UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
CENTRO DE ENGENHARIA, MODELAGEM E CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

BRUNA CAROLINA BARTMEYER

# REMOÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO UTILIZANDO MACRÓFITAS AQUÁTICAS (*Eichhornia* sp. e *Typha* sp.) POR BIOSSORÇÃO E FITORREMEDIAÇÃO

Santo André - SP
2018

BRUNA CAROLINA BARTMEYER

# REMOÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO UTILIZANDO MACRÓFITAS AQUÁTICAS (*Eichhornia* sp. e *Typha* sp.) POR BIOSSORÇÃO E FITORREMEDIAÇÃO

.

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação da Universidade Federal do ABC, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientadora**:** Prof.ª Drª. Luísa Helena dos Santos Oliveira
Coorientadora: Prof.ª Drª. Lúcia Helena Gomes Coelho

Santo André - SP
2018

**Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC**
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bartmeyer, Bruna Carolina
Remoção de Cádmio e Chumbo utilizando macrófitas aquáticas (*Eichhornia* sp. e *Typha* sp.) por biossorção e fitorremediação / Bruna Carolina Bartmeyer. — 2018.

63 fls. : il.

Orientadora: Luísa Helena dos Santos Oliveira
Coorientadora: Lúcia Helena Gomes Coelho

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Santo André, 2018.

1. Biossorventes. 2. Metais tóxicos. 3. Tratamentos alternativos de água. I. Oliveira, Luísa Helena dos Santos. II. Coelho, Lúcia Helena Gomes. III. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, 2018. IV. Título.

**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**Santo André,** 16 **de** Agosto **de 2018.**

**Assinatura do autor:** Laura C. Bartmeyer

**Assinatura do orientador:** Oliveira

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**
**Fundação Universidade Federal do ABC**
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental**
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017
pgcta@ufabc.edu.br

## ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

No décimo terceiro dia do mês de junho de dois mil e dezoito, às nove horas, na sala 301, 3º andar do Bloco B, da Universidade Federal do ABC, no campus Santo André, realizou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado intitulada **"Comparação entre os processos de Biossorção e Fitorremediação dos Metais Cádmio e Chumbo em soluções aquosas utilizando as macrófitas aquáticas Aguapé (Eichhornia sp.) e Taboa (Typha sp.)"** de autoria da candidata **Bruna Carolina Bartmeyer**, RA nº 131610046, discente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da UFABC. Concluídos os trabalhos de apresentação e arguição, a candidata foi considerada Aprovada pela Banca Examinadora.

E, para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Banca.

**Prof.(a) Dr.(a) Vera Lúcia Ramos Bononi**
Instituto de Botânica – Titular

**Prof.(a) Dr.(a) Tatiane Araújo de Jesus**
Universidade Federal do ABC – Titular

**Prof.(a) Dr.(a) Vera Maria Valle Vitali**
Instituto de Botânica – Suplente

**Prof.(a) Dr.(a) Roseli Frederigi Benassi**
Universidade Federal do ABC – Suplente

**Prof.(a) Dr.(a) Luísa Helena dos Santos Oliveira**
Universidade Federal do ABC – Presidente

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**
**Fundação Universidade Federal do ABC**
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental**
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017
pgcta@ufabc.edu.br

**Ressalvas e sugestões da Banca examinadora:**

Fazer as correções sugeridas pela banca.
Refazer ensaios referentes à biossorção para versão final.

**Conforme Resolução da CPG nº 05, de 26 de abril de 2016, os membros que participaram de modo remoto foram:**

**Por sugestão da Banca Examinadora, o novo título passa a ser:**

Remoção de Cádmio e Chumbo utilizando macrófitas aquáticas (Eichornia sp e Typha sp.) por biossorção e fitoremediação.

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**
**Fundação Universidade Federal do ABC**
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental**
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017
pgcta@ufabc.edu.br

## FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Bruna Carolina Bartmeyer, realizada em 13 de junho de 2018:

Prof.(a) Dr.(a) **Luísa Helena dos Santos Oliveira** (Universidade Federal do ABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Vera Lúcia Ramos Bononi** (Instituto de Botânica) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Tatiane Araújo de Jesus** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Vera Maria Valle Vitali** (Instituto de Botânica) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Roseli Frederigi Benassi** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

# AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento deste trabalho científico pareceu ser muitas vezes solitário, porém, não poderia ser executado de maneira alguma sem a colaboração de diversas pessoas que contribuíram para a conclusão dessa empreitada.

Em ordem cronológica, agradeço meu marido pela oportunidade dada de me dedicar exclusivamente ao mestrado, por ser conselheiro, apoiador e amigo, pelos momentos de desabafo e de grande paciência.

À minha amiga Mirela Garcia que desde o início me ajudou baixando artigos, quando eu não tinha acesso, também pelos conselhos e leituras das minhas várias versões de dissertação.

À minha orientadora Prof. Dra. Luísa Helena dos Santos Oliveira, que me aceitou como aluna, ouviu minhas reclamações e frustrações e depositou sua confiança em meu trabalho.

À minha coorientadora Prof. Dra. Lúcia Helena Gomes Coelho que me guiou pelos caminhos do conhecimento, fornecendo seu apoio incondicional em todos os momentos necessários.

Agradeço ao meu parceiro de orientadoras, Paulo Henrique Reis Pires pela troca de ideias, ouvido e ombro amigo, colega de trabalho nas disciplinas e pela excelente pessoa que é.

Aos pesquisadores, que com toda a atenção, dedicação e apoio, abriram as portas do Instituto de Botânica de São Paulo, para que eu pudesse coletar o material para o desenvolvimento do meu trabalho, em especial os pesquisadores Nelson Augusto dos Santos Junior, Domingos Sávio Rodrigues e Eduardo Pereira Cabral Gomes, além dos técnicos, secretárias e equipe de ajudantes e jardinagem que guiou o barco e me ajudaram a coletar o material pelo Lago.

Agradeço aos técnicos dos laboratórios didáticos da UFABC, em especial Arnaldo, Rogério, Fernanda e Matheus.

Aos amigos do curso, além daqueles que entraram na minha turma, em especial ao Leonardo Zanata que sempre está contribuindo com todos, esclarecendo dúvidas e ajudando sempre que possível e à Milena Matsubara, que me ajudou do início ao fim do mestrado.

À professora Hana Paula Masuda pelo apoio e orientação no uso da Casa de Vegetação da UFABC- São Bernardo do Campo.

Agradeço à Central Experimental Multiusuários da UFABC e aos técnicos Vanessa e João pelo fornecimento dos equipamentos e orientações para o uso, respectivamente.

Por fim, agradeço a UFABC pelo fornecimento da bolsa de pesquisa o que me ajudou a concluir este trabalho, além da contribuição em minha formação pessoal e profissional.

# RESUMO

Os metais potencialmente tóxicos promovem a poluição dos compartimentos ar, solo e água e 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 estas duas tecnologias em ação, em escala laboratorial, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da remoção dos metais tóxicos Cd e Pb, na concentração inicial de 4 g $L^{-1}$, de soluções aquosas por duas espécies de macrófitas aquáticas, o Aguapé (*Eichhornia* sp.) e a Taboa (*Typha* sp.). Para o ensaio de biossorção as plantas foram lavadas em água corrente, secas naturalmente por 10 dias, seguidas de secagem em estufa, em seguida foram trituradas e peneiradas para padronização do tamanho da biomassa utilizada nos ensaios. A biomassa seca de cada planta foi mantida em contato com as soluções contaminadas com Cd e Pb em intervalos de tempo distintos, até 24 horas. Na fitorremediação as plantas foram lavadas com água corrente, permaneceram em contato com solução de hipoclorito de sódio e enxaguadas com água deionizada. Foram encaminhadas para a casa de vegetação da Universidade Federal do ABC em São Bernardo do Campo, onde permaneceram em contato com a solução nutritiva durante 21 dias para aclimatação. Após a aclimatação as plantas filhas foram coletadas e acondicionadas em frascos de polietileno com as soluções nutritivas contaminadas. Alíquotas foram retiradas em diferentes intervalos. Ao término da fitorremediação as plantas foram digeridas por via úmida do tipo Nitro-Perclórica para avaliação da concentração de metais acumulados em seus tecidos. Para ambos os tratamentos, os ensaios foram realizados em triplicatas e as amostras foram coletadas, filtradas e analisadas por ICP OES. Análises estatísticas foram realizadas utilizando o ANOVA e o Teste-*t*, com nível de significância de 5%. A remoção média por biossorção pelo Aguapé foi de 80,9% (Cd) e 51,4% (Pb), enquanto a Taboa removeu em média 58,4% (Cd) e 21,1% (Pb). Baseado nesses resultados, constatou-se, estatisticamente, que a biomassa seca do Aguapé tem maior capacidade de remoção de Cd e Pb quando comparada a da Taboa. Na fitorremediação os valores máximos de remoção porcentual, após 21 dias de ensaio, foram de 88,5% (Cd) e 42,6% (Pb) para o Aguapé e de 82,0% (Cd) e 42,3% (Pb) para a Taboa. Análises estatísticas indicam que não há diferenças significativas na remoção dos metais entre as macrófitas na tecnologia de fitorremediação. A análise dos metais retidos nos tecidos vegetais (*q)* do Aguapé apresentou os valores máximos de 18,8 mg $g^{-1}$ (Cd) e de 8,6 mg $g^{-1}$ (Pb) e a Taboa de 15,0 mg $g^{-1}$ (Cd) e de 4,6 mg $g^{-1}$ (Pb) na biossorção. Na fitorremediação a concentração na biomassa do Aguapé foi de 3,2 mg $g^{-1}$ (Cd) e 4,28 mg $g^{-1}$ (Pb) e de 5,0 mg $g^{-1}$ (Cd) e 2,3 mg $g^{-1}$ (Pb) na Taboa. Aparentemente, as biomassas secas apresentam um melhor desempenho na remoção de Cd e Pb.

