

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE BIOSSORÇÃO DE ZINCO PELA MACRÓFITA *SALVINIA SP.* PARA OBTENÇÃO DE ÁGUA POTÁVEL

Pricila Marin¹; Márcia Regina Fagundes Klen; Márcia Teresinha Veit; Jacqueline Ferandin Honório; Silvia Priscila Dias de Oliveira; Aline Roberta de Pauli; Andréia Colombo; Caroline Ribeiro; Fabiano Bisinella Scheufele; Gustavo Henrique Fidelis dos Santos; Pedro Yahico Ramos Suzaki; Ana Paula de Oliveira

Resumo – Neste trabalho foi realizado o estudo do equilíbrio de bioissorção de zinco pela macrófita *Salvinia sp.* para obtenção de água potável. Os experimentos foram realizados em sistema fechado e batelada colocando-se 50 mL de solução de zinco, com concentração inicial de até 24 mg L⁻¹ e pH 5, em contato com 0,25 g da macrófita *Salvinia sp.* sob agitação e temperatura controladas em 100 rpm e 30°C, respectivamente, por um período de 48 horas. Os dados de equilíbrio foram representados pelas isotermas de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio com um coeficiente de correlação de 0,9922 e capacidade máxima de bioissorção igual a 5,023 mg g⁻¹. A concentração de zinco em solução após o processo de bioissorção apresentou-se menor do que o valor máximo permitido para a potabilidade da água (5 mg L⁻¹). Desta forma, o bioissorvente estudado mostrou-se eficiente para a remoção de zinco de águas destinadas ao consumo humano.

Palavras-Chave – Metais pesados; bioissorção, água potável.

Abstract – In this work the equilibrium biosorption of the Zinc by *Salvinia sp.* macrophyte has been investigated, aiming potable water. The experiments were carried out at batch system by adding 50 mL of zinc solution at pH 5, with initial concentration up to 24 mg L⁻¹, to 0.25 g of the *Salvinia sp.* biomass at shaking velocity and temperature of 100 rpm and 30°C, respectively, for a 48 h period. Equilibrium data were well described by Langmuir and Freundlich isotherms. Langmuir isotherm best represented the experimental data achieving a coefficient of determination of 0.9922 and maximum biosorption capacity equal to 5,023 mg g⁻¹. Zinc solution concentration after biosorption process achieved lower yields than the allowed potable water limit concentration

¹ Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE. Rua da Faculdade, 645. Jardim La Salle. CEP: 85902-000. Telefone: (45) 9918-6495. E-mail: pricila_marin@hotmail.com

(5 mg L⁻¹). Therefore, the assessed biosorbent showed high efficiency at the zinc uptake from water intended for human consumption.

Keywords – Heavy metals, biosorption, potable water.

1 INTRODUÇÃO

A água é o constituinte mais característico do planeta Terra, essencial à vida, o que a torna um recurso natural de valor inestimável. A água desempenha diversas funções essenciais nos organismos vivos, tais como: transportar substâncias indispensáveis à vida; manter as células com o tamanho e forma adequados; regular a temperatura do corpo; intervir em todas as transformações que ocorrem no interior do organismo e ainda faz parte de todos os líquidos orgânicos (sangue, urina, suor, etc.).

Diversos países, ou regiões de um país, apresentam parcelas significativas de suas populações urbanas sem ter acesso ou com um acesso precário à água potável. Os problemas decorrentes de tal situação, como doenças diarreicas, poderiam ser praticamente eliminados caso houvesse um suprimento adequado de água de boa qualidade. Segundo o Fundo das Nações Unidas para a Infância (Unicef) a cada 15 segundos uma criança morre de doenças relacionadas à falta de água potável, saneamento e condições de higiene, todos os anos 3,5 milhões de pessoas morrem no mundo por esse mesmo motivo (Organização das Nações Unidas – ONU/água).

Águas subterrâneas geralmente são de boa qualidade, sem necessidade de tratamento para poderem ser ingeridas, porém já foram encontradas diversas contaminações antrópicas e naturais nessas águas o que as tornam impróprias para o consumo humano. Foram encontradas contaminações por arsênio em Minas Gerais (Borba *et al.*, 2004), contaminação por chumbo e zinco em Maringá – PR (Berezuk e Gasparetto, 2002), por chumbo em Londrina – PR (Lopes *et al.*, 2012), por arsênio no Paquistão (Baig *et al.*, 2009), entre inúmeros outros casos, o que mostra o grau de vulnerabilidade das águas subterrâneas quanto à presença de certas atividades antropogênicas e despejos de seus efluentes sem prévio tratamento. Os efeitos nocivos ocasionados por metais pesados à saúde humana são evidenciados pelas doenças que causam. Estes poluentes, como resultado de seu efeito acumulativo, contribuem para o aumento do risco de câncer e anormalidades reprodutivas. Dependendo da concentração ao que o organismo é exposto, pode-se resultar em morte.

