min. (8 horas), 720 min. (12 horas) e 1.440 min. (24 horas). Após o término dos tempos estabelecidos, as soluções foram filtradas por papel filtro qualitativo com porosidade de 3 µm e teor de cinzas de 0,5%, armazenadas em tubos Falcon e congeladas até serem analisadas no ICP OES.

2.2.1.2. Experimento de fitorremediação

Após o período de aclimatação, foram selecionadas plantas filhas do aguapé e da taboa com tamanhos e pesos semelhantes. Cada planta filha (Figura 2.2) foi

introduzida em frascos de polietileno com 5 l de solução nutritiva de Hoagland e Arnon 30% (v/v) contendo 4 mg l⁻¹ da solução de Cd(NO₃)₂ e acompanhadas por até 21 dias (DAS; GOSWAMI; DAS TALUKDAR, 2016). O pH da solução foi ajustado para 5,0 a 5,3 pela adição de solução de NaOH com a concentração de 1,0 mol l⁻¹. A cada dois dias, completava-se a água dos frascos para compensar as perdas por evapotranspiração. Os experimentos foram realizados em triplicatas (n = 3) para garantir a confiabilidade analítica dos resultados e os controles foram realizados com a solução nutritiva contendo o metal e sem a inserção das plantas.

Figura 2.2 – Esquema do ensaio de fitorremediação.



Com o objetivo de avaliar a remoção do metal pelas plantas em diferentes tempos de contato, foram coletadas amostras de solução aquosa nos intervalos 0 min. (início do experimento), 15 min., 30 min., 60 min. (1 hora), 120 min. (2 horas), 240 min. (4 horas), 480 min. (8 horas), 720 min. (12 horas) e 1.440 min. (24 horas) – os mesmos intervalos do ensaio de bioSORÇÃO – 2.880 min. (2 dias), 10.080 min. (7 dias), 20.160 min. (14 dias) e 30.240 min. (21 dias) após o início do experimento (MUFARREGE et al., 2014).

As amostras coletadas foram filtradas, armazenadas em tubos Falcon e armazenadas no congelador até a leitura no ICP OES. Ao término do experimento,

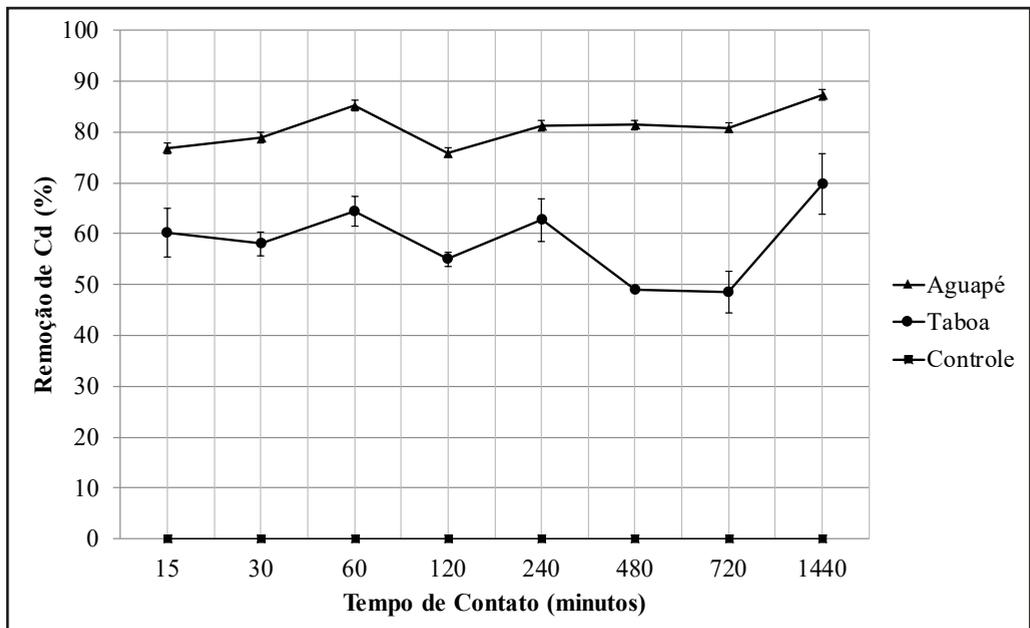
as plantas foram recolhidas e enxaguadas com água de osmose reversa para remoção do metal possivelmente acumulado de maneira superficial. As plantas foram secas naturalmente, inteiras, e posteriormente permaneceram em estufa por 48 horas a 70 °C. Após a secagem, foram pesadas, trituradas, digeridas pela digestão nitro-perclórica e analisadas no ICP OES.