**Palavras-chave**: Biossorventes, Metais tóxicos, Tratamentos alternativos de água.

## ABSTRACT

Potentially toxic metals cause pollution of air, soil and water compartments and poses cumulative damages to the 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, in a laboratory scale, the present work had as objective to evaluate the efficiency of the removal of the toxic metals Cd and Pb, at 4 mg $L^{-1}$ initial concentration, of aqueous solutions by two species of aquatic macrophytes, Water hyacinth (*Eichhornia* sp.) and Cattail (*Typha* sp.). For biosorption assay the plants were washed in tap water, dried naturally for 10 days, followed by oven drying, then crushed and sieved to standardize the size of the biomass used in the tests. The dry biomass of each plant was kept in contact with the solutions contaminated with Cd and Pb at different time intervals, up to 24 hours. In phytoremediation the plants were washed with tap water, remained in contact with sodium hypochlorite solution and rinsed with deionized water. They were sent to the greenhouse of the Federal University of ABC in São Bernardo do Campo, where they remained in contact with the nutrient solution for 21 days for acclimatization. After acclimatization, the daughter plants were collected and conditioned in polyethylene bottles with contaminated nutrient solutions. Aliquots were withdrawn at different intervals. At the end of the phytoremediation the plants were wet-digested by Nitro-Perchloric type to evaluate the concentration of accumulated metals in their tissues. For both treatments, the tests were performed in triplicates ante the samples were collected, filtered and analyzed by ICP OES. Statistical analyzes were performed using ANOVA and the t-Test, with a significance level of 5%. For biosorption, the mean removal by Water hyacinth was 80.9% (Cd) and 51,4% (Pb), while Cattail removed on average 58,4% (Cd) and 21.1% (Pb). Based on these results, it was statistically verified that the dry biomass of Water hyacinth has greater capacity of Cd and Pb removal when compared to Cattail. In phytoremediation the maximum percentage removal values, after 21 days of testing, were 88.5% (Cd) and 42.6% (Pb) for Water hyacinth and 82.0% (Cd) and 42.3% (Pb) for Cattail. Statistical analyses indicate that there are no significant differences in metals removal among macrophytes in phytoremediation technology. The analysis of the metals retained in plants tissues ($q$) of Water hyacinth showed the maximum values of 18.8 mg $g^{-1}$ (Cd) and 8.6 mg $g^{-1}$ (Pb) and Cattail 15.0 mg $g^{-1}$ (Cd) and 4.6 mg $g^{-1}$ (Pb) in the biosorption. In the phytoremediation, the concentration in the biomass of Water hyacinth was 3.2 mg $g^{-1}$ (Cd) and 4.28 mg $g^{-1}$ (Pb) and 5.0 mg $g^{-1}$ (Cd) and 2.3 mg $g^{-1}$ (Pb) in Cattail. Apparently, dry biomass exhibits better performance in Cd and Pb removal.

**Keywords**: Alternative water treatments, Biosorbents, Toxic metals.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1** – Publicações com o termo "*biosorption*" nas bases de dados *Web of Science* e *Scopus*. 14
**Figura 2 -** Principais mecanismos das plantas utilizadas no processo de fitorremediação. 15
**Figura 3 -** Imagem de *Eichhornia* sp. 19
**Figura 4 –** Ilustração de *Typha* sp. 21
**Figura 5** – Publicações com o termo "*phytoremediation*" nas bases de dados *Web of Science* e *Scopus*. 23
**Figura 6** – Biomassas de Aguapé (abaixo) e Taboa (acima), peneiradas e retidas nas diferentes peneiras. 25
**Figura 7** – Esquema do ensaio de biossorção de metais. 26
**Figura 8** – Aguapé e Taboa em processo de aclimatação na casa de vegetação. 28
**Figura 9** – Esquema do ensaio de fitorremediação com as plantas filhas das macrófitas Aguapé e Taboa. 29
**Figura 10 -** Curva de calibração para o Cd. 32
**Figura 11 -** Curva de calibração para o Pb. 32
**Figura 12** – Remoção média de Cd em porcentagem pelas biomassas secas de Aguapé e Taboa e os respectivos desvios padrão (n=3). 33
**Figura 13** – Remoção média de Pb em porcentagem pelas biomassas secas de Aguapé e Taboa e os respectivos desvios padrão (n=3). 36
**Figura 14 -** Remoção média de Cd em porcentagem por fitorremediação utilizando o Aguapé e Taboa e os respectivos desvios padrão (n=3). 40
**Figura 15 -** Remoção média de Pb em porcentagem por fitorremediação utilizando o Aguapé e Taboa e os respectivos desvios padrão (n=3). 42
**Figura 16** – Concentração de Cd (mg de metal por grama de biomassa) nas biomassas secas de Aguapé e Taboa em diferentes tempos de contato (n=3). 45
**Figura 17 -** Concentração de Pb (mg de metal por grama de biomassa) nas biomassas secas de Aguapé e Taboa em diferentes tempos de contato (n=3). 45

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1** – Enquadramento dos corpos hídricos de água doce de acordo com os valores máximos permitidos de Cd e Pb, vide Resolução CONAMA nº 357/2005. 6

**Tabela 2** – Valores máximos permitidos para o lançamento de Cd e Pb total, de acordo com a Resolução CONAMA nº 430/2011. 7

**Tabela 3** – Comparação das retenções máximas de Cd e Pb por g de biomassa de Aguapé e Taboa. 46

**Tabela 4** – Tabela comparativa entre estratégias de remoção de Cd e Pb. 48

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

| | |
|---|---|
| (-C=O) | Carbonila |
| (-C-H) | Alcano |
| (-CHO) | Aldeído |
| (-COOH) | Carboxila |
| ($-NH_2$) | Amino |
| (OH-) | Hidróxidos |
| (-OH) | Hidroxila |
| ($-PO_4^{3-}$) | Fosfato |
| (S2-) | Sulfeto |
| ($-SO_4^{2-}$) | Sulfato |
| [$Cd(NO_3)_2$] | Nitrato de Cádmio |
| [$Pb(NO_3)_2$] | Nitrato de Chumbo |
| Ag | Prata |
| Al | Alumínio |
| As | Arsênio |
| Ca | Cálcio |
| Cd | Cádmio |
| CETESB | Companhia Ambiental do Estado de São Paulo |
| CONAMA | Conselho Nacional de Meio Ambiente |
| Cr | Cromo |
| Cu | Cobre |
| Fe | Ferro |
| FTIR | Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier |
| $HClO_4$ | Ácido Perclórico |
| Hg | Mercúrio |
| $HNO_3$ | Ácido Nítrico |
| IAP | Índice de Qualidade da Água Bruta para fins de Abastecimento Público |
| ICP OES | Espectrômetro Óptico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado |
| IQA | Índice de Qualidade de Águas |
| ISTO | Índice de Substâncias Tóxicas e Organolépticas |
| K | Potássio |
| LD | Limite de detecção |
| LQ | Limite de quantificação |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| Mg | Magnésio |
| MMA | Ministério do Meio Ambiente |
| Mn | Manganês |
| Na | Sódio |
| NaCl | Cloreto de Sódio |
| NaOH | Hidróxido de Sódio |

| | |
|---|---|
| Ni | Níquel |
| Pb | Chumbo |
| PFTHM | Potencial formador de Trihalometanos |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| $R^2$ | Coeficiente de correlação |
| RETP | Registro de Emissão e Transferência de Poluentes |
| SO | Substâncias organolépticas |
| ST | Substâncias tóxicas |
| UGRHI | Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos |
| v/v | Volume por volume |
| Zn | Zinco |

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO ..... 1
1.1. Justificativa ..... 3
2. OBJETIVOS ..... 3
2.1. Objetivos específicos ..... 4
3. REVISÃO DA LITERATURA ..... 4
3.1. Poluição Hídrica ..... 4
3.2. Metais potencialmente tóxicos ..... 5
3.2.1. Cádmio (Cd) e Chumbo (Pb) no ambiente ..... 7
**3.2.1.1. Cádmio (Cd)** ..... 8
**3.2.1.2. Chumbo (Pb)** ..... 8
3.3. Remoção de metais potencialmente tóxicos da água ..... 9
3.3.1. Adsorção ..... 11
**3.3.1.1. Biossorção e biossorventes** ..... 11
3.3.2. Fitorremediação ..... 14
3.4. Macrófitas aquáticas ..... 18
3.4.1. Aguapé (*Eichhornia* sp.) ..... 19
3.4.2. Taboa (*Typha* sp.) ..... 21
4. METODOLOGIA ..... 23
4.1. Preparo dos reagentes ..... 24
4.2. Biossorção ..... 24
4.2.1. Coleta das plantas e preparo da biomassa seca ..... 24
4.2.2. Experimento de biossorção dos metais ..... 26
4.3. Fitorremediação ..... 27
4.3.1. Coleta e aclimatação das plantas ..... 27
4.3.2. Ensaio de fitorremediação dos metais ..... 28
4.4. Condições do Espectrômetro Óptico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) ..... 30
4.5. Análise dos resultados ..... 30
4.5.1. Cálculo da eficiência da remoção ..... 30
4.5.2. Cálculo da capacidade de adsorção dos tecidos vegetais ..... 31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... 31

5.1. Equações dos gráficos e Coeficiente de correlação ($R^2$) – ICP OES ..... 31

5.2. Concentrações iniciais de Cd e Pb nas amostras de plantas utilizadas para os ensaios de biossorção e de fitorremediação ..... 32

5.3. Biossorção ..... 33

5.4. Fitorremediação ..... 39

5.5. Comparação da remoção de Cd e Pb pelas duas tecnologias (biossorção *versus* fitorremediação) ..... 44

6. CONCLUSÃO ..... 50

7. OPORTUNIDADES DE TRABALHOS FUTUROS ..... 51

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 53

# 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 a industrialização são consideradas as principais fontes de degradação deste 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 por exemplo, 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).