Atualmente, há grande interesse em encontrar meios que possibilitem a descontaminação do meio ambiente. Vários métodos de tratamento vêm sendo estudado para a remoção de metais pesados, dentre eles citam-se: troca iônica (Pal e Banat, 2014), nanofiltração (Gherasim e

Mikulásek, 2014) e biossorção (Luo *et al.*, 2014). A biossorção é um método rápido, reversível e econômico para remoção de metais pesados de águas contaminadas ou efluentes (Tunali *et al.*, 2005). Enquanto tecnologias convencionais não são capazes de remover metais em níveis baixos de concentração ou apresentam custo muito elevado, a biossorção apresenta-se como método tecnicamente eficaz e economicamente atraente.

Um fator que tem incentivado a investigação de novos materiais biossorbentes, a partir de biomassas de algas marinhas, como alternativa para o tratamento de efluentes industriais, é o fato de ser um recurso renovável, economicamente viável e abundante nas costas litorâneas. No Brasil, é comum encontrar algas em toda a costa, sendo mais abundantes e diversificadas na costa nordeste do país (Seolatto *et al.*, 2009).

Estudos recentes indicam que biomassas de macrófitas aquáticas, tais como *Potamogeton lucens*, *Salvinia sp.* e *Eichornia crassipes*, mesmo secas, possuem alta capacidade de acumular íons metálicos. Essas biomassas podem suportar vários ciclos de sorção e dessorção e podem ser usadas em processos similares aos utilizados para carvão ativado e resinas de troca iônica (Rubio e Schneider, 2003).

A biossorção é um fenômeno que ocorre nas interfaces do fluido-sólido e que consiste na retenção de moléculas do fluido na superfície sólida. O elemento que fica retido na parte sólida é denominado de adsorvato, e a superfície sólida que retém o adsorvato é denominada de biossorbente. A transferência de massa da fase líquida para a fase sólida ocorre até que haja o equilíbrio entre as fases.

Desta forma, este trabalho tem por objetivo estudar o equilíbrio de biossorção de zinco pela macrófita *Salvinia sp.* para obtenção de água potável.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental deste trabalho foi realizada no Laboratório de Controle de Poluição (CP) da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, *Campus* Toledo/Pr.

2.1 Preparo da Biomassa

O biossorbente utilizado nesta pesquisa foi a macrófita *Salvinia sp.* (Figura 1), coletada em tanques de piscicultura, localizados no Centro de Pesquisas Avançadas em Aqüicultura (CPAA), na cidade de Toledo/PR.

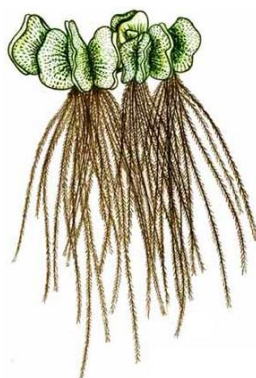


Figura 1. Macrófita aquática *Salvinia sp.*

Para a remoção de detritos orgânicos e inorgânicos presentes na macrófita, esta foi lavada com água corrente e, posteriormente, realizaram-se sucessivas lavagens com água destilada. Em seguida, foi seca em estufa à temperatura de 40°C por um período de 24 h. Depois de seca, a biomassa foi embalada em sacos plásticos e armazenadas a temperatura ambiente para posterior utilização em ensaios de bancada como bioissorvente.

2.2 Preparo das soluções de zinco

O preparo das soluções de zinco foi realizado a partir da dissolução do sal de cloreto de zinco ($ZnCl_2$) em água ultrapura (Milli-Q).

2.3 Experimentos de bioissorção

Para o estudo do equilíbrio da bioissorção do zinco pela macrófita *Salvinia sp.*, em erlenmeyers de 125 mL foram colocados 0,25 g de bioissorvente. Em cada erlenmeyer, transferiu-se 50 mL de solução de zinco com concentração na faixa de 2 a 24 mg L⁻¹ e pH 5. Em seguida, foram colocados em incubadora refrigerada (*shaker*), sob agitação orbital de 100 rpm e temperatura controlada em 30°C, por um período de 48 horas. A determinação do tempo de equilíbrio de 48 horas foi realizada previamente, a partir de um teste cinético.

