

Avaliação da capacidade de remoção dos íons cádmio (ii) e zinco (ii) pela macrófita egeria densa

Assessment of capacity to remove cadmium ions (ii) and zinc (ii) by macrophyte egeria densa

RESUMO

Este trabalho avaliou a utilização da macrófita *Egeria densa* na remoção dos íons cádmio e zinco, em sistemas mono e bicomponente. Os experimentos foram realizados sob agitação constante, pH 4,5 e temperatura de 30 °C para a secagem do biossorvente e nos ensaios de biossorção. Nas condições avaliadas, o equilíbrio foi atingido em cerca de 20 minutos, sendo que os dados cinéticos foram melhor descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem. O modelo de Langmuir modificado ajustou-se satisfatoriamente aos dados experimentais de equilíbrio. A partir dos resultados obtidos observou-se que a macrófita *Egeria densa* seca apresentou significativa capacidade de biossorção dos íons metálicos Cd^{+2} e Zn^{+2} .

PALAVRAS-CHAVE: biossorção, íons metálicos e *Egeria densa*.

ABSTRACT

In this work the removal of Cd and Zn divalent ions by the *Egeria densa* biosorbent performed in single and bi-component adsorption systems has been investigated. Batch adsorption experiments at regarding 4.5 solution pH, 30 °C drying and 30 °C sorption temperatures and a mixture of particle size ranges, batch biosorption experiments for kinetic and equilibrium studies were performed. Equilibrium time was attained at 20 min. In addition, kinetic data were well fitting by the pseudo second-order kinetic model. Equilibrium data of single component adsorption were interpreted by a set of isotherm models, being best fitted by the Langmuir isotherm, while a modified extended-to-multi-component Langmuir-type isotherm model has been applied with quiet results for binary adsorption system. Finally, the *Egeria densa* biomass as biosorbent has shown a significant capacity for metal ion removal.

KEY-WORDS: biosorption, metallic ions and *Egeria densa*

Juliana M. T. de Abreu Pietrobelli

Profª Doutora Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - Ponta Grossa, PR, Brasil.
jumartinsabreu@hotmail.com

Anderson Reis Corrêa

Acadêmico Eng. Química Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) Toledo, PR, Brasil.
anderson_reiscorrea@hotmail.com

Wilian Adriel Leichtweis

Mestrando Programa de PG em Eng. Química Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) - Toledo, PR, Brasil.
eu_wilian_@hotmail.com

Sidnei Pietrobelli

Eng. Químico Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Toledo, PR, Brasil.
sidneibelli@yahoo.com.br

Aparecido Nivaldo Módenes

Prof. Dr. Programa PG Eng. Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) - Toledo, PR, Brasil.
anmodenes@yahoo.com.br

Daniela E. Goes Trigueros

Profª Doutora do Programa de PG Eng. Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) - Toledo, PR, Brasil.
estelita_trigueros@yahoo.com.br

Fernando R. Espinoza Quiñones

Prof. Dr. Programa de PG Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) - Toledo, PR, Brasil.
f.espinoza@terra.com.br

Mauro A. da Silva Sá Ravagnani

Prof. Dr. do Programa de PG Eng. Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM) Maringá, PR, Brasil.
ravag@deq.uem.br

INTRODUÇÃO

Em virtude dos graves problemas ambientais decorrentes da presença de compostos tóxicos em efluentes industriais, a investigação de novas tecnologias de recuperação e remoção, em especial dos metais, tem ganhado maior atenção da comunidade científica com o objetivo de buscar-se um sistema de tratamento relativamente econômico e eficiente. Neste contexto, diversos materiais com capacidade adsorvente, tais como fungos (MUKHOPADHYAY *et al.*, 2007), bactérias (PAN *et al.*, 2007), algas marinhas (LUNA *et al.*, 2010) e plantas aquáticas (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009a; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009b; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009c; MÓDENES *et al.*, 2009a; MÓDENES *et al.*, 2009b; PIETROBELLI *et al.*, 2009; MÓDENES *et al.*, 2010; MÓDENES *et al.*, 2011; MÓDENES *et al.*, 2012), têm sido investigados e aplicados na recuperação de águas residuárias contaminadas por metais tóxicos, tais como o cádmio, zinco, cobre, chumbo, manganês etc.

O cádmio é considerado um dos elementos traços mais perigosos, não apenas pelo alto nível de toxicidade, mas também por sua ampla distribuição e aplicação industrial (REILLY, 1991). As principais aplicações do cádmio são na fabricação de baterias e em galvanoplastia como revestimento (CHEUNG *et al.*, 2001). Já as emissões antropogênicas do zinco são provenientes principalmente das metalúrgicas, bacias de rejeitos da mineração e de cinzas de processos de combustão, além do uso de conservantes de madeira e fertilizantes a base de zinco.

Os efeitos nocivos ocasionados pelos metais tóxicos à saúde humana são evidenciados pelas doenças que causam, contribuindo, entre outras, para o aumento do risco de câncer e

anormalidades reprodutivas. Dependendo da concentração ao que o organismo é exposto, pode-se resultar em morte (SANTOS, 2012).