2.2.2 Resultados e discussão

2.2.2.1 Biossorção

Os efeitos do tempo de contato na remoção do Cd pelas diferentes biomassas podem ser observados na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Remoção média de Cd em porcentagem pelas biomassas secas de aguapé e taboa e os respectivos desvios-padrão (n = 3).



Tanto para o aguapé quanto para a taboa, há uma rápida remoção do Cd nos primeiros 15 minutos, sendo de 76,74% para o aguapé e 60,22% para a taboa. A remoção de metal é alta no início devido à grande área superficial das biomassas disponível para adsorção do metal, porém, em seguida, permanece constante. Esse fato ocorre em razão de o número de sítios ativos da biomassa ser fixo e, conforme estes vão sendo ocupados, a sorção permanece constante devido à saturação dos mesmos. Além disso, existe a competição pelos sítios

remanescentes e uma repulsão eletrostática entre os íons adsorvidos e os que permanecem em solução, deixando a remoção em equilíbrio (ABDEL-GHANI; HEGAZY; EL-CHAGHABY, 2009; TANG et al., 2017).

Por meio do teste estatístico ANOVA de fator único, analisaram-se os dados obtidos nos diferentes tempos de contato da biomassa seca do aguapé com o Cd. Os resultados indicaram um F (2,70) com valor menor do que o F-crítico (2,91), ou seja, a remoção de Cd pela biomassa seca de aguapé ao longo de todos os tempos de contato se manteve constante, sendo atingida logo após 15 min. do início do experimento.

Murithi et al. (2014) utilizaram a biomassa seca das raízes de *Eichhornia crassipes* sp. para remoção de Cd de uma solução aquosa (condições: pH 6, 175 rpm, temperatura $25 \pm 0,5$ °C e concentrações de metal iguais a 10, 50 e 100 mg l⁻¹). Seus resultados apontaram um rápido aumento na remoção do Cd conforme se elevou o tempo de contato, sendo a saturação da superfície da biomassa com o metal atingida em aproximadamente 30 min.; após esse tempo, o aumento da remoção foi gradual, sendo o equilíbrio atingido aos 150 min. Eles sugeriram que a rápida adsorção inicial do Cd está relacionada principalmente às reações de adsorção física ou de troca iônica.

No estudo de Zhang et al. (2015) também ficou evidente que o processo de remoção de Cd ocorre por troca iônica, pela liberação dos cátions Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺ e complexação superficial com grupos contendo oxigênio, como carboxila (-COOH), hidroxila (-OH) e carbonila (-C=O), precipitação ou coprecipitação na superfície da biomassa nas formas de CdCO₃, Cd₃(PO₄)₂ e Cd(OH)₂, entre outras, e sorção eletrostática entre o Cd e pares de elétrons disponíveis na superfície da biomassa.

Ao analisar estatisticamente o equilíbrio obtido pela biomassa seca da taboa, verificou-se que o sistema se manteve constante nos tempos de contato 15 min., 30 min., 60 min., 120 min. e 240 min., quando o valor de F (2,43) estava menor que o F-crítico (3,83). Ao incluir os tempos de contato 480 min., 720 min. e 1.440 min., o valor do F (9,32) tornou-se maior que o F-crítico (2,83), ou seja, perdeu a eficiência na remoção e, conseqüentemente, o equilíbrio.