Ao final do experimento, a fase líquida foi separada do bioissorvente por meio de filtração em membrana milipore 0,45 µm, diluídas e analisadas em relação à concentração do íon metálico em espectrofotômetro de absorção atômica (Varian/SpectrAA – 50B). O teste foi realizado em duplicata e a quantidade de zinco removido foi determinada a partir de um balanço de massa representado pela Equação 01.

$$q_{eq} = \frac{V_{Sol}(C_{A,i} - C_{eq})}{m_{ads}} \quad (01)$$

Sendo q_{eq} a concentração de equilíbrio do zinco na fase sólida (mg g^{-1}), V_{Sol} o volume de solução (L); $C_{A,i}$ a concentração inicial de zinco na solução (mg L^{-1}); C_{eq} a concentração de equilíbrio de zinco na fase líquida (mg L^{-1}) e m_{ads} a massa de bioissorvente em base seca (g).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações de zinco na fase líquida antes e após o processo de bioissorção pela macrófita *Salvinia sp.*, bem como a porcentagem de remoção obtida, são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações de zinco na solução antes e após o processo de bioissorção.

$C_{A,i}$ (mg L^{-1})	C_{eq} (mg L^{-1})	Remoção (%)
2,000	0,050	97,50
4,000	0,195	95,12
6,000	0,348	94,20
8,000	0,548	93,15
10,000	0,798	92,02
12,000	1,041	91,32
14,000	1,342	90,41
16,000	1,542	90,36
18,000	1,950	89,17
20,000	2,500	87,50
22,000	3,500	84,09
24,000	4,700	80,42

De acordo com o Anexo X da Portaria n° 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, o valor máximo permitido para a presença de zinco em águas subterrâneas é de 5 mg L^{-1} (Ministério da Saúde, 2011).

Analisando os resultados apresentados na Tabela 1, observa-se que a macrófita *Salvinia sp.* foi eficiente na remoção do íon metálico, uma vez que, mesmo a solução com a maior concentração inicial de zinco ($C_{A,i} = 24 \text{ mg L}^{-1}$), atingiu, ao final do processo, concentração menor do que o valor

máximo permitido para a potabilidade da água. Além disso, para todas as concentrações iniciais avaliadas, obteve-se uma porcentagem de remoção superior a 80%.

No estudo de adsorção, a análise do equilíbrio é um ponto fundamental, pois fornece dados importantes sobre o processo (Dabrowski, 2001), podendo indicar, por exemplo, como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida. Além disso, fornece uma estimativa da quantidade máxima de soluto adsorvido pelo adsorvente e informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (Mezzari, 2002).

O equilíbrio de adsorção é descrito por gráficos que relacionam a quantidade de soluto adsorvido com a concentração de soluto que permanece em solução a uma determinada temperatura (McCabe *et al.*, 2001). Tais gráficos são denominados isotermas de equilíbrio e refletem a capacidade que um adsorvente possui de adsorver determinado componente sob condições experimentais específicas.

Neste trabalho, os dados de equilíbrio foram representados pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, representadas pelas Equações 2 e 3, respectivamente.

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} b_L C_{eq}}{1 + b_L C_{eq}} \quad (02)$$

Sendo: $q_{m\acute{a}x}$ a capacidade máxima de bioadsorção do bioadsorvente (mg g^{-1}); b_L a constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1}), que representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção.

$$q_{eq} = k_F (C_{eq})^{n_F} \quad (03)$$

Sendo: k_F e n_F constantes de Freundlich, que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente.

O ajuste das isotermas aos dados experimentais de equilíbrio é apresentado na Figura 2.