Dentre os diferentes processos aplicáveis ao tratamento de efluentes contaminados por metais tóxicos estão a precipitação química, a evaporação, a troca iônica, os processos de separação por membranas e os processos de sorção (PIETROBELLI *et al.*, 2009, PANAYOTOVA *et al.*, 2007, GONZÁLEZ-MUÑOZ *et al.*, 2006). Contudo, a aplicação de alguns desses processos de tratamento torna-se pouco promissora, por ser considerada economicamente inviável, devido às questões operacionais e de material empregado.

Assim, o processo de biossorção surge como uma tecnologia promissora na remoção de metais tóxicos, e está sendo utilizada como tecnologia complementar no tratamento e polimento final de efluentes tratados convencionalmente. Basicamente, o processo passivo de captura dos íons metálicos pela biomassa ocorre por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. Por ser considerado um processo relativamente rápido, que pode ser reversível, mostra-se adequado para remoção de íons metálicos (KUYUCAK e VOLESKY, 1988; VOLESKY, 2004).

Uma investigação da literatura acerca do potencial de adsorção de diferentes biossorbentes na remoção de íons metálicos mostra a ausência de estudos relativos à aplicação da macrófita *Egeria densa*. Dessa forma, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a capacidade de remoção dos íons cádmio (Cd^{+2}) e zinco (Zn^{+2}) pela *Egeria densa*, em sistema batelada, avaliando-se o tempo de equilíbrio, os dados de equilíbrio e a cinética de adsorção.

Tanto os modelos cinéticos, quanto as isotermas de adsorção com dois e três parâmetros investigados neste trabalho foram ajustados utilizando-se o *software* Origin 8.0. Para o sistema bicomponente, uma isoterma contendo seis parâmetros - modelo de Langmuir modificado - foi ajustada aos dados experimentais aplicando-se o método de otimização global por enxame de partículas (PSO – *Particle Swarm Optimization*), utilizando-se mínimos quadrados como critério de otimização.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparo da biomassa

A macrófita aquática *Egeria densa* foi coletada no Lago de Itaipu, localizado no município de Santa Helena/PR. O processo de lavagem da planta foi feito em água corrente oriunda de poço artesiano, seguido de sucessivos enxágues com água destilada. Posteriormente, uma parcela da biomassa foi seca em estufa com circulação de ar (CE-310 – Cienlab), à temperatura de 30 °C e outra parcela foi seca à temperatura de 50 °C, sendo ambas trituradas em moinho (TE-648 -Tecnal) e peneiradas em três diferentes granulometrias (0,147; 0,295 e 0,589 mm). Todo o preparo da biomassa foi realizado sem separação de raiz, caule e folha.

Preparo das soluções e determinação da concentração dos íons metálicos

As soluções sintéticas de cádmio e zinco (diluição em água deionizada) foram preparadas a partir de solução padrão de 1000 mg L⁻¹. As concentrações iniciais dos íons metálicos em solução foram expressas em termos de mequiv L⁻¹. O ajuste de pH foi realizado utilizando soluções de NaOH e HCl.

As medições das concentrações dos metais foram

realizadas utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica (AAS), modelo SpectrAA 50B (Varian). Para obtenção das curvas de calibração do AAS foram usadas soluções padrões de 1000 mg L⁻¹ (Merck), com 5 diluições na escala de 0,1 a 3,0 mg L⁻¹ para o cádmio e 0,01 a 2,0 mg L⁻¹ para o zinco.

Testes preliminares

O software HYDRA (*Hydrochemical Equilibrium - Constant Database*), o qual simula o diagrama de distribuição das espécies metálicas em função do pH, foi utilizado para determinar as espécies iônicas presentes nas soluções aquosas, definindo-se portanto o pH de operação. O diagrama de especiação foi feito considerando-se apenas as propriedades das soluções aquosas (concentração, pH e força iônica), apesar da possibilidade de influência das propriedades do sólido (forma, carga, massa etc).

Os efeitos da temperatura de secagem do bioissorvente (30 e 50 °C), da temperatura da solução (25, 30, 35 e 45 °C), da granulometria das partículas do bioissorvente (0,147; 0,295; 0,589 mm e tamanho não uniforme das partículas) foram avaliados em função do desempenho dos processos de bioissorção dos íons monocomponente pela *Egeria densa*. Nestes testes, 250 mg de amostra da biomassa seca foi adicionada a 50 mL da solução, contendo íon metálico, em um frasco erlenmeyer de 125 mL. As misturas foram agitadas em agitador rotativo (*shaker*) por 120 minutos. Em seguida, a fase sólida foi separada da líquida utilizando um sistema de filtração e a concentração do metal medida pelo espectrofotômetro de absorção atômica (AAS).

Teste cinético

A avaliação da cinética de bioissorção foi realizada utilizando erlenmeyer de 125 mL, contendo 50 mL da solução binária e 250 mg de biomassa seca. Em intervalos de tempo pré-determinados (5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 min.), as amostras foram retiradas, sendo a fase líquida separada do adsorvente usando um sistema de filtração a vácuo. As análises foram feitas em AAS.