Fawzy et al. (2016) obtiveram eficiência de remoção de Cd semelhante à encontrada neste trabalho utilizando a biomassa seca de *Typha domingensis* sp. No ensaio, eles avaliaram o efeito da quantidade de biossorvente no processo de sorção. Quando utilizaram a mesma proporção de biomassa deste trabalho (2,5 g l⁻¹) e a concentração inicial de Cd de 50 mg l⁻¹, pH 7,0 e partícula com tamanho de 0,5 mm, a remoção foi de 67,7% (com tempo de contato

de 150 min.). Em outro experimento em que avaliaram a influência do tempo de contato, o equilíbrio de remoção foi atingido aos 15 min. e eficiência de 78,1%; entretanto, condições como pH inicial (7,0), concentração de Cd (50 mg l⁻¹), quantidade de biomassa (10 g l⁻¹) e tamanho da partícula (0,5 mm) foram diferentes das estudadas neste trabalho.

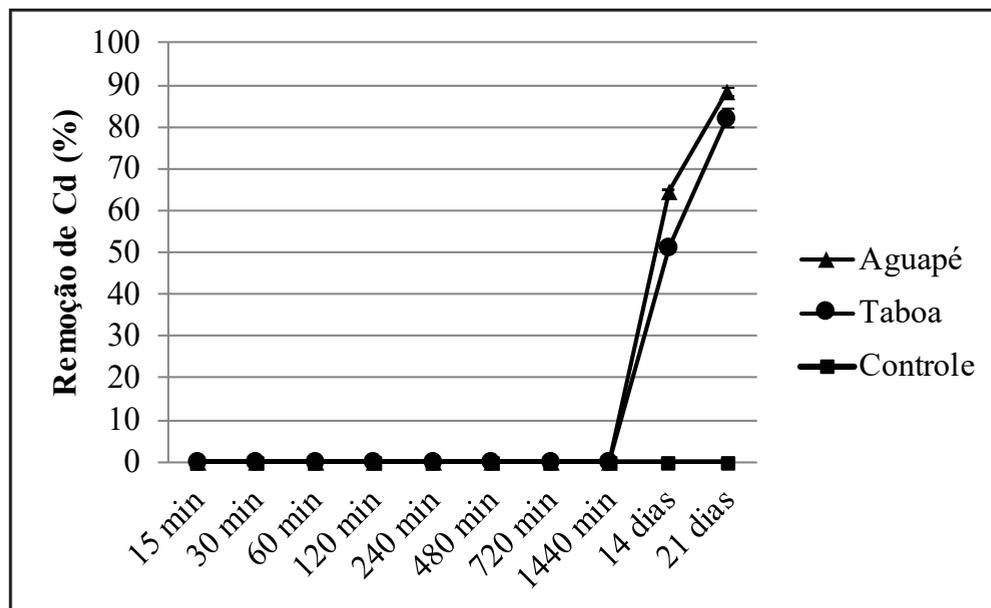
Quando a remoção do Cd pelas biomassas secas das diferentes plantas é comparada estatisticamente, os resultados indicam que a biomassa seca do aguapé é mais eficiente na remoção do Cd que a biomassa seca da taboa nas condições experimentais realizadas, ou seja, pH 5,0 a 5,3, temperatura ambiente de 25 ± 2 °C, 100 rpm, 50 mg de biomassa (equivalente a 2,5 g l⁻¹) e concentração inicial de Cd de 4 mg l⁻¹ e os diferentes tempos de contato. A biomassa seca do aguapé apresentou remoção média de 80,92%, enquanto a da taboa removeu em média 58,46%. Esses dados foram comparados estatisticamente por meio do Teste-t entre duas amostras, presumindo variâncias diferentes com nível de erro de até 5%. A remoção de metais de uma solução é afetada por diversas condições, como pH da solução, tempo de contato entre a solução e o material adsorvente, temperatura, concentração do metal e quantidade de biomassa (RAVAL; SHAH; SHAH, 2016), portanto as condições que aparentam ser ideais para remoção de metais pela biomassa seca do aguapé podem não ser ideais para a taboa; além disso, supõe-se que a biomassa seca do aguapé pode ter maior área superficial disponível ou ter mais sítios ativos com os respectivos grupos funcionais que a taboa, ou mesmo por apresentar mais mecanismos de ligação entre a superfície da biomassa e os íons (troca iônica, complexação e precipitação superficial) ocorrendo de maneira simultânea. Outro fato a ser considerado é que a sorção de metais pelas biomassas secas acaba sendo limitada pela saturação dos sítios ativos e a repulsão eletrostática.