Os valores dos parâmetros ajustados em cada isoterma, bem como o coeficiente de correlação, r^2 estão expostos na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros ajustados pelas isotermas de Langmuir e Freundlich

Langmuir	Freundlich
$q_{m\acute{a}x} = 5,023 \text{ mg g}^{-1}$	$k_F = 2,128 \text{ L g}^{-1}$
$b_L = 0,808 \text{ L mg}^{-1}$	$n_F = 0,451$
$r^2 = 0,9922$	$r^2 = 0,9663$

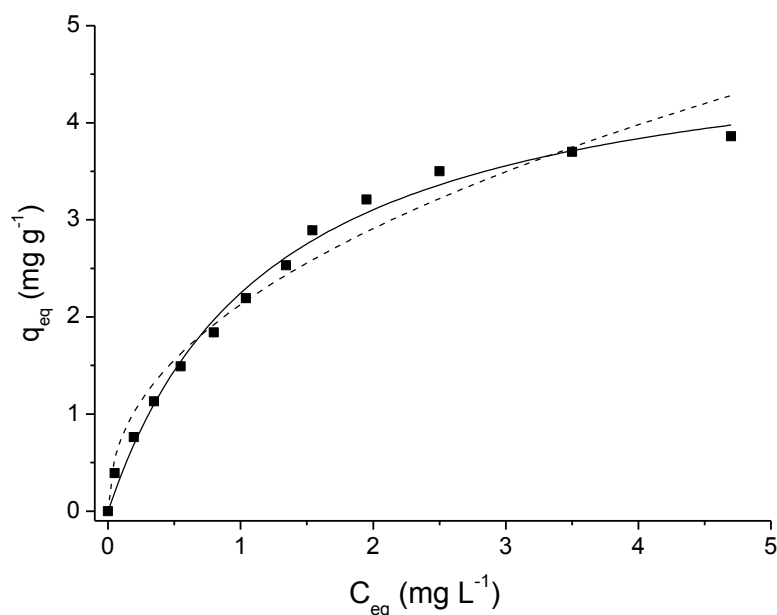


Figura 2. Ajuste das isothermas de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais de equilíbrio.

▪ Dados experimentais de equilíbrio; — Langmuir; ---- Freundlich.

Analisando-se o gráfico apresentado na Figura 2 e os parâmetros mostrados na Tabela 2, observa-se que, tanto o modelo de Langmuir quanto o de Freundlich, ajustaram-se bem aos dados experimentais de equilíbrio, porém, comparando-se o coeficiente de correlação (r^2) obtido para ambos, tem-se que a isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio, apresentando um r^2 superior ao alcançado pela de Freundlich. Resultados semelhantes foram obtidos por Módenes *et al.* (2013) e Pietrobelli *et al.* (2009), quando estudaram o potencial de biossorção do mesmo metal pelas macrófitas *Eicchornia crassipes* e *Egeria Densa*, respectivamente, utilizando a mesma temperatura e mesmo pH analisados no presente trabalho.

A isoterma de Langmuir é a mais simples e usada na maioria dos processos, sendo um modelo teórico que considera que a adsorção ocorre em monocamada. Este modelo, normalmente, traz bons resultados quando a natureza de interação do adsorvato com a fase sólida é química, porém, devido a sua base teórica simples, não se ajusta à maioria dos processos de adsorção física (McCabe *et al.*, 2001).

Este modelo considera um limite de adsorção para a fase sólida ($q_{máx}$) e é baseado na hipótese de que a adsorção ocorre em monocamada, as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios idênticos (Langmuir, 1918). Como se observa na Tabela 1, a capacidade máxima de adsorção de zinco pela macrófita *Salvinia sp.*, nas condições estudadas, foi igual a 5,023 mg g⁻¹.

Outra característica importante da isoterma de Langmuir é o parâmetro de equilíbrio (R_L), definido pela Equação 04. Dependendo do valor de R_L é possível tirar conclusões sobre o processo

de adsorção, uma vez que para $R_L > 1$, o processo é não favorável, para $R_L = 1$ é linear, para $0 < R_L < 1$ é favorável e para $R_L = 0$ é irreversível (Ortiz, 2000).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (04)$$

O parâmetro de equilíbrio apresentou valores $0,05 < R_L < 0,4$, indicando que o sistema avaliado é favorável à biossorção do íon zinco pela macrófita *Salvinia sp.*

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que a macrófita *Salvinia sp.* possui grande potencial de biossorção de zinco, apresentando, em todas as concentrações iniciais avaliadas, porcentagem de remoção superior a 80%. Além disso, ao final do processo, os padrões de potabilidade da água para consumo humano foram atingidos.

No estudo do equilíbrio de biossorção, a isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio com um coeficiente de correlação de 0,9922 e capacidade máxima de biossorção igual a 5,023 mg g⁻¹. Os valores obtidos para parâmetro de equilíbrio R_L ficaram compreendidos entre 0,05 e 0,4, indicando a que o processo é favorável à biossorção.