A quantidade de metal adsorvido pela macrófita foi calculada pela Equação 1.

$$q = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{m_s} \quad (1)$$

Sendo:

q quantidade de íon metálico adsorvido (mequiv g⁻¹)

C_0 concentração inicial do íon metálico na solução (mequiv L⁻¹)

C_{eq} concentração de equilíbrio do íon na solução (mequiv L⁻¹)

V volume da solução no sistema (L)

m_s massa do bioissorvente (base seca) (mg).

Os testes cinéticos foram realizados com concentrações iniciais de cerca de 4 mequiv L⁻¹ para cada espécie da mistura binária Cd⁺²-Zn⁺².

Estudo do equilíbrio

Os ensaios para o estudo do equilíbrio de sorção foram realizados com a biomassa seca variando de 100 a 1000 mg, em 50 mL da solução binária Cd⁺²-Zn⁺², em experimentos de 120 minutos. Os experimentos foram realizados com concentrações iniciais em diferentes proporções, 0-100%, 30-70%; 50-50%, 70-30% e 100-0%. As concentrações dos metais foram determinadas por AAS e a quantidade de metal adsorvido foi calculada pela Equação 1.

RESULTADOS

Testes preliminares

Para definir o pH de operação do processo foi necessário avaliar a faixa de precipitação de cada espécie metálica. Para isto, foi elaborado o diagrama de especiação química em função do pH, utilizando o software HYDRA. A Figura 1 apresenta a especiação química da mistura Cd⁺²-Zn⁺², em função do pH, onde é possível verificar a precipitação do metal Zn⁺² na forma de ZnOH⁺ e ZnO, em pH acima de 5. Além disso, o Cd⁺² inicia a precipitação em pH superior a 8, na forma de Cd(OH)₂ e CdCl⁻. Assim, para evitar erros de quantificação quanto à remoção de metal pela biomassa, os ensaios de bioissorção foram realizados em pH 4,5. De acordo com os testes de secagem do bioissorvente, as taxas de remoção dos íons cádmio e zinco mostraram-se superiores na temperatura de secagem de 30 °C. Com relação à granulometria das partículas, observou-se que para o cádmio as taxas de remoção foram de 67, 64, 58 e 65% para 0,147, 0,295, 0,589 mm e a mistura de tamanho das partículas, respectivamente. Por outro lado, para o zinco foi verificada uma taxa de redução em torno de 76% em todas as granulometrias avaliadas. Assim, foi utilizada uma mistura de granulometria das partículas em todos os testes posteriores. Considerando as temperaturas de solução avaliadas (25, 30, 35 e 45 °C), os resultados preliminares mostraram que a 30 °C ocorreu maior remoção dos íons cádmio e zinco.

Portanto, todos os experimentos de sorção foram realizados em triplicata com biomassa seca à 30 °C, sem separação por granulometria, sob agitação constante, pH 4,5 e temperatura de solução de 30 °C.