2.2.2.2. Fitorremediação

As análises das amostras no ICP OES indicaram o início da remoção de Cd das soluções nutritivas pelo aguapé e taboa a partir dos 14 dias, ocorrendo até os 21 dias após o início do ensaio. Todas as amostras analisadas antes dos 14 dias (15 min. a 1.440 min.) apresentaram concentrações muito semelhantes às dos controles, o que significa que não houve a remoção do metal.

A remoção média de Cd pelo aguapé aos 14 dias foi de 64,84%, e de 88,50% aos 21 dias. Para a taboa, a remoção média foi de 51,40% e 82,01% para 14 e 21 dias, respectivamente. Esses dados podem ser observados na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Remoção média de Cd em porcentagem por fitorremediação utilizando aguapé e taboa e os respectivos desvios-padrão (n = 3).



Quando comparadas às remoções entre as plantas para os 21 dias, os resultados do Teste-*t* indicaram que não há diferença significativa entre a remoção do Cd pelo aguapé e pela taboa.

Yapoga, Ossey e Koumé (2013) utilizaram *Eichhornia crassipes* sp. para a remoção de Zn, Cd, Cu e Cr (em concentrações de $\mu\text{g l}^{-1}$) de efluentes industriais, e os melhores resultados de remoção ocorreram aos 10 dias de ensaio. Para o Cd, a concentração inicial era de $0,7 \mu\text{g l}^{-1}$ e, após 10 dias de ensaio, caiu para aproximadamente $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$, indicando remoção aproximada de 71%.

Mohamad e Latif (2010) estudaram a remoção de Cd e Zn de soluções sintéticas utilizando *Eichhornia crassipes* sp. A concentração de Cd nas soluções era de 0,5, 2,0 e $4,0 \text{ mg l}^{-1}$, e os testes tiveram duração de 2 horas, 4 dias, 8 dias e 12 dias. Os resultados indicaram que houve aumento no teor de Cd nas raízes e partes aéreas de acordo com o aumento da concentração e do tempo de contato. Com a concentração inicial de $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ de Cd na solução, após 2 horas de experimento houve a remoção de 40% e, no oitavo dia, a planta havia removido 100% do metal.

Avaliando a respostas fisiológicas e o potencial de fitorremediação de Cd de *Eichhornia crassipes* sp., Das, Goswami e Das Talukdar (2016) obtiveram

evidências de que, conforme a concentração de metal aumenta na solução, a concentração de Cd na planta também aumenta; entretanto, apesar de essa capacidade começar a declinar aos 20 mg l⁻¹, o acúmulo ainda é maior que a concentração de 5 mg l⁻¹. Os pesquisadores concluíram que o aumento da concentração e Cd na planta é dependente da concentração de Cd no ambiente.

Ajayi e Ogunbayo (2012) utilizaram *Eichhornia crassipes* sp. para o tratamento de efluentes de três fontes diferentes (indústria têxtil, metalúrgica e farmacêutica) contaminados com, entre outras substâncias, os metais Cd, Cu e Fe. A remoção de Cd ocorreu especialmente nas primeiras duas semanas de tratamento, permanecendo mínima após esse período. A remoção de Cd foi de 94,87% no efluente têxtil (concentração inicial 0,078 mg l⁻¹), 95,59% no efluente de indústria metalúrgica (concentração inicial 0,068 mg l⁻¹) e de 93,55% no efluente de indústria farmacêutica (concentração inicial 0,062 mg l⁻¹).