Os metais podem ser classificados como essenciais ou exclusivamente tóxicos para os seres vivos. Os primeiros são fundamentais, em pequenas quantidades, para a realização de processos biológicos, porém, em excesso acabam se tornando prejudiciais, como o Ferro (Fe), Zinco (Zn), Cobre (Cu) e o Manganês (Mn). Metais como o Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), o metaloide Arsênio (As) e outros são considerados exclusivamente tóxicos, sendo estes associados à bioacumulação, à magnificação trófica e à persistência no ambiente, o que pode causar sérios problemas à saúde dos animais, como cânceres e disfunções nos órgãos e danos às plantas, por provocarem alterações fisiológicas podendo, tanto para animais como para as plantas, levar à morte (SRIVASTAVA; MAJUMDER, 2008; ALI; KHAN; SAJAD, 2013).

Apesar de existirem tecnologias capazes de remover os metais tóxicos da água, como a precipitação química, filtração com membranas entre outras, o uso delas envolve grandes gastos com produtos químicos, 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 presença de outras substâncias

que podem atuar como retentores deles no meio por processos de absorção e adsorção (PARK; YUN; PARK, 2010).

A adsorção tem vantagens, frente às tecnologias citadas anteriormente, como custo operacional reduzido, menor consumo de reagentes e o material adsorvente pode ser reutilizado caso seja possível realizar o processo de dessorção ou de 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).

Estes materiais, como por exemplo, a biomassa de plantas, tem a vantagem de serem naturalmente disponíveis, muitos são rejeitos de processos industriais que seriam descartados e têm custo relativamente menor (ABDEL-GHANI; HEGAZY; EL-CHAGHABY, 2009).

No processo de biossorção são utilizados, tipicamente, biossorventes 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, este 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* sp.) e a Taboa (*Typha* 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).

Para a remoção de metais, as plantas utilizam mecanismos físico-químicos, como adsorção, quelação, troca iônica e precipitação química e mecanismos biológicos como translocação para as partes aéreas, acúmulo no apoplasto ou no citoplasma celular e precipitação induzida pelos exsudatos das raízes ou pela atuação de microrganismos associados (MUFARREGE et al., 2014).

Além 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 acima e, visando comparar empiricamente a eficiência entre os processos de biossorção e fitorremediação, este trabalho foi desenvolvido por meio da realização de ensaios utilizando as macrófitas aquáticas Aguapé e Taboa na remoção dos metais Cd e Pb de soluções aquosas contaminadas, em escala laboratorial.

### 1.1. Justificativa

Sabe-se que alguns metais são tóxicos aos seres vivos e que existem tecnologias para o tratamento de efluentes contaminados ou até mesmo de ambientes naturais. As macrófitas aquáticas Aguapé e Taboa foram utilizadas em diversos estudos como recursos para a remoção de poluentes das águas, tanto no formato de biomassa seca, como material biossorvente, quanto em sua forma natural viva, através de processos de fitorremediação. Posto isto, o presente trabalho visou comparar a eficiência na remoção de Cd e Pb de soluções aquosas utilizando o Aguapé e a Taboa por tecnologias de biossorção e fitorremediação, ademais, contribuiu no avanço dos conhecimentos sobre mecanismos de biossorção e fitorremediação de metais presentes em efluentes.

Considerando-se a capacidade biossorvente e fitorremediadora das macrófitas aquáticas Aguapé e Taboa, espera-se encontrar quantidade significativa de metais em seus tecidos vivos e/ou biomassa seca, reduzindo a concentração de metais tóxicos nas soluções testadas.

## 2. OBJETIVOS

O trabalho teve como objetivo comparar a eficiência da remoção dos metais tóxicos Cd e Pb, separadamente, de soluções aquosas pelo processo de biossorção e

fitorremediação utilizando as macrófitas aquáticas Aguapé (*Eichhornia* sp.) e Taboa (*Typha* sp.).

### 2.1. Objetivos específicos

- Verificar a eficiência do processo de biossorção com as biomassas secas de Aguapé e Taboa na remoção de Cd e Pb de soluções aquosas em razão da remoção dos metais em diferentes tempos de contato;
- Verificar a eficiência do processo de fitorremediação utilizando as macrófitas Aguapé e Taboa na remoção de Cd e Pb de soluções nutritivas em diferentes intervalos;
- Comparar os dados obtidos na remoção de Cd e Pb de soluções, pelos dois processos, de acordo com as condições laboratoriais realizadas em função da quantidade de metais acumulados nas biomassas após a digestão química;
- Verificar qual das macrófitas estudadas apresenta melhor taxa de remoção média de Cd e Pb de soluções aquosas, após a realização do ensaio de biossorção e de fitorremediação.

## 3. REVISÃO DA LITERATURA

### 3.1. Poluição Hídrica

A água, um recurso vital para os seres vivos, tem diversas funções, entre elas, a de atuar como reguladora climática, transportadora de energia e agente de resfriamento e aquecimento, entretanto, apesar de sua importância, tem sido poluída comprometendo os ecossistemas e a saúde humana (BOGARDI et al., 2012).

De forma geral, a poluição das águas pode ocorrer baseada em duas categorias: direta e indireta. De maneira direta, ela ocorre por meio do descarte de efluentes – de qualidade variável - de fábricas, refinarias e unidades de tratamento de resíduos, diretamente em fontes de abastecimento de água. A maneira indireta está relacionada à poluição causada pela água da chuva que provoca o escoamento de áreas contaminadas devido às práticas agrícolas (agrotóxicos) e pelo descarte inadequado de resíduos industriais para, por exemplo, águas subterrâneas (BHATIA; GOYAL, 2014).

Entre as substâncias poluentes estão os metais exclusivamente tóxicos. Eles têm a capacidade de se acumular na cadeia trófica e causar danos aos ecossistemas e à

saúde. Estes elementos atraíram a atenção global nos últimos anos por serem ambientalmente prejudiciais, abundantes e persistentes e estão provocando a contaminação de ambientes aquáticos, devido à capacidade que os organismos têm de bioacumular, biomagnificar ou biotransferir certos elementos para concentrações maiores que as iniciais (ISLAM et al., 2015; LI et al., 2016).

A mobilização e dispersão destes metais de seus reservatórios naturais representa uma classe importante de poluentes introduzidos nos compartimentos ar, solo e água devido às atividades antropogênicas. A introdução destes poluentes ocorre por meio de atividades industriais como a mineração, fundição e siderurgia, transportes, uso de fertilizantes e agroquímicos e atividades domésticas (LADO; HENGL; REUTER, 2008; GBOGBO; OTOO, 2015).

Os metais tóxicos lançados no meio ambiente podem ter origem natural ou antropogênica e as principais fontes de contaminação da água doce são em razão da agricultura, devido ao uso extensivo de fertilizantes, deposição de resíduos sólidos e lixiviação de aterros (BOROWIAK et al., 2016). Liberados nos rios, o comportamento de cada metal está relacionado às características do corpo hídrico, como a composição dos seus sedimentos depositados, o material existente em suspensão e a qualidade da água. Assim, os metais podem permanecer dissolvidos na água, na forma de íons ou, em conjunto com a matéria orgânica e/ou outros compostos, podem se precipitar, adsorver ou formar complexos que são mantidos em suspensão na forma de material particulado ou conservar-se sedimentados nos corpos hídricos (MOHIUDDIN et al., 2012; NAZEER; HASHMI; MALIK, 2014).

### 3.2. Metais potencialmente tóxicos

O termo “metais pesados” é frequentemente relacionado a um grupo de metais e metaloides associados a contaminações e que apresentam potencial tóxico ou ecotóxico, porém, é um termo considerado impreciso e não está relacionado a qualquer definição (DUFFUS, 2002). Seguindo a recomendação apresentada no artigo de Pourret e Bollinger (2018) o termo “metais pesados” não deve ser utilizado, em trabalhos científicos, devendo ser substituído por metais/elementos potencialmente tóxicos ou metais/elementos traço, de acordo com o contexto.

Os metais potencialmente tóxicos são dificilmente remediáveis do solo, água e ar. São fracamente solúveis em água, não são biodegradáveis e tendem a se acumular

nos seres vivos (MALAR et al., 2014; MAHMOUD; GHONEIM, 2016). Entre o grupo dos metais, alguns, em pequenas quantidades são essenciais para os organismos, como o Cobre (Cu), Manganês (Mn) e o Zinco (Zn), porém, tóxicos em concentrações além das necessárias para o metabolismo. Entre os metais tóxicos não essenciais, o Cádmio (Cd), o Mercúrio (Hg) e o Chumbo (Pb) são reconhecidamente prejudiciais aos organismos e ecossistemas (RZYMSKI et al., 2015).

A poluição de um corpo hídrico por metais tóxicos pode ser avaliada pela análise da água (por estarem em suspensão), dos sedimentos (pela deposição) e da biota (por serem persistentes e bioacumulados) (GAVRILESCU, 2009; STRUNGARU et al., 2015).

No Brasil existem leis que tratam da classificação dos corpos d`água e dá diretrizes para seu enquadramento, bem como estabelece os padrões de lançamento de efluentes, sendo a classificação dos corpos hídricos realizada de acordo com os usos pretendidos da água. A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005), alterada pela Resolução nº 410/2009 (BRASIL, 2009) e pela Resolução nº 430/2011 (BRASIL, 2011) trata da classificação dos corpos de água e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Entre os diversos parâmetros orgânicos e inorgânicos, estão alguns elementos tóxicos, como o Cd e Pb. Para o enquadramento do corpo hídrico de água doce, os valores máximos permitidos de Cd e Pb nos corpos hídricos podem ser verificados na **Tabela 1**.