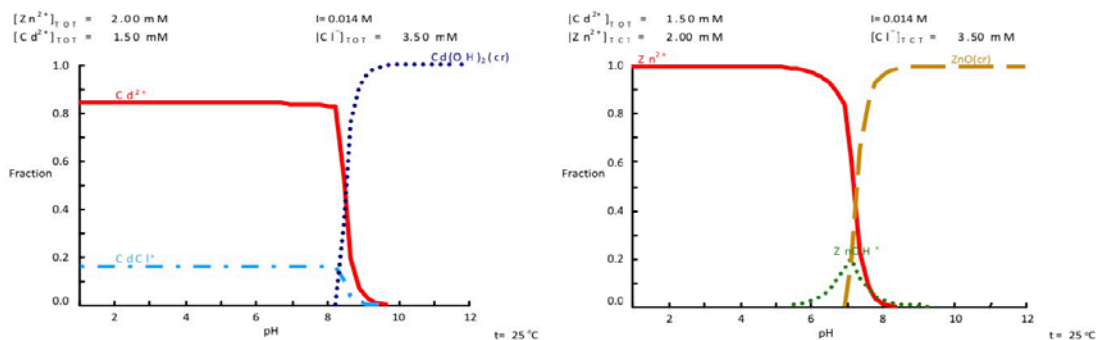


Figura 1 - Especiação da mistura binária $Cd^{+2}-Zn^{+2}$

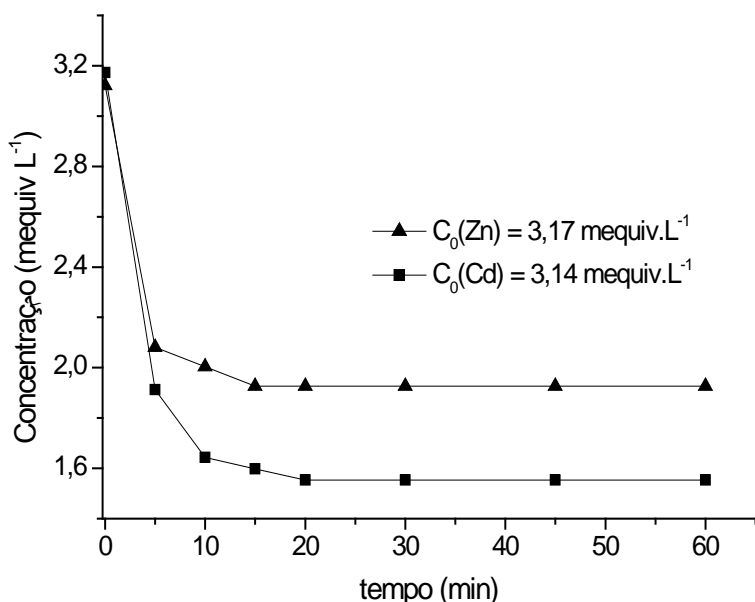


Figura 2 - Perfil da cinética de biosorção da mistura binária $Cd^{+2}-Zn^{+2}$ pela *Egeria densa*

Teste cinético

Analisando os dados cinéticos em sistema binário $Cd^{+2}-Zn^{+2}$, verificou-se uma taxa de biosorção superior a 30% para cada íon metálico nos primeiros 5 minutos do processo, diminuindo suavemente até que o tempo de equilíbrio foi atingido em cerca de 20 minutos, conforme apresentado na Figura 2, cujas taxas de remoção foram de 51 e 38% para o Cd^{+2} e

Zn^{+2} , respectivamente. Logo, verifica-se um comportamento cinético em que a sorção inicial é rápida, seguida por um período relativamente mais lento e longo. Este comportamento é típico durante o processo de biosorção de metais, devido à interação puramente físico-química entre o biosorvente e a solução contendo o íon metálico (CRUZ *et al.*, 2004).

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem, de difusão intrapartícula e de Elovich, cujas equações são apresentadas na Tabela 1, foram ajustados aos dados cinéticos, utilizando-se o *software* Origin 8.0. Os parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos e respectivos coeficiente de correlação (r^2) são apresentados na Tabela 1.

Em que

- α taxa de adsorção inicial da equação cinética de Elovich ($\text{mequiv g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)
- β relação entre do grau de cobertura da superfície e a energia de ativação da equação cinética de Elovich (g mequiv^{-1})
- C concentração do componente j na fase fluida (mequiv L^{-1})
- K_1 constante cinética do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
- K_2 constante cinética do modelo de pseudo-primeira ordem ($\text{g mequiv}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
- q_{eq} capacidade de biosorção do íon em equilíbrio (mequiv g^{-1})
- q_t quantidade de metal sorvido no tempo t (mequiv g^{-1})
- t tempo (min)

Tabela 1 – Parâmetros de adsorção e coeficiente de correlação obtidos para os modelos cinéticos

Modelo cinético	Parâmetros do modelo	Coefficiente de correlação r^2
Pseudo-primeira ordem $\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t$	Zn ⁺² -Cd ⁺² K _{1Zn} = -4,178 e q _{eq} = 2,53 K _{1Cd} = 0,208 e q _{eq} = 0,476	0,9998 0,9643
Pseudo-segunda ordem $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$	Zn ⁺² -Cd ⁺² K _{2Zn} = 8,08 e q _{eq} = 0,24 K _{2Cd} = 3,50 e q _{eq} = 0,33	0,9998 0,9996
Difusão intrapartícula $q_t = k_i t^{0,5} + C$	Zn ⁺² -Cd ⁺² K _{Zn} = 0,0187 e C _{Zn} = 0,166 K _{Cd} = 0,0744 e C _{Cd} = 0,035	0,9943 0,9058
Elovich $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	Zn ⁺² -Cd ⁺² $\alpha_{Zn} = 10,47$ e $\beta_{Zn} = 36,49$ $\alpha_{Cd} = 0,4121$ e $\beta_{Cd} = 15,798$	0,9777 0,8242

A partir dos valores de r^2 é possível verificar que o melhor ajuste foi alcançado pelo modelo de pseudo-segunda ordem, cujos coeficientes de correlação foram superiores a 0,999 para ambos os íons metálicos. O efeito do tempo de contato na sorção aplicando o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é apresentado na Figura 3. Os dados cinéticos sugerem que a *Egeria densa* apresenta menor

capacidade de biossorção no equilíbrio, para o íon Zn (II) (0,24 mequiv g⁻¹) se comparado ao Cd (II) (0,33 mequiv g⁻¹).

Estudo do equilíbrio

Os dados de equilíbrio foram obtidos a partir de experimentos realizados em concentrações iniciais de Cd⁺²-Zn⁺² nas proporções de 0-100%, 30-70%; 50-50%, 70-30% e 100-0%. Para o

estudo em sistema monocomponente, as isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, Toth e Redlich-Peterson foram ajustadas aos dados experimentais, conforme os modelos apresentados na Tabela 2. O ajuste dos modelos foi realizado utilizando-se o *software* Origin 8.0, cujos parâmetros estimados e coeficiente de correlação são apresentados na Tabela 2.