2.2.2.3. Comparação da remoção de Cd pelas duas tecnologias (biossorção versus fitorremediação)

O cálculo do q evidencia a quantidade de metal que ficou retido na biomassa da planta. O cálculo do q na biossorção e da fitorremediação pode ser observado na Tabela 2.1. Nessa tabela são apresentados os valores máximos obtidos entre os dois processos.

Tabela 2.1 – Comparação das retenções máximas de Cd por g de biomassa de aguapé e taboa

q	Biossorção (mg g ⁻¹)	Fitorremediação (mg g ⁻¹)
Aguapé	18,81	3,22
Taboa	15,06	5,00

Comparando os resultados, percebe-se que os ensaios conduzidos pelo processo de biossorção apresentaram maior eficiência do que os realizados pela tecnologia de fitorremediação. Com relação ao aguapé, a retenção pela biossorção foi 5,8 vezes maior que a fitorremediação; já para a taboa a relação foi 3,0 vezes maior.

O ensaio de biossorção, realizado em escala laboratorial, foi realizado em água pura, ou seja, sem a presença de outras espécies iônicas para competir com os íons Cd. O fato de que outros íons na solução afetam a remoção de metais, por exemplo, foi estudado por Murithi et al. (2014). Esses pesquisadores estudaram os efeitos dos íons de Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺ no processo de adsorção de Cd²⁺ pela biomassa seca de *Eichhornia crassipes* sp. Seus resultados indicaram que

a capacidade de adsorção da biomassa seca foi reduzida, sendo que a presença de Mg^{2+} e Ca^{2+} reduziram em mais de 50% a capacidade de adsorção do Cd^{2+} , provavelmente relacionada à competição pelos sítios de ligação.

No estudo de Mahamadi e Nharingo (2010) foi avaliada a competição no processo de adsorção entre os íons Pb, Cd e Zn pela biomassa seca de *Eichhornia crassipes* sp. Seus resultados indicaram uma capacidade de adsorção de $9,92 \text{ mg g}^{-1}$ de Cd. Além disso, quando os íons estavam em conjunto em solução, a biomassa apresentou maior afinidade pelos íons de Pb, seguida pelo Zn e por último o Cd. Segundo os autores, a preferência da biomassa pelos íons Pb pode estar relacionada ao fato de o Pb ter características químicas diferentes, como a de ser o íon mais eletronegativo e ter o maior padrão de redução quando comparado ao Zn e ao Cd. Já no trabalho de Verma, Tewari e Rai (2008) ao utilizar a concentração inicial de 15 mg l^{-1} de Cd (entre outros metais), a concentração de Cd na biomassa seca de *Eichhornia crassipes* sp. foi de $1,72 \text{ mg g}^{-1}$. Em uma concentração de 30 mg l^{-1} , a concentração de Cd na biomassa foi de $1,98 \text{ mg g}^{-1}$. Nesse estudo, o Cd foi o metal que apresentou maior afinidade aos sítios de ligação da biomassa da planta quando comparado aos outros metais (Zn, Pb e Cu).

Com base nesses dados, constata-se que a diferença nas propriedades entre os diversos tipos de materiais utilizados como biossorventes, como sua estrutura, área superficial e grupos funcionais, é em parte responsável pelas diferenças na sorção de metais. Além das propriedades da biomassa, a composição química da solução também influencia na sorção em razão dos diferentes pHs, temperatura, presença de outros íons e matéria orgânica (MURITHI et al., 2014) agitation speed, biosorbent dosage, solution pH, Cd(II).

Li et al. (2016) estudaram a concentração de metais no tecido de *Eichhornia crassipes* sp. que ficaram em contato com água proveniente de um lago contaminado com soluções separadas contaminadas com Cd (10 mg l^{-1}) e outro metal. Após 6 dias de contato com as soluções, as plantas foram removidas e secas. Depois da digestão e leitura das amostras, foram encontrados $1,73 \text{ mg g}^{-1}$ de Cd. Comparando com os resultados obtidos no trabalho de Li et al (2016), a remoção do Cd ocorreu com menor tempo quando comparado com o presente trabalho.