**Tabela 1** – Enquadramento dos corpos hídricos de água doce de acordo com os valores máximos permitidos de Cd e Pb, vide Resolução CONAMA nº 357/2005.

| Enquadramento do Corpo Hídrico (águas doces) | Valor máximo permitido em corpos d`água (mg $L^{-1}$) | |
|---|---|---|
| | Cd total | Pb total |
| Classe I ou II | 0,001 | 0,01 |
| Classe III | 0,01 | 0,033 |

A Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011, complementou a Resolução CONAMA nº 357/2005, indicando que efluentes de qualquer fonte poluidora somente podem ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam às condições e padrões previstos. Entre os diversos padrões e condições, o nível máximo permitido para o lançamento de Cd e de Pb total, podem ser conferidos na **Tabela 2**.

**Tabela 2** – Valores máximos permitidos para o lançamento de Cd e Pb total, de acordo com a Resolução CONAMA nº 430/2011.

| Cd total (mg $L^{-1}$) | Pb total (mg $L^{-1}$) |
|---|---|
| 0,2 | 0,5 |

No Estado de São Paulo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), realiza o monitoramento da qualidade das águas interiores anualmente. No que tange à qualidade das águas em relação às substâncias tóxicas, neste relatório é apresentado o Índice de Qualidade das Águas Brutas para Fins de Abastecimento Público – IAP. Neste índice são avaliadas as substâncias tóxicas e as variáveis que afetam a qualidade organoléptica da água, por meio da ponderação dos resultados do Índice de Qualidade de Águas (IQA) e do Índice de Substâncias Tóxicas e Organolépticas (ISTO), que inclui as seguintes variáveis do grupo de Substâncias Tóxicas (ST): Potencial de Formação de Trihalometanos - PFTHM, Número de Células de Cianobactérias, Cd, Pb, Cromo (Cr) Total, Hg e Níquel (Ni) e as variáveis do grupo de Substâncias Organolépticas (SO) que afetam a qualidade organoléptica da água (Fe, Mn, Alumínio (Al), Cu e Zn). No relatório do ano de 2016, foi concluído que, de maneira geral, os metais Ni, Zn, Cd, Pb e Cr, associados intrinsecamente aos lançamentos de efluentes industriais, vêm mantendo porcentagem de resultados desconformes menores que a média histórica, refletindo, dessa forma, o controle das fontes industriais no Estado. A maior porcentagem de resultados desconformes ocorreu em pontos localizados nas Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) mais industrializadas, principalmente em pontos localizados na UGRHI 6 – Alto Tietê, composto pelos reservatórios Billings, Guarapiranga, Rio Grande, Jundiaí e Taiaçupeba (CETESB, 2017).

### 3.2.1. Cádmio (Cd) e Chumbo (Pb) no ambiente

Conforme abordado anteriormente, os metais são parte constituinte da crosta terrestre, entretanto, devido às ações antrópicas, ocorre a mobilização dos mesmos de suas fontes naturais. Segundo a lista sugestiva de correlação entre atividades *versus* poluentes, elaborada pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA) para o Registro de Emissão e Transferência de Poluentes (RETP), os metais Cd e Pb e seus compostos podem ser gerados e transferidos em diversas atividades, como na extração e tratamento

de minerais, na indústria de couros e peles, material de transporte, material elétrico, eletrônico e comunicações, na indústria de papel e celulose, produtos alimentares e bebidas, produtos minerais não metálicos, metalúrgica na qual também ocorre a transferência desse metal, química e têxtil, de vestuário, calçados e artefatos de tecidos. Além destas fontes, para o Cd, o tabagismo também é considerado uma fonte de exposição e para o Pb, entre as atividades geradoras, também se inclui a indústria de produtos de matéria plástica e mecânica (RZYMSKI et al., 2015; MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2018).

#### 3.2.1.1. Cádmio (Cd)

A ocorrência natural média do Cd na crosta terrestre é de 0,16 mg $L^{-1}$, em solos de 0,1 a 0,5 mg $L^{-1}$, em corpos hídricos de 1 µg $L^{-1}$ e em águas subterrâneas de 1 a 10 µg $L^{-1}$ (APHA, 2012), entretanto, devido a sua ampla utilização em diferentes ramos industriais, o Cd e seus compostos, tornaram-se amplamente distribuídos ao redor do globo terrestre (RAHIMZADEH et al., 2017).

Esse metal é um contaminante ambiental associado à considerável carga de doenças globais sendo considerado como um provável carcinógeno humano. É encontrado em níveis variáveis nos alimentos como, crustáceos e moluscos (frutos do mar), carnes como fígado e rins, assim como em vegetais e raízes, que concentram o Cd devido à absorção do mesmo pelo uso de adubos fosfatados contaminados. A exposição crônica a este metal resulta em disfunção renal, cujos órgãos são os principais alvos do Cd, e altos níveis de exposição resultarão na morte. Devido à sua toxicidade, também afeta os sistemas esquelético, reprodutor, cardiovascular, nervoso, pulmonar e gastrointestinal. É classificado como carcinogênico, associado aos cânceres de fígado, ossos, rins, pulmões e pâncreas além de estar associado a um risco de doenças cardiovasculares e a alterações no sistema reprodutor feminino (RAY; YOSIM; FRY, 2014; RAHIMZADEH et al., 2017).

#### 3.2.1.2. Chumbo (Pb)

O Pb é um metal não essencial e tóxico para plantas e animais. É um componente natural da crosta terrestre com abundância média de 13 mg $L^{-1}$. Sua concentração média em solos é de 2,6 a 25 mg $L^{-1}$, em corpos hídricos é de

aproximadamente 3 µg $L^{-1}$, em águas subterrâneas sua concentração é menor que 0,1 mg $L^{-1}$ e em plantas apresenta-se em níveis traço, sendo que a ocorrência de Pb na forma metálica na natureza é rara. Esse metal é geralmente encontrado em minérios que também contêm Cu, Zn e Prata (Ag) e obtido principalmente da Galena (PbS), sendo extraído como um coproduto desses metais (CHENG; HU, 2010; APHA, 2012). A entrada do Pb no meio ambiente ocorre durante a sua produção (incluindo a mineração e fundição), no seu uso (baterias, pigmentos, cerâmicas, plásticos), em sua reciclagem e no descarte de compostos com Pb, na queima de combustíveis fósseis (carvão e, antigamente, na composição da gasolina) e no uso de fertilizantes minerais. Estimativas das emissões de fontes individuais de Pb indicam que a atmosfera é o principal destinatário e que as fontes antropogênicas são pelo menos de 1-2 ordens de magnitude maiores que as fontes naturais (KOMÁREK et al., 2008).

O Pb é considerado, devido às ações antrópicas, o metal tóxico mais disperso, perigoso e cumulativo ao meio ambiente que afeta todos os sistemas biológicos por meio da exposição ao ar, água e alimentos e seus impactos à saúde humana são amplamente conhecidos. Em pequenas doses, esse metal causa efeitos adversos nos sistemas nervoso central, imune, cardiovascular, reprodutores, renal, no fígado, além de problemas comportamentais e afeta processos celulares básicos e funções cerebrais, tendo como sintomas a anemia, insônia, dor de cabeça, tonturas, irritabilidade, fraqueza dos músculos, alucinações e danos renais e, apesar disso, o Pb é amplamente utilizado na construção de edifícios, baterias de chumbo-ácido, munição, soldas, ligas de estanho e ligas metálicas com baixa temperatura de fusão (CHENG; HU, 2010; FU; WANG, 2011; RAY; YOSIM; FRY, 2014; ASSI et al., 2016).

### 3.3. Remoção de metais potencialmente tóxicos da água

A remoção de metais potencialmente tóxicos de águas contaminadas (efluentes industriais e urbanos) é importante para a manutenção dos ecossistemas e de sua sustentabilidade (LI et al., 2013).

Existem vários métodos físico-químicos para remoção de metais potencialmente tóxicos de efluentes ou sistemas aquosos como:

- **Precipitação química:** é a tecnologia mais comumente utilizada para remoção de metais de efluentes por não apresentar custos elevados e ser uma tecnologia convencional simples e efetiva. Nesta técnica são adicionadas grandes quantidades de

produtos químicos que reagem com os metais provocando a sua precipitação. A maioria dos metais é precipitada como hidróxidos ($OH^-$) e sulfetos ($S^{2-}$), tornando-se insolúveis e, consequentemente, podem ser separados por sedimentação ou filtração. Entretanto, esta técnica apresenta desvantagens por gerar grande volume de lodo contaminado para descarte, ser dependente do pH para promover a precipitação de diversos metais e a reação de precipitação pode ser inibida pela presença de agentes complexantes nos efluentes, como por exemplo, a matéria orgânica (AZIMI et al., 2017; CAROLIN et al., 2017).

**- Filtração por membranas:** essa tecnologia possui subtipos, sendo a osmose reversa, ultrafiltração, nanofiltração e eletrodiálise os principais tipos utilizados para remoção de metais de efluentes. A diferença entre estes subtipos está relacionada às características de suas membranas, como, a distribuição dos poros, a permeabilidade e a pressão de operação. O processo consiste na aplicação de uma pressão sobre a membrana que atua como uma barreira seletiva. Esta tecnologia é eficiente, tem uma operação relativamente fácil e ocupa pouco espaço. As desvantagens desses processos é que os efluentes precisam passar por um pré-tratamento para evitar a colmatação das membranas e há um alto custo de manutenção (FU; WANG, 2011; CAROLIN et al., 2017).