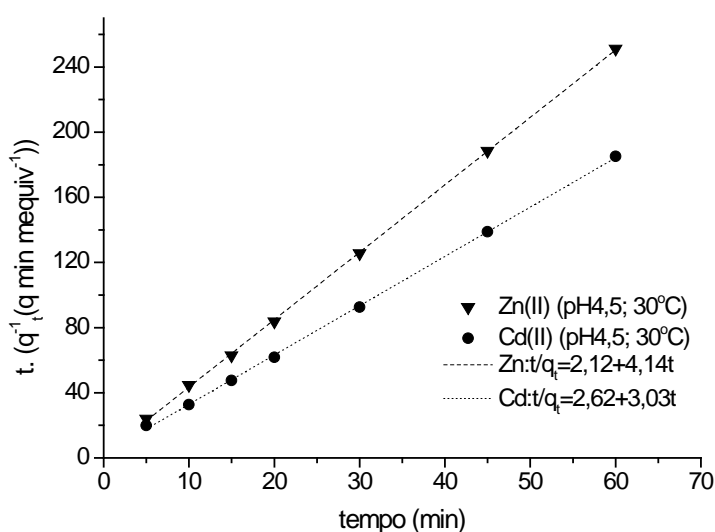


Figura 3 – Efeito do tempo de contato na sorção utilizando modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Em que:

- a_{RP} parâmetro de Redlich-Peterson
- a_j constante da isoterma de Freundlich
- b constante da isoterma de Langmuir (L mequiv⁻¹)
- b_S constante do modelo de Sips
- g parâmetro de Redlich-Peterson
- k_F constante de Freundlich
- n_L constante da isoterma de Langmuir modificada
- n_F constante de Freundlich
- q_{eq} capacidade de biossorção do íon em equilíbrio (mequiv g⁻¹)
- q_{max} qtde máxima adsorvida de metal por unidade de massa (mequiv g⁻¹)

Tabela 2 – Parâmetros de adsorção e coeficiente de correlação obtidos para os modelos de isotermas

Modelos	Equações	Parâmetros e r^2	Cd ⁺²	Zn ⁺²
Langmuir	$q_{eq} = q_{max} \left(\frac{b_L C_{eq}}{1 + b_L C_{eq}} \right)$	q_{max} b_L r^2	1,08 ± 0,05 0,41 ± 0,05 0,9907	0,91 ± 0,04 0,82 ± 0,07 0,949
Freundlich	$q_{eq} = k_F C_{eq}^{n_F}$	k_F n_F r^2	0,29 ± 0,02 0,45 ± 0,04 0,9713	0,23 ± 0,01 0,56 ± 0,07 0,9183
Temkin	$q_{eq} = B \ln(k_T C_{eq})$	k_T B r^2	0,19 ± 0,01 5,20 ± 0,77 0,9817	0,12 ± 0,02 7,78 ± 3,17 0,841
Sips	$q_{eq} = q_{max} \left(\frac{(C_{eq})^{n_s} b_s}{1 + (b_s C_{eq})^{n_s}} \right)$	q_{max} b_s n_s r^2	0,96 ± 0,05 0,39 ± 0,05 1 0,9907	0,68 ± 0,14 0,50 ± 0,20 1 0,949
Toth	$q_{eq} = q_{max} \left(\frac{C_{eq} b_T}{\left(1 + (b_T C_{eq})^{n_T} \right)^{\frac{1}{n_T}}} \right)$	q_{max} b_T n_T r^2	0,96 ± 0,05 2,56 ± 0,36 1 0,9907	0,68 ± 0,14 1,99 ± 0,79 1 0,949
Redlich-Peterson	$q_{eq} = \frac{K_{RP} C_{eq}}{1 + (a_{RP} C_{eq})^g}$	K_{RP} a_{RP} g r^2	0,37 ± 0,03 0,39 ± 0,05 1 0,9907	0,34 ± 0,07 0,50 ± 0,20 1 0,949

Conforme apresentado na Tabela 2, nota-se que os valores unitários obtidos para os parâmetros n_T , n_s e g , tornam os seus respectivos modelos Toth, Sips e Redlich-Peterson, redutíveis a isoterma de Langmuir. Dessa forma, a partir dos valores dos coeficientes de correlação (r^2), o modelo de Langmuir forneceu o melhor ajuste aos dados de equilíbrio dos íons em sistema monocomponente. Avaliando a capacidade máxima de sorção (q_{max}), verificou-se que o íon Cd⁺² apresentou um valor maior, igual a 1,08 ± 0,05 mequiv g⁻¹, frente ao íon Zn⁺², cujo valor foi de 0,91 ± 0,04 mequiv g⁻¹.

Visto que, na maioria dos casos, os parâmetros de adsorção de isotermas que descrevem os sistemas monocomponentes não

conseguem descrever as interações entre os íons em sistemas multicomponentes (PAPAGEORGIU *et al.*, 2009), optou-se por aplicar um modelo mais completo no estudo dos dados experimentais da biossorção binária (Cd⁺²-Zn⁺²). Assim, a fim de avaliar a complexidade deste processo de adsorção, o modelo de Langmuir modificado, descrito pela Equação 2 foi ajustado. Neste modelo, o parâmetro n_i^L corresponde a correção da espécie i , o qual depende da característica de cada espécie e das concentrações dos componentes na solução, substituindo o clássico modelo de Langmuir. O modelo de Langmuir modificado assume que em misturas binárias os íons metálicos possuem um comportamento dependente entre si, com mecanismos de

competição, interação ou efeitos de deslocamento.