Diante do exposto, conclui-se que a macrófita *Salvinia sp.* foi eficiente na remoção de zinco, podendo ser utilizada na biossorção deste íon metálico para obtenção de água potável.

5 AGRADECIMENTOS

À Capes e ao CNPQ, pelo apoio financeiro. Ao Centro de Pesquisas Avançadas em Aqüicultura (CPAA), pelo fornecimento do biossorvente. Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM, por permitir a utilização do espectrofotômetro de absorção atômica.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAIG, J. A., Kazi, T. G., Arain, M. B., Afridi, H. I., Kandhro, G. A., Sarfraz, R. A.; JamaL, M. K. e Shah, A. Q., 2009. Evaluation of arsenic and other physico-chemical parameters of surface and groundwater of Jamshoro, Pakistan. *Journal of Hazardous Materials*, vol.166, p. 662–669.

- BEREZUK, A. G. e Gaspareto, N. V. L., 2002. Ocorrência de chumbo e zinco na água subterrânea de Maringá-PR. XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas.
- BORBA, R. P., Figueiredo, B. R. e Cavalcanti, J. A., 2004. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). Revista Escola de Minas, vol. 57, n. 1.
- DABROWSKI, A., 2001. Adsorption: from theory to practice. Advances in colloid and interface science, vol. 93, p. 135-224.
- GHERASIM, C. V. e Mikulásek, P., 2014. Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration. Desalination, vol. 343, p. 67-74.
- LANGMUIR, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, vol. 40, p. 1361-1402.
- LOPES, D. D., Silva, S. M. C. P., Fernandes, F. Teixeira, R. S., Celligoi, A. e Dall'Antônia, L. H., 2012. Geophysical technique and groundwater monitoring to detect leachate contamination in the surrounding area of a landfill - Londrina (PR – Brazil). Journal of Environmental Management, vol.113, p. 481-487.
- LUO, S., Li, X., Chen, L., Chen, J., Wan, Y. e Liu, C., 2014. Layer-by-layer strategy for adsorption capacity fattening of endophytic bacterial biomass for highly effective removal of heavy metals. Chemical Engineering Journal, vol. 239, p. 312-321.
- McCABE, W.L.; Smith, J. C. e Harriot, P., 2001. Unit Operations of Chemical Engineering. 6ª Edição, Editora McGraw-Hill International, Nova Iorque, 2001.
- MEZZARI, I. A., 2002. Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. Dissertação de mestrado em engenharia química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Biblioteca Virtual em Saúde. Acesso em 15 de maio de 2013. Disponível em <http://bvsm.sau.gov.br/bvs/saudefegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>
- MÓDENES A. N.; Espinoza-Quiñones F. R.; Lavarda F. L.; Colombo A.; Borba C. E.; Leichtweis W. A. e Mora N. D., 2013. Remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de biossorção utilizando a macrófita *Eichhornia crassipes*. Escola de Minas, vol. 66 n. 3.
- ORTIZ, N., 2000. Estudo da Utilização de Magnetita como Material Adsorvedor dos Metais Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺ em Solução. Tese de doutorado do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.
- PAL, P. e Banat, F., 2014. Comparison of heavy metal ions removal from industrial lean amine solvent using ion exchange resins and sand coated with chitosan. Journal of Natural Gas Science and Engineering, vol. 18, p. 227-236.

PIETROBELLI, J. M. T. de A.; Módenes A. N; Fagundes-Klen M. R. e Espinoza-Quiñones F. R., 2009. Cadmium, copper and zinc biosorption study by non-living *Egeria densa* biomass. *Water Air Soil Pollut*, vol. 202, p. 385–392.

RUBIO, J. e Scheneider, I. A. H., 2003. Plantas aquáticas: adsorventes naturais para a melhoria da qualidade das águas. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul - XIX Prêmio Jovem Cientista.

SEOLATTO, A. A., Tavares, C. R., Cossich, E. S., Silva, E. A. da e Guedes, T. A., 2009. Planejamento experimental estatístico para a otimização das condições em batelada de dessorção de níquel da alga marinha *Sargassum filipendula*. *Acta Scientiarum Technology*, vol. 31, n. 2, p.207-214.

TUNALI, S., Kiran, I. e Akar, T., 2005. Chromium(VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass. *Minerals Engineering*, vol. 18, p. 681–689.