**- Troca iônica:** é um processo eficiente, tem baixo custo, é rápido, gera menos resíduos, é altamente seletivo e tem a capacidade de remover ou recuperar metais preciosos. O processo ocorre por meio da ação de uma resina, que pode ser de origem sintética ou natural, em que os íons de interesse presentes na solução são substituídos pelos íons da resina. Para a remoção de metais, variáveis como pH, temperatura, concentração inicial do metal e tempo de contato afetam o processo (FU; WANG, 2011; AZIMI et al., 2017). As desvantagens desse processo é que têm custo operacional alto e, por isso, não pode ser utilizado em larga escala, além disso, para promover a regeneração da resina de troca iônica, são necessários reagentes químicos que provocam poluição secundária (CAROLIN et al., 2017).

A adsorção e a fitorremediação também são técnicas utilizadas para remoção de metais de efluentes e consideradas alternativas e/ou complementares às tecnologias citadas acima (MISHRA; TRIPATHI, 2008). Como este trabalho empregou estes dois métodos, tópicos específicos foram criados para uma abordagem mais completa de cada um.

### 3.3.1. Adsorção

O processo de adsorção é reconhecido como um método efetivo e econômico para o tratamento de efluentes com metais potencialmente tóxicos e possui uma série de vantagens em relação a outros métodos de tratamento, tais como: baixo custo operacional, minimização da adição de reagentes e/ou geração de lodo, não requer o uso de nutrientes, pode haver a regeneração do material utilizado como adsorvente, por meio de processos adequados de dessorção, há possibilidade de recuperação dos metais, além de ser considerado um processo versátil, com alta tolerância às variações de pH e de simples operação (FAWZY et al., 2016; WANG et al., 2017; XU et al., 2018).

No processo de adsorção, o composto de interesse é transferido aos sítios ativos do adsorvente por processos físicos ou químicos. Esses mecanismos podem ser: absorção, adsorção, troca iônica, complexação superficial, precipitação e, no caso de biossorventes, também resulta de interações eletrostáticas e na formação de complexos entre íons metálicos e os grupos funcionais presentes na superfície celular, quando estes exibem alguma afinidade química pelo metal (FLECK; TAVARES; EYNG, 2013; FAWZY et al., 2016).

Entre as substâncias utilizadas como adsorventes está o carvão ativado, os nanotubos de carbono, minerais naturais como argilas e zeólitas e biossorventes, que são derivados da biomassa de materiais biológicos como carapaças de animais, algas, bactérias, fungos e plantas, além de substâncias de baixo custo, como rejeitos de agricultura e de processos industriais, (PARK; YUN; PARK, 2010; RAVAL; SHAH; SHAH, 2016).

Apesar de suas vantagens, esse processo, como os outros, também apresenta limitações, como a logística envolvida no transporte do material adsorvente, a disposição final do mesmo, caso não seja possível a realização do processo de dessorção, a área necessária para a instalação das colunas ou tanques de adsorção e a saturação dos sítios ativos (FLECK; TAVARES; EYNG, 2013; METCALF; EDDY, 2016).

#### 3.3.1.1. Biossorção e biossorventes

A busca por tecnologias alternativas, com uso de materiais de caráter renovável, facilmente biodegradável, com eficiência elevada e custos reduzidos frente aos métodos

tradicionais focou-se no uso de materiais de origem biológica para a remoção e recuperação de metais potencialmente tóxicos a partir da utilização de diferentes tipos de materiais biossorventes e biodegradáveis (FLECK; TAVARES; EYNG, 2013).

As maiores vantagens dessa tecnologia são sua efetividade na remoção de metais potencialmente tóxicos de efluentes industriais e o material a ser utilizado como biossorvente pode ter um custo reduzido por se tratar de rejeitos industriais, agrícolas ou outros de origem natural. Esses materiais podem ser divididos em categorias: bactérias, fungos, algas, rejeitos industriais (restos de fermentação, lodos, por exemplo), rejeitos de agricultura (como palha de arroz e farelo de trigo), resíduos naturais (plantas, serragem, ervas daninhas entre outros) e outros materiais (especialmente polímeros à base de quitosana e celulose) (PARK; YUN; PARK, 2010; YOONAIWONG; KAEWSARN; REANPRAYOON, 2011).

Entre os diversos tipos de materiais biossorventes, diferentes tipos de biomassas de plantas foram investigados para a remoção de metais. A biomassa de plantas é composta por grande quantidade de aminoácidos e polissacarídeos (compostos ricos em grupos funcionais) que podem atuar como locais de ligação dos metais. As interações químicas entre os íons metálicos e os grupos funcionais da superfície das biomassas, como os grupos carboxila (-COOH), hidroxila (-OH), fosfato ($-PO_4^{3-}$), sulfato ($-SO_4^{2-}$) e amino ($-NH_2$), são os principais responsáveis para a remoção de metais potencialmente tóxicos, sendo, a troca iônica, considerada uma interação dominante entre os grupos funcionais e os metais (LIU et al., 2011).

Ao término do processo de adsorção, esses tipos de materiais podem passar por processos de dessorção e serem reutilizados ou serem incinerados para a remoção da maior parte do material utilizado como adsorvente, concentrando os metais potencialmente tóxicos em uma matéria-prima para posterior processamento (MAHMOOD; MALIK; HUSSAIN, 2010; LI et al., 2013).

Com relação a estudos com o uso da biomassa seca de plantas, em especial o Aguapé e a Taboa, Gonçalves-Junior et al. (2009), concluíram que a biomassa seca de Aguapé (*Eichornia crassipes*) possui capacidade de adsorção e remoção dos metais Cd, Pb, Cr, Cu e Zn simultaneamente em soluções contaminadas. Neste estudo, eles utilizaram a biomassa seca do Aguapé com granulometria média de 0,2 mm, 1 L de solução contaminada em diferentes concentrações dos metais, totalizando 5 tratamentos (0; 2,50; 5,00; 7,50; 10,00 mg $L^{-1}$) e 15 g de biomassa seca. Alíquotas foram coletadas em diferentes intervalos e ao término, após 48 horas da instalação do experimento. Após

o ensaio, obtiveram as máximas remoções simultâneas, sendo de 42,93% para o Cd, 68,20% para o Cr e 12,32% para o Ni à concentração de 10 mg $L^{-1}$, para o Pb a maior remoção foi de 38,53% com a concentração de 7,50 mg $L^{-1}$ e de 27,42% para o Cu e 45,53% para o Zn à concentração de 2,50 mg $L^{-1}$.

Murithi, Onindo e Muthakia (2012) utilizaram a biomassa seca das raízes do Aguapé (*Eichhornia crassipes*) a fim de investigar a remoção de Pb da água, com a variação de diversos parâmetros, como, tempo de contato, pH, quantidade de biomassa, concentração inicial dos metais, temperatura e velocidade de agitação. Em relação ao tempo de contato, o equilíbrio foi atingido aos 100 minutos (o ensaio durou 150 minutos, pH 5,0, 175 rpm, temperatura igual 25 ± 1 ºC e três concentrações iniciais de metais: 10, 50 e 100 mg $L^{-1}$.

Li et al. (2013) utilizaram a biomassa seca das raízes de Aguapé (*Eichhornia crassipes*) pare remover $Cu^{2+}$ e $Cr^{3+}$ de soluções aquosas. Seus resultados indicaram uma remoção de 32,5 mg $Cu^{2+}$ por g de biomassa e de 34,0 mg $Cr^{3+}$ por g de biomassa, e concluíram que esse tipo de biomassa é um meio efetivo para o tratamento de águas contaminadas.

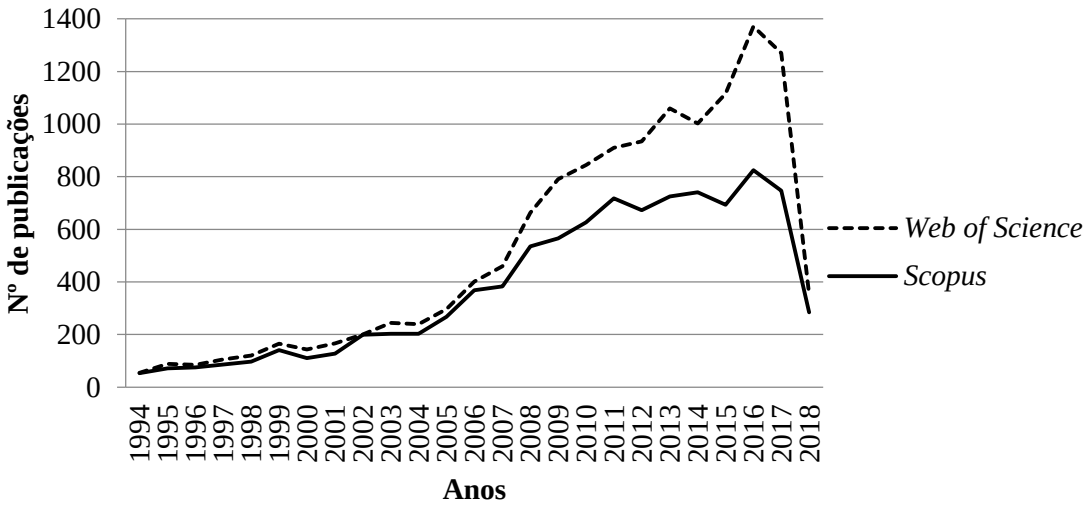
Liu et al. (2011) utilizaram a biomassa seca de *Typha angustifolia* para verificar a remoção de Pb de soluções aquosas. Ao verificarem o efeito do pH no processo de adsorção, observaram que houve aumento na adsorção de 13,47 a 27,26 mg Pb $g^{-1}$ entre os pHs 2,0 – 6,0. Os autores concluíram que o pH da solução é um fator que influencia o processo de adsorção, pois, além de afetar os grupos funcionais das superfícies das biomassas pode alterar as formas dos íons metálicos presentes na solução.