Sendo

$$q_{eq_i} = q_{max_i} \left(\frac{\left(\frac{b_i}{n_{ii}} \right) C_{eq_i}}{1 + \sum_{j=1}^N \left(\frac{b_j}{n_{ij}} \right) C_{eq_j}} \right) \quad (2)$$

C_{eq} concentração do metal em solução não adsorvido em equilíbrio (mequiv L⁻¹)

q_{eq} capacidade de biossorção do íon em equilíbrio (mequiv g⁻¹);

q_{max} quantidade máxima adsorvida de metal por unidade de massa (mequiv g⁻¹);

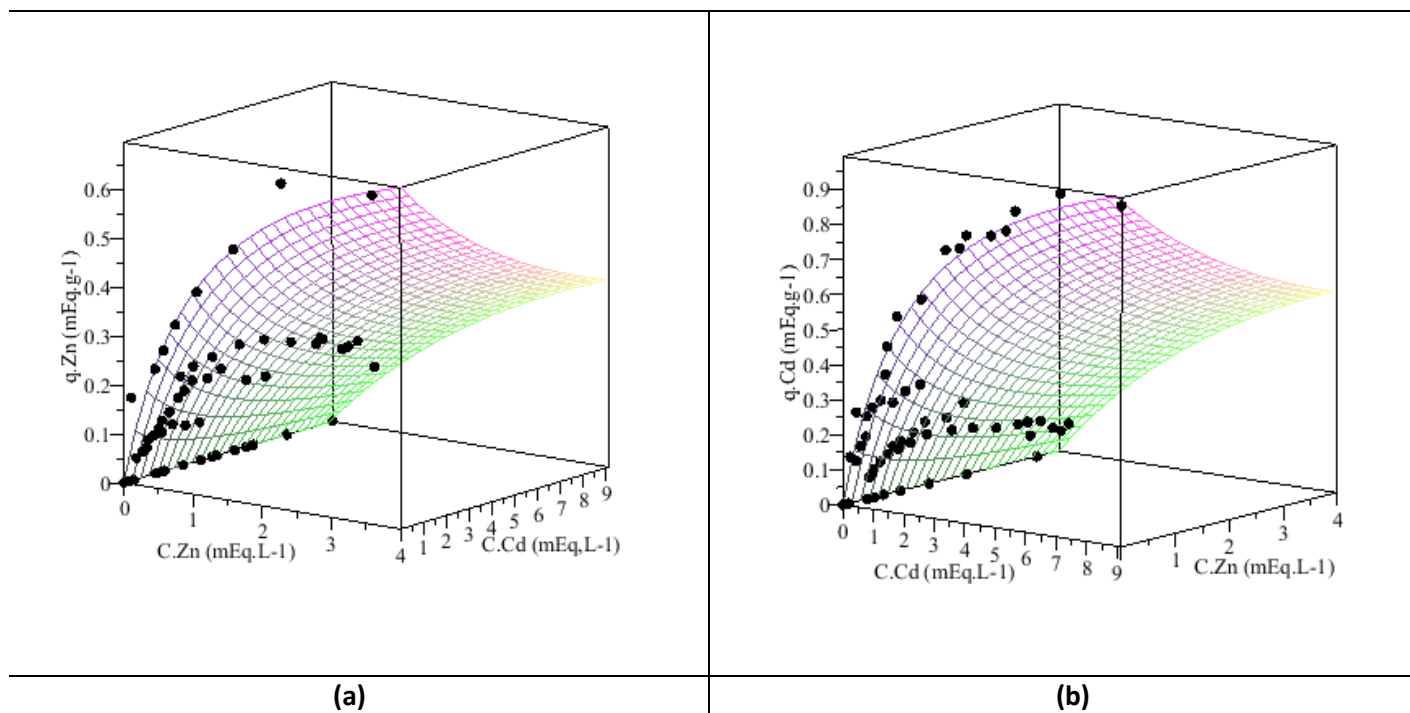


Figura 4 - Superfícies de resposta descritas pela isoterma de Langmuir modificada aplicada para a biossorção dos sistemas bicomponentes Zn^{+2} - Cd^{+2} : a) quantidade de Zn^{+2} removida pela Egeria densa; b) quantidade de Cd^{+2} removida pela Egeria densa

Tabela 3 – Parâmetros de adsorção, r^2 e função objetivo obtidos para o modelo de Langmuir modificado (pH 4,5; 30 °C e 120 min)

Sistema bicomponente	Parâmetros			r^2	Função Objetivo
	q_{max}	b^L	n^L		
Cd^{+2}	1,08	0,41	0,78	0,963	0,779
Zn^{+2}	0,907	0,82	1,06	0,916	

O ajuste do modelo e estimativa dos seus parâmetros q_{max} , b_i^L e n_i^L foram realizados aplicando-se o método de otimização global por enxame de partículas PSO (KENNEDY e EBERHART, 2001), codificado no software Maple®13, conforme descrito em Trigueros *et al.* (2010). O procedimento de otimização foi baseado na minimização da função objetivo descrita pelos mínimos quadrados, cujo indicador de ajuste foi os valores obtidos para a função objetivo e para o coeficiente de correlação.