2.3 CONCLUSÕES

As macrófitas aquáticas aguapé e taboa mostraram-se capazes de remover parcialmente o Cd de soluções aquosas, tanto no ensaio de biossorção quanto no de fitorremediação.

Nos ensaios de biossorção, houve rápida remoção de Cd logo aos 15 min. de ensaio, tanto para o aguapé quanto para a taboa. Esse tempo de contato também foi considerado o início do equilíbrio na remoção para o aguapé. Para a taboa, o equilíbrio também foi iniciado aos 15 min., entretanto foi interrompido pela baixa eficiência na remoção ao tempo de contato de 480 min. e subseqüentes (720 min. e 1.440 min.).

Os ensaios de fitorremediação das soluções nutritivas contaminadas por Cd pelo aguapé e pela taboa apresentaram dados de remoção a partir dos 14 dias de contato e ocorreram até os 21 dias, quando o ensaio foi encerrado.

Quando se comparam as tecnologias, em razão da quantidade de metal acumulado nos tecidos vegetais, os resultados obtidos pela biossorção apresentam maior taxa de metal retido nas biomassas secas que aqueles obtidos pela fitorremediação. Na biossorção, o aguapé apresentou os valores máximos de 18,8 mg g⁻¹ e a taboa, de 15,0 mg g⁻¹. Na fitorremediação, a concentração na biomassa do aguapé foi de 3,2 mg g⁻¹ e de 5,0 mg g⁻¹ na taboa.

Com relação às plantas utilizadas, a biomassa seca do aguapé apresentou melhores resultados médios na remoção de Cd que a biomassa seca da taboa. Quando comparadas no processo de fitorremediação, tanto para o aguapé quanto para a taboa não foram encontradas diferenças significativas na remoção do metal pelas plantas, ou seja, as duas apresentaram as mesmas eficiências de remoção.

REFERÊNCIAS

ABDEL-GHANI, N. T.; HEGAZY, A. K.; EL-CHAGHABY, G. A. Typha domingensis leaf powder for decontamination of aluminium, iron, zinc and lead: Biosorption kinetics and equilibrium modeling. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 6, n. 2, p. 243-248, 2009.

AJAYI, T. O.; OGUNBAYIO, A. O. Achieving environmental sustainability in wastewater treatment by phytoremediation with water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). **Journal of Sustainable Development**, v. 5, n. 7, p. 80, 2012.

AZIMI, A. et al. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review. **ChemBioEng Reviews**, v. 4, n. 1, p. 37-59, 2017.

DAS, S.; GOSWAMI, S.; DAS TALUKDAR, A. Physiological responses of water hyacinth, *Eichhornia crassipes* (Mart.) solms, to cadmium and its phytoremediation potential. **Turkish Journal of Biology**, v. 40, n. 1, p. 84-94, 2016.

FAWZY, M.; NASR, M.; ADEL, S.; NAGY, H.; HELMI, S. Environmental approach and artificial intelligence for Ni(II) and Cd(II) biosorption from aqueous solution using *Typha domingensis* biomass. **Ecological Engineering**, v. 95, p. 743–752, 2016.

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

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

GOMES, M. A. C.; HAUSER-DAVIS, R. A.; SOUZA, A. N.; VITÓRIA, A. P. Metal phytoremediation: General strategies, genetically modified plants and applications in metal nanoparticle contamination. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 134, p. 133-147, 2016.

HOAGLAND, D.R.; ARNON, D.I. The water-culture method for growing plants without soil. Circular. **California Agricultural Experiment Station**, v. 347, n. 2, 1950.

KRAMER, R. D. **Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu: Caracterização física e química e determinação de diclofenaco, ibuprofeno e paracetamol**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

KUMAR, B.; SMITA, K.; FLORES, L. C. Plant mediated detoxification of mercury and lead. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S2335-S2342, 2017.

LI, Q. et al. Removal of Pb, Zn, Cu, and Cd by Two Types of *Eichhornia crassipes*. **Environmental Engineering Science**, v. 33, n. 2, p. 88–97, 2016.

MAHAMADI, C.; NHARINGO, T. Competitive adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ Ions onto *Eichhornia crassipes* in binary and ternary systems. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 3, p. 859-864, 2010.