Rajaei et al. (2013) investigaram a adsorção de Cu e Zn pela biomassa seca das raízes da *Typha latifolia* a partir de soluções tamponadas e não tamponadas. Seus resultados indicaram que a adsorção máxima ocorreu aos pHs 5,0 (37,25 mg $g^{-1}$) e 4,25 (28,80 mg $g^{-1}$) nas soluções não tamponadas para o Cu e o Zn, respectivamente. Para as soluções tamponadas, o pH 6 apresentou melhores resultados de remoção tanto para o Cu (17,00 mg $g^{-1}$) quanto para o Zn (9,90 mg $g^{-1}$), sendo para todos as concentrações iniciais de 100 mg $L^{-1}$. Com relação ao tempo de contato, o processo atingiu o equilíbrio aos 60 minutos, sendo que, após 180 minutos de tempo de contato com a concentração de 1 g $L^{-1}$ de biomassa e concentração inicial de metais igual a 100 mg $L^{-1}$, 17,00 e 37,35 mg $g^{-1}$ de Cu e 9,90 e 28,80 mg $g^{-1}$ de Zn foram adsorvidos nas soluções tamponadas e não tamponadas, respectivamente.

Como se pode observar nos trabalhos citados, apesar de suas vantagens, muitos parâmetros afetam o processo de biossorção como o pH, a concentração inicial dos metais e a quantidade do material adsorvente (NASR et al., 2015).

Pesquisando sobre o termo "*biosorption*" como um tópico na base de dados *Web of Science* são apresentados 13.254 artigos publicados, sendo o primeiro artigo publicado no ano de 1951 e o ano de 2016 com maior quantidade de publicações (1.371). Quando o mesmo termo é pesquisado na base de dados *Scopus* pela presença da palavra em nomes de artigos, resumos e palavras-chave são apresentados 9.712 documentos, com primeira aparição no ano de 1970. O ano de 2016 apresentou o maior número com, 825 publicações ao longo dos registros nesta base. Na **Figura 1**, são apresentados os dados de publicações com o termo "*biosorption*" nas bases de dados *Web of Science* e *Scopus*. Os dados no gráfico foram restritos aos anos com mais de 50 publicações. Baseando-se nessas informações, verifica-se que o termo está aparecendo com maior frequência nas publicações ao longo dos últimos anos.

**Figura 1** – Publicações com o termo "*biosorption*" nas bases de dados *Web of Science* e *Scopus*.




Fonte: Autora (2018).

### 3.3.2. Fitorremediação

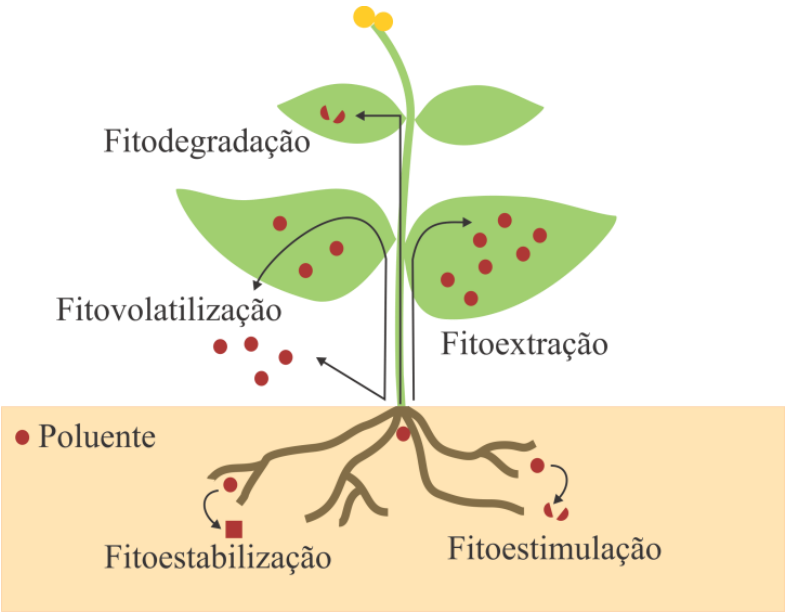
A fitorremediação é definida como uma tecnologia sustentável, de baixo custo e com baixos impactos ao ambiente. É baseada em plantas e seus microrganismos associados, que têm a capacidade de remover contaminantes orgânicos e inorgânicos da

água, solo e atmosfera por meio de processos que podem degradar, reduzir, transformar ou acumular compostos tóxicos (ALI; KHAN; SAJAD, 2013; GOMES et al., 2016).

É considerada uma tecnologia eficiente de polimento para uma variedade de poluentes incluindo metais, pesticidas, solventes, explosivos, hidrocarbonetos do petróleo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e substâncias lixiviadas de aterros. Além disso, esta técnica tem ganhado popularidade devido ao baixo custo relativo em relação a outras tecnologias de remediação como escavação do solo com destinação dos materiais e sistemas de bombeamento e tratamento de águas (CUBILLOS et al., 2014).

As plantas utilizadas no processo de fitorremediação utilizam diferentes processos fisiológicos para remoção dos contaminantes, sendo considerados cinco tipos de mecanismos principais, conforme pode ser observado na **Figura 2** (GOMES et al., 2016) e um adicional, não representado na figura.

**Figura 2 -** Principais mecanismos das plantas utilizadas no processo de fitorremediação.




Fonte: Adaptado de PILON-SMITS, 2005.

- **Fitodegradação ou fitotransformação**: nesse tipo de mecanismo a planta é capaz de quebrar os contaminantes orgânicos até a sua mineralização por meio dos processos metabólicos em seu interior ou pela atuação de suas enzimas na área externa. Os poluentes degradados podem ser incorporados nos tecidos das plantas e, eventualmente, serem utilizados como nutrientes (CUBILLOS et al., 2014).

- **Fitovolatilização**: o contaminante é absorvido do solo ou água e é convertido em substâncias voláteis que são liberadas para a atmosfera, como por exemplo, acontece com alguns metais (Hg) e compostos orgânicos voláteis. Entretanto, essa técnica é controversa, pois, pode transferir um contaminante de um compartimento (solo) para outro (atmosfera) (ALI; KHAN; SAJAD, 2013).

- **Fitoacumulação ou fitoextração**: é um processo em que há a absorção dos contaminantes inorgânicos, principalmente os metálicos, do solo e da água, pelas raízes das plantas. Ocorre também a adsorção e precipitação nas raízes e translocação e acúmulo na região dos caules e folhas (MISHRA; MAITI, 2017). Este processo tem a vantagem de, assim que a planta for removida do local de ação, os contaminantes são extraídos com ela. Plantas utilizadas neste tipo de técnica são as que possuem alta taxa de crescimento, são tolerantes a altas concentrações e podem acumular grandes quantidades de metais (SHARMA; SINGH; MANCHANDA, 2015; GOMES et al., 2016).

- **Fitoestabilização**: consiste na imobilização dos metais na rizosfera, reduzindo a sua mobilidade e biodisponibilidade no ambiente. Nessa categoria as plantas não devem ser hiperacumuladoras, entretanto, devem ser tolerantes aos contaminantes inorgânicos, ter um rápido crescimento com geração de grande quantidade de biomassa e um sistema radicular vasto e bem desenvolvido (BERNARDINO et al., 2016). Diferente de outras tecnologias da fitorremediação, neste processo, a mobilidade do contaminante da água ou solo é reduzida prevenindo a sua migração pelas águas subterrâneas e/ou o acesso a outros níveis tróficos, reduzindo a possibilidade de contaminações adjacentes (KOPTSIK, 2014). Contaminantes como metais, podem ser estabilizados ou terem a sua biodisponibilidade reduzida devido à sorção nas raízes, precipitação, complexação ou redução na rizosfera (KOPTSIK, 2014; GOMES et al., 2016).

- **Fitoestimulação** ou **rizodegradação**: neste tipo de mecanismo de fitorremediação ocorre a degradação dos poluentes orgânicos na rizosfera pela atuação de microrganismos (fungos e bactérias). As plantas liberam enzimas que estimulam e promovem o crescimento de microrganismos que degradam os contaminantes (CUBILLOS et al., 2014).

- **Rizofiltração ou fitofiltração**: é definida como uma das técnicas em que há o uso das raízes das plantas para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos presentes exclusivamente em sistemas aquáticos. Os mecanismos envolvidos são a adsorção e

absorção dos poluentes pelas raízes de plantas aquáticas. Para uma captação máxima de poluentes utilizando essa técnica, as plantas devem ter um sistema radicular denso e crescer hidroponicamente (REZANIA et al., 2016).

De maneira geral, as plantas utilizadas em processos de fitorremediação devem ter alta taxa de crescimento, serem tolerantes a altos níveis de contaminação, resistentes a doenças, não devem ser atrativas a animais visando minimizar a possibilidade de transferência de contaminantes persistentes para outros níveis tróficos e possuir capacidade de adaptação a diferentes ambientes (SHARMA; SINGH; MANCHANDA, 2015; REZANIA et al., 2016).