Assim, no estudo do sistema bicomponente, os dados experimentais foram representados em um gráfico 3D, conforme apresentado pela Figura 4,

mostrando o comportamento da variável dependente, quantidade de metal removida, em função das variáveis independentes descritas pelas concentrações de equilíbrio dos íons Cd^{+2} e Zn^{+2} .

Utilizando o modelo de Langmuir modificado, a Figura 4 apresenta uma ampla perspectiva do comportamento da adsorção dos íons metálicos, em sistema bicomponente Cd^{+2} - Zn^{+2} , onde se verifica uma adequada reprodução dos dados experimentais obtidos em diferentes concentrações. Além disso, é possível observar que para as proporções de 100-0% e 0-100%, a isoterma do íon metálico removido é representada pela curva mais acentuada da superfície de resposta, simulando dessa forma o

comportamento para a biossorção monocomponente. Dessa forma, estima-se e a sua capacidade máxima de remoção.

Analisando os valores dos parâmetros para o sistema bicomponente Cd^{+2} - Zn^{+2} , a razão de correção do parâmetro de afinidade (b_i^L/n_i^L) é estimado em 0,52 para o Cd^{+2} e 0,77 para o Zn^{+2} . Portanto, este fator de correção mostra-se maior para o Zn^{+2} , bem como o valor do parâmetro b^L estimado pela isoterma de Langmuir aplicada aos sistemas monocomponente (ver Tabela 3).

Realizando o corte da superfície de adsorção do metal em 3D para o sistema equimolar, a capacidade máxima estimada pelo modelo de Langmuir modificado

para o Zn^{+2} foi 0,45 mequiv g^{-1} (como mostra a Figura 4), enquanto para o Cd^{+2} foi estimada em 0,56 mequiv g^{-1} , sendo que a soma dessas capacidades máximas de remoção (1,01 mequiv g^{-1}) nos fornece um valor muito próximo à capacidade total de remoção obtida em sistemas monocomponentes (0,907 e 1,08 mequiv g^{-1} para zinco e cádmio, respectivamente). Para esta binária, os parâmetros que indicam a afinidade (b^L/n^L) foram maiores para o Zn^{+2} , enquanto os valores das capacidades máximas q_{max} foram superiores para o Cd^{+2} .

Conforme Módenes *et al.* (2011), a capacidade total de adsorção do íon metálico, envolvendo todos os sítios de adsorção disponíveis na superfície do bioissorvente, é fortemente dependente das propriedades físico-químicas do bioissorvente, e independente da mistura dos metais em diferentes concentrações. No entanto, os diferentes valores dos parâmetros de correção das espécies (n_i^L) e a razão de correção do parâmetro de afinidade (b_i^L/n_i^L) sugerem que a afinidade de cada íon metálico sobre a superfície da macrófita *Egeria densa* tem sido influenciada pela presença do outro íon na mistura, conforme apresentou as superfícies de respostas.

Logo, para o estudo da bioissorção pela macrófita *Egeria densa*, os dados de equilíbrio em sistema bicomponente podem ser satisfatoriamente preditos pela isoterma de Langmuir modificada, o qual assume que os íons metálicos comportam-se dependentes entre si, com mecanismos de competição, interação ou efeitos de deslocamento.

CONCLUSÃO

Conforme os resultados obtidos, verificou-se pelo teste cinético que o tempo de equilíbrio foi atingido em cerca de 20 minutos,

sendo que o modelo de pseudo-segunda ordem mostrou-se adequado para descrever os dados cinéticos da bioissorção pela macrófita *Egeria densa*. O modelo de Langmuir modificado apresentou uma boa predição dos dados experimentais de equilíbrio. O ajuste do modelo de Langmuir modificado, bem como a estimativa dos parâmetros, aplicando-se o método de otimização global PSO foi obtido com sucesso, fornecendo resultados satisfatórios para descrever o processo de bioissorção avaliado neste trabalho. Assim, foi possível notar que a capacidade de remoção de cada íon metálico é uma variável dependente do outro íon presente no sistema bicomponente Cd^{+2} - Zn^{+2} , ao passo que a capacidade total de remoção dos íons metálicos assume um valor constante. Portanto, os resultados obtidos para a remoção dos íons metálicos Cd^{+2} e Zn^{+2} pela *Egeria densa*, mostraram-se satisfatórios, conforme o baixo tempo de equilíbrio, a rápida taxa de remoção dos metais e a eficiente capacidade total de adsorção na superfície da macrófita, sugerindo a aplicação da macrófita *Egeria densa* como um bioissorvente alternativo para o tratamento de sistemas de águas residuárias.

REFERÊNCIAS

BHATTACHARYA, A. K., MANDAL, S.N., DAS, S.K. Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, 123: 43-51, 2006.