MAHMOOD, T.; MALIK, S. A.; HUSSAIN, S. T. Biosorption and Recovery of Heavy Metals from Aqueous Solutions by *Eichhornia crassipes* (Water Hyacinth) Ash. **BioResources**, v. 5, n. 2, p. 1244-1256, 2010.

MOHAMAD, H. H.; LATIF, P. A. Uptake of cadmium and zinc from synthetic effluent by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). **Envir. Asia**, v. 3, n. 1, p. 36-42, 2010.

MUFARREGE, M. M. et al. Metal dynamics and tolerance of *Typha domingensis* exposed to high concentrations of Cr, Ni and Zn. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 105, n. 1, p. 90-96, 2014.

MURITHI, G. et al. Removal of Cadmium(II) Ions from Water by Adsorption using Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) Biomass. *BioResources.com*, v. 9, n. II, p. 3613–3631, 2014.

OLIVEIRA, J. A. et al. Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de Aguapé e de Salvinia. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v. 13, n. 3, p. 329-341, 2001.

OLIVEIRA, J. P. V. et al. Cadmium tolerance of *Typha domingensis* Pers. (Typhaceae) as related to growth and leaf morphophysiology. **Brazilian Journal of Biology**, 2018.

PARK, D.; YUN, Y. S.; PARK, J. M. The past, present, and future trends of biosorption. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, n. 1, p. 86-102, 2010.

PRIYA, E. S.; SELVAN, P. S. Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) – An efficient and economic adsorbent for textile effluent treatment – A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3548-S3558, 2017.

RAVAL, N. P.; SHAH, P. U.; SHAH, N. K. Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 179, p. 1-20, 2016.

REZANIA, S. et al. Perspectives of phytoremediation using water hyacinth for removal of heavy metals, organic and inorganic pollutants in wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 163, p. 125–133, 2015.

RZYMSKI, P. et al. Impact of heavy metals on the female reproductive system. **Annals of Agricultural and Environmental Medicine**, v. 22, n. 2, p. 259-264, 2015.

SARASWAT, S.; RAI, J. P. N. Heavy metal adsorption from aqueous solution using *Eichhornia crassipes* dead biomass. **International Journal of Mineral Processing**, v. 94, n. 3-4, p. 203-206, 2010.

SHARAIN-LIEW, Y. L.; JOSEPH, C. G.; HOW, S. E. Biosorption of lead contaminated wastewater using cattails (*Typha angustifolia*) leaves: Kinetic studies. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 76, n. 7, p. 1037-1047, 2011.

STRUNGARU, S. A. et al. Influence of urban activity in modifying water parameters, concentration and uptake of heavy metals in *Typha latifolia* L. into a river that crosses an industrial city. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 13, n. 1, p. 1-11, 2015.

TANG, C. et al. Comparison of the removal and adsorption mechanisms of cadmium and lead from aqueous solution by activated carbons prepared from *Typha angustifolia* and *Salix matsudana*. **RSC Adv.**, v. 7, n. 26, p. 16092-16103, 2017.

TAVARES, S. R. L.; OLIVEIRA, S. A.; SALGADO, C. M. Avaliação de espécies vegetais na fitorremediação de solos contaminados por metais pesados. **Holos**, v. 5, p. 80-97, 2013.

VERMA, V. K.; TEWARI, S.; RAI, J. P. N. Ion exchange during heavy metal biosorption from aqueous solution by dried biomass of macrophytes. **Biore-source Technology**, v. 99, p. 1932-1938, 2008.

YAPOGA, S.; OSSEY, Y. B.; KOUAMÉ, V. Phytoremediation of Zinc, Cadmium, Copper and Chrome from industrial wastewater by *Eichhornia crassipes*. **International Journal of Conservation Science**, v. 4, n. 1, p. 81-86, 2013.

ZHANG, F. et al. Efficiency and mechanisms of Cd removal from aqueous solution by biochar derived from water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). **Journal of Environmental Management**, v. 153, p. 68-73, 2015.