Quando comparada com outras técnicas, a fitorremediação apresenta vantagens como (CUBILLOS et al., 2014; BERNARDINO et al., 2016; GOMES et al., 2016;):

- Tem uma excelente relação custo *x* benefício devido aos baixos custos de instalação, operação e manutenção quando comparada a outras técnicas, como por exemplo, a filtração por membranas;
- Pode ser aplicada em vastas áreas contaminadas *in situ*, onde outros tipos de técnicas são economicamente inviáveis;
- É esteticamente agradável e tem uma maior aceitação pelo público em geral;
- Além de limpar a área pode promover a sua restauração e prevenir a erosão e a lixiviação de contaminantes;
- Utiliza como fonte de energia a luz solar;
- É aplicável a uma ampla gama de contaminantes orgânicos e inorgânicos;

Entretanto, apesar das vantagens, essa técnica também tem suas limitações, mas os benefícios anteriormente apresentados a tornam uma técnica promissora (ALI; KHAN; SAJAD, 2013; KOPTSIK, 2014; BERNARDINO et al., 2016):

- Necessita de um longo período de tempo para remoção efetiva dos contaminantes de uma área quando comparada a outras técnicas, visto que as plantas dependem do tempo de implantação, estabilização e crescimento vegetal;
- As plantas utilizadas no processo devem ser tolerantes aos altos níveis de contaminantes e de outras toxinas;

- O crescimento de algumas plantas depende das condições do clima, da estação do ano, das características do ambiente como fornecimento de água, nutrientes, pH, entre outros fatores;
- No caso de remoção de metais, há um potencial de contaminação da cadeia alimentar devido à bioacumulação na cadeia trófica;
- No caso de contaminantes com efeito fitotóxico, as plantas podem ter seu crescimento, produção de biomassa e desenvolvimento radicular afetados restringindo a capacidade fitorremediadora;
- Limita-se à superfície do solo ou às águas existentes a pouca profundidade devido ao tamanho do sistema radicular;
- Podem ser produzidos metabólitos mais tóxicos do que os compostos originais, sendo que na fitovolatilização estes contaminantes podem ser liberados para a atmosfera;
- Necessidade de disposição apropriada da biomassa vegetal, quando ocorre a fitoextração de poluentes não-metabolizáveis ou metabolizados a compostos também tóxicos;
- Possibilidade de a planta fitorremediadora tornar-se planta daninha;

Diferentes tipos de plantas terrestres e aquáticas têm capacidade de remover contaminantes do solo, ar e água, entretanto, para o tratamento de efluentes, as macrófitas aquáticas são mais indicadas por apresentarem rápido crescimento, maior produção de biomassa e uma habilidade relativamente maior de remoção dos poluentes (ALI; KHAN; SAJAD, 2013).

### 3.4. Macrófitas aquáticas

Macrófitas são plantas que crescem em ambientes aquáticos ou muito próximos a eles (brejos). Elas podem ser categorizadas como emersas (enraizadas no sedimento e as folhas crescem para fora da água ou enraizadas no sedimento com folhas flutuantes), submersas (enraizadas no sedimento e submersas na coluna d`água ou submersas na coluna da água sem enraizamento) ou livre flutuantes na superfície da água (SHARMA; SINGH; MANCHANDA, 2015).

Entre as plantas fitorremediadoras, as macrófitas aquáticas Aguapé (*Eichhornia crassipes*) e Taboa (*Typha* sp.) são amplamente conhecidas pela capacidade de remoção de compostos inorgânicos, como metais tóxicos, e orgânicos de soluções e águas contaminadas, além disso, ambas possuem altas taxas de crescimento e são facilmente cultiváveis (SINGH; RICHA; ARCHANA, 2011; DORDIO et al., 2011a; DAS; GOSWAMI; DAS TALUKDAR, 2016).

### 3.4.1. Aguapé (*Eichhornia* sp.)

O Aguapé (**Figura 3**) é uma planta aquática nativa originalmente das regiões tropicais e subtropicais da América do Sul. Atualmente tem uma ampla distribuição pelo mundo, sendo considerada uma praga. É uma planta com rápido crescimento, grande quantidade de biomassa, tem alta tolerância a ambientes poluídos e é capaz de remover metais e compostos orgânicos tóxicos (DAS; GOSWAMI; DAS TALUKDAR, 2016).

**Figura 3 -** Imagem de *Eichhornia* sp.

Fonte: Autora (2018).

Esta planta é livre flutuante e se reproduz tanto de forma vegetativa, pela formação de rametes a partir das gemas axilares de estolões, quanto sexualmente, pela produção de sementes. Ela possui raízes adventícias que formam o rizoma submerso na base das folhas que são aéreas (COETZEE; TELLÉZ, 2008).

As populações de Aguapé aumentam rapidamente através da propagação vegetativa, podendo dobrar a quantidade de plantas sob condições adequadas entre 1 a 3 semanas e, devido ao seu rápido crescimento, ela impacta os ambientes aquáticos impedindo o fluxo da água, interferindo na penetração da luz solar, consumindo muito oxigênio da água e até provocando a morte de peixes, sendo considerada um *habitat* para vetores de doenças, como por exemplo do molusco *Biomphalaria* spp. ou, por impedir o fluxo de água, pode promover um ambiente propício à procriação de mosquitos (COETZEE; TELLÉZ, 2008; PRIYA; SELVAN, 2017).

Ela ocorre em *habitats* estuarinos, lagos, áreas urbanas, cursos d`água e áreas alagadas. Suporta flutuações extremas do nível e da velocidade do fluxo da água, tolera alterações na disponibilidade de nutrientes, variações no pH, temperatura e substâncias tóxicas. O crescimento ótimo ocorre em temperaturas de 28 a 30 ºC, sendo cessado quando a temperatura está abaixo de 10 ºC e retardado acima de 34 ºC (COETZEE; TELLÉZ, 2008).

Esta planta contem grande porcentagem de água, tecido fibroso e grande quantidade de energia e proteínas que podem ser utilizadas para diversas aplicações, como produção de biocombustíveis, alimentação de animais, fertilizantes e adubos, biomassa como fonte de energia, tratamento de efluentes, fabricação de móveis, uso medicinal e como algicida devido ao seu potencial efeito alelopático (PATEL, 2012; REZANIA et al., 2015b).

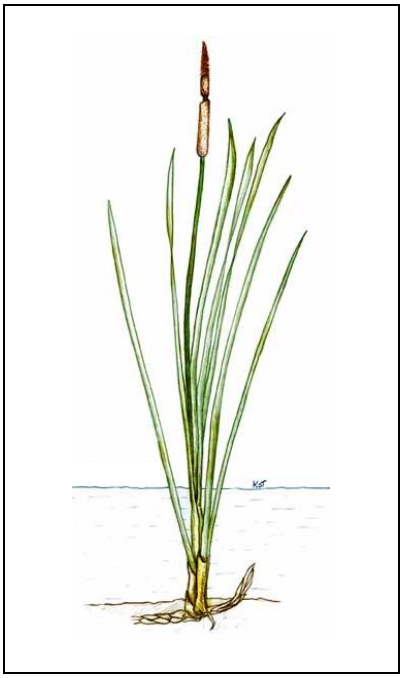
O seu uso em estudos para o tratamento de efluentes apresenta resultados que indicam  o aprimoramento da qualidade da água através da redução da concentração de nutrientes orgânicos e inorgânicos, e, além disso, essa planta também é capaz de reduzir a concentração de metais tóxicos de efluentes contaminados (BORKER et al., 2013). Essa capacidade está relacionada à tolerância e ao acúmulo destes poluentes em partes da planta. O Aguapé tem sua capacidade de tolerar ambientes poluídos devido a sua habilidade de se adaptar ao ambiente por meio de modificações em sua fisiologia e anatomia (RODRIGUES et al., 2016).

Os estudos de Malar et al. (2014) e Pereira et al. (2017) demonstraram que, quando em contato com o Pb ou Cd, as raízes apresentam a maior capacidade de acúmulo destes elementos, além disso, a planta apresenta modificações fisiológicas, como o aumento da fotossíntese e da atividade enzimática, além de variações anatômicas que aumentam a capacidade de captação de $CO_2$ e a condutividade hidráulica.

### 3.4.2. Taboa (*Typha* sp.)

A Taboa (**Figura 4**) pertence a família Typhaceae e é uma macrófita que possui ampla distribuição geográfica. O gênero é representado por plantas aquáticas, paludosas ou lacustres, perenes, muito frequentes em margens de lagos, reservatórios, canais de drenagem e várzeas que se propagam por sementes dispersas pelo vento ou de forma vegetativa. São monocotiledôneas heliófitas que apresentam seu sistema radicular e caulinar em contato com o solo ou água e as folhas são aéreas (SOUZA; LORENZI, 2005; SILVA, 2014).

**Figura 4 –** Ilustração de *Typha* sp.



Fonte: Adaptado de Rocha e Espíndola (2018).

Este gênero apresenta uma série de características que a qualificam como sendo de elevado potencial para a fitorremediação, tais como: tolerância a ambientes impactados, crescimento vegetativo rápido em condições climáticas variadas e alta produção de biomassa (ALONSO-CASTRO et al., 2009; MUFARREGE et al., 2014).

Por isso, essas plantas têm sido utilizadas frequentemente em *wetlands* construídas para remoção de compostos orgânicos (DORDIO et al., 2011b). Além disso, elas têm se mostrado tolerantes e capazes de remover metais tóxicos em ambientes naturais ou ambientes contaminados pelo acúmulo principalmente em suas raízes (SINGH; RICHA; ARCHANA, 2011).

Além desses usos, as inflorescências da Taboa são aproveitadas para o enchimento de almofadas e travesseiros e as folhas para confecção de esteiras, cestos e outros artigos de artesanato (SOUZA; LORENZI, 2005).