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**, 91: 249-257, 2004.

ESPINOZA-QUIÑONES, FERNANDO R. ; MÓDENES, APARECIDO N. ; COSTA, ISMAEL L. ; PALÁCIO, SORAYA M. ;

SZYMANSKI, NAYARA ; TRIGUEROS, DANIELA E. G. ; KROUMOV, ALEXANDER DIMITROV ; SILVA, EDSON A. . Kinetics of Lead Bioaccumulation from a Hydroponic Medium by Aquatic Macrophytes *Pistia stratiotes*. **Water, Air and Soil Pollution**, 203: 29-37, 2009.

ESPINOZA-QUIÑONES, FERNANDO RODOLFO ; 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 Journal**, v. 150, p. 316-322, 2009.

ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; RIZZUTTO, M.A.; ADDED, N.; TABACNIKS, M.H.; MÓDENES, A.N.; PALÁCIO, S.M.; SILVA, E.A.; ROSSI, F.L.; MARTIN, N.; SZYMANSKI, N. PIXE analysis of chromium phytoaccumulation by the aquatic macrophytes *Eichhornia crassipes*. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B**, 267: 1153, 2009.

GONZÁLEZ-MUÑOZ, M. J., RODRÍGUEZ, M. A., LUQUE, S., ALVAREZ, J. R. Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration, **Desalination**, 200: 742-744, 2006.

KENNEDY, J., EBERHART, R. C. **Swarm intelligence**. Morgan Kaufmann Publishers Inc.: San Francisco, 2001.

KUYUCAK, N., VOLESKY, B. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. **Biotechnology Letters**, 10: 137-142, 1988.

LUNA, A. S., COSTA, A.L.H, COSTA, A. C., HENRIQUES, C. A. Competitive biosorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*, **Bioresource Technology**, 101: 5104-5111, 2010

MÓDENES, A. N., PIETROBELLI, J. M. T. A. & ESPINOZA-QUIÑONES, F. R. Cadmium biosorption by non-living

aquatic macrophytes *Egeria densa*. **Water Science and Technology**, 60: 293–300, 2009a.

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 macrófita. *Egeria densa*. **Engenharia Sanitária Ambiental** 14, 465–470, 2009b.

MÓDENES, A. N., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., PALÁCIO, S. M., KROUMOV, A. D., STUTZ, G., TIRAO, G. & CAMERA, A. S. Cr(VI) reduction by activated carbon and non-living macrophytes roots as assessed by K β spectroscopy. **Chemical Engineering Journal**, 16: 266–272, 2010.

MÓDENES, A. N., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., TRIGUEROS, D. E. G., LAVARDA, F. L., COLOMBO, A., MORA, N. D. Kinetic and equilibrium adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions on *Eichhornia crassipes* in single and binary systems. **Chemical Engineering Journal**, 168: 44-51, 2011.

MÓDENES, A. N., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., TRIGUEROS, D. E. G., PIETROBELLI, J. M. T. A., LAVARDA, F. L., RAVAGNANI, M., BERGAMASCO, R. Binary adsorption of a Zn(II)-Cu(II) mixture onto *Egeria densa* and *Eichhornia crassipes*: Kinetic and equilibrium data modeling by PSO. **Separation Science and Technology**, 47: 875-885, 2012.

MUKHOPADHYAY, M., NORONHA, S.B., SURAIISKUMAR, G. K. Kinetic modeling for the biosorption of copper by pretreated *aspergillus niger* biomass. **Bioresource Technology**, 98: 1781-1787, 2007.

PAN, J. H., LIU, R. X., TANG, H. X. Surface reaction of *bacillus cereus* biomass and its biosorption for lead and copper ions. **Journal of Environmental Sciences**, 19: 403-408, 2007.

PANAYOTOVA, T., DIMOVA-TODOROVA, M., DOBREVSKY, I. Purification and reuse of heavy metals containing wastewaters from electroplating plants. **Desalination**, 206:135–140, 2007.

PAPAGEORGIU, S.K., KATSAROS, F.K., KOUVELO, E.P., KANELLOPOULOS, N.K. Prediction of binary adsorption isotherms of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ on calcium alginate beads from single adsorption data. **Journal of Hazardous Materials**, 162: 1347–1354, 2009.

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 Pollut**, 202:385–392, 2009.

REILLY, C. **Metal contamination of food**. London: Elsevier Applied Science. Cap. 6: 131-151, 1991.

SANTOS, G. H. F. **Utilização da espectroscopia PIXE na avaliação do mecanismo de biossorção dos íons Cu⁺², Zn⁺² e Cd⁺² pela macrófita *Egeria densa***. Toledo: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2012. 133 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).

TRIGUEROS, D. E. G., MÓDENES, A. N., KROUMOV, A. D., ESPINOZA-QUIÑONES, FERNANDO R. . Modeling of biodegradation process of BTEX compounds: Kinetic parameters estimation by using Particle Swarm Global Optimizer. **Process Biochemistry**, 1355-1361, 2010.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption**, BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec, 2004, 326 p.

Recebido em: jun/2012
Aprovado em: out/2013