Em relação a estudos que utilizam Aguapé e Taboa vivas na remoção de metais, Kumari e Tripathi (2015) avaliaram a remoção de metais por *Typha latifolia* crescidas em uma lagoa artificial contendo efluentes municipais e industriais com concentrações iniciais médias de 0,10 mg $L^{-1}$ de Cu, 0,07 mg $L^{-1}$ de Cd, 0,13 mg $L^{-1}$ de Cr, 0,08 mg $L^{-1}$ de Ni, 0,14 mg $L^{-1}$ de Fe, 0,06 mg $L^{-1}$ de Pb e 0,11 mg $L^{-1}$ de Zn. Seus resultados indicaram que, após 14 dias de ensaio, as plantas extraíram, em média, 51,4% de Cu, 39,7% de Cd, 45,6% de Cr, 51,1% de Ni, 52,6% de Fe, 40,0% de Pb e 52,4% de Zn das águas e os mesmos foram acumulados principalmente em suas raízes.

Mohamad e Latif (2010) utilizaram a planta Aguapé (*Eichhornia crassipes*) visando à remoção de Cd e Zn de soluções aquosas. Eles concluíram que a remoção do metal da água pela planta depende da concentração dos referidos metais e da duração da exposição das plantas aos metais. Em geral, o teor de metais nas plantas aumentou com o aumento da concentração de metais na solução e o acúmulo de metal nas raízes foi significantemente maior que nas partes aéreas. Em uma etapa deste estudo, as plantas foram tratadas com a concentração inicial de 4 mg $L^{-1}$ de Cd, e assim, foram obtidas as máximas concentrações de Cd na planta, sendo de 0,148 mg $g^{-1}$ nas partes aéreas e de 2,006 mg $g^{-1}$ nas raízes. Para o Zn, na concentração inicial de 40 mg $L^{-1}$, as máximas concentrações na planta foram de 1,899 mg $g^{-1}$ e 9,646 mg $g^{-1}$ nas partes aéreas e raízes, respectivamente.

O acúmulo de metais nas raízes em detrimento às folhas está relacionado a uma estratégia de tolerância ao metal já que, a exposição de plantas vivas a concentrações tóxicas de Cd e Pb provoca mudanças fisiológicas, como o estresse oxidativo, a inibição do crescimento, a clorose, o escurecimento das raízes, distúrbios da fotossíntese, redução na absorção de água e nutrientes, inibição de atividades enzimáticas e, finalmente, a morte (ALONSO-CASTRO et al., 2009; MUFARREGE et al., 2014).

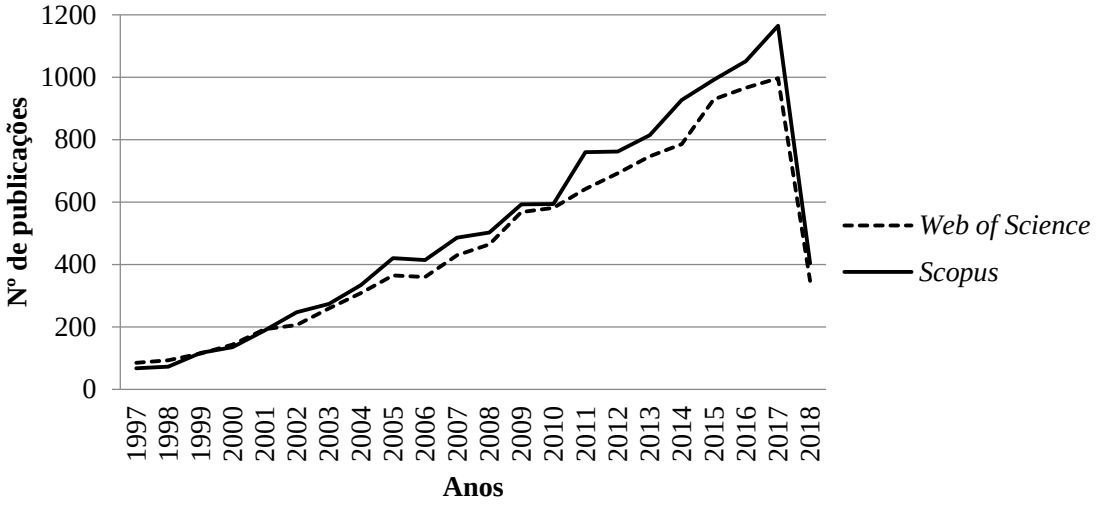
Alonso-Castro et al. (2009) estudaram a remoção e acúmulo de Cd e Pb em soluções com os metais na forma isolada e em conjunto, utilizando a macrófita *Typha latifolia*. Após 10 dias nas soluções, os resultados indicaram que a macrófita apresentou uma eficiência de remoção total de 41% e de 38% de Cd das soluções com concentrações iniciais de 5 e 7,5 mg $L^{-1}$, respectivamente. Para o Pb, a remoção foi de 89% (5 mg $L^{-1}$) e de 84% (7,5 mg $L^{-1}$). Para os ensaios visando determinar a remoção

dos metais em conjunto, ou seja, na mesma solução, 38% do Cd e 87% do Pb foram removidos quando a concentração inicial de cada metal era de 5 mg $L^{-1}$ e, na concentração de 7,5 mg $L^{-1}$, a remoção de Cd e Pb foi de 32% e 80%, respectivamente.

Pesquisando o termo "*phytoremediation*" nas bases de dados *Web of Science* e *Scopus*, aparecem 13.345 e 11.381 publicações, respectivamente. Sendo as primeiras publicações registradas no ano de 1993 para as duas bases de pesquisas. No ano de 2017, a base *Scopus* registrou o maior número de publicações com esse termo e no mesmo ano, foram registradas 997 publicações para a base *Web of Science*.

Na **Figura 5**, são apresentados os dados de publicações com o termo "*phytoremediation*" nas bases de dados *Web of Science* e *Scopus*. Os dados no gráfico foram restritos aos anos com mais de 50 publicações. Assim como o termo "*biosorption*" o termo "*phytoremediation*" tem aparecido de forma ascendente nas publicações ao longo dos últimos anos.

**Figura 5 –** Publicações com o termo "*phytoremediation*" nas bases de dados *Web of Science* e *Scopus*.




Fonte: Autora (2018).

## 4. METODOLOGIA

A metodologia de trabalho foi dividida em duas etapas experimentais. Na primeira foram realizados os experimentos de biossorção de Cd e Pb 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 e Pb utilizando as macrófitas aquáticas Aguapé e Taboa e as análises da solução foram realizadas em diferentes tempos de contato.

### 4.1. Preparo dos reagentes

Para o preparo das soluções foram utilizadas soluções padrão ácidas (matriz $HNO_3$ a 5%) de 1.000 mg $L^{-1}$ de Nitrato de Cádmio [$Cd(NO_3)_2$] e Nitrato de Chumbo [$Pb(NO_3)_2$] da marca SpecSol® e diluídos em água deionizada. Foram preparadas soluções com a concentração inicial de 100 mg $L^{-1}$ para ser diluída e usada em seguida, para o preparo de soluções com a concentração de 4 mg $L^{-1}$ de cada metal.

O pH de cada solução foi ajustado para 5,0 a 5,3 por meio da adição de solução de NaOH com a concentração de 1,0 mol $L^{-1}$. Cada solução foi armazenada em frascos de vidro devidamente identificados.

Após o preparo foram coletadas amostras de cada solução com o objetivo de certificar a concentração inicial dos metais antes do início dos experimentos por meio de análise no Espectrômetro Óptico de Emissão Atômica com Plasma indutivamente acoplado (ICP OES) – Marca Varian - Série 700 disponível na Central Experimental Multiusuários da UFABC.

Após o preparo, as soluções foram armazenadas em geladeira por até três meses. Antes de iniciar os experimentos, toda a vidraria utilizada foi lavada e descontaminada com $HNO_3$ a 10% (v/v).

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

### 4.2. Biossorção

#### 4.2.1. Coleta das plantas e preparo da biomassa seca

As plantas foram coletadas no dia 08 de junho de 2016, aproximadamente às 10h00, 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, mediante autorização específica. As macrófitas do gênero *Eichhornia* sp. foram coletadas na

coordenada 23°38’54"S 46°37’19"O e as plantas do gênero *Typha* sp. foram coletadas na seguinte coordenada 23°38’50"S 46°37’19"O.

Após a coleta, as plantas foram encaminhadas ao laboratório de Processos Biológicos da Universidade Federal do ABC. No laboratório, as plantas foram lavadas com água corrente para remoção de solo e sedimentos aderidos à superfície das plantas (ABDEL-GHANI; HEGAZY; EL-CHAGHABY, 2009). Após a lavagem, as plantas secaram naturalmente por 10 dias, seguidas de secagem em estufa a 70 ºC por 48 horas (ABDEL-GHANI; HEGAZY; EL-CHAGHABY, 2009; FAWZY et al., 2016). Após a secagem, as plantas foram trituradas no moinho de facas Solab SL 31 com granulometria média de 0,59 mm e as biomassas peneiradas (**Figura 6**) em peneirador eletromagnético da marca Contenco Indústria e Comércio Ltda. por 3 horas em peneiras de diferentes malhas. O material utilizado para os experimentos ficou retido entre as malhas de >0,25 mm e <0,30 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 da marca Sterilifer Indústria e Comércio Ltda. a 100 ºC por 1 hora para remoção da umidade.

**Figura 6** – Biomassas de Aguapé (abaixo) e Taboa (acima), peneiradas e retidas nas diferentes peneiras.

Fonte: Autora (2018).

Para certificação de que as biomassas não estavam inicialmente contaminadas com Cd ou Pb, amostras das plantas *in natura* (sem contato com os metais) foram digeridas por meio da digestão Nitro-Perclórica, conforme procedimento realizado por Tavares, Oliveira e Salgado (2013), descrito a seguir. Foram pesadas 250 mg da biomassa seca das plantas e inseridas em um tubo de digestão. Foi adicionado 2 mL de $HNO_3$ (65% v/v) em cada tubo que permaneceram abertos e em repouso durante 24 horas em uma capela. Após o período determinado, os tubos foram inseridos em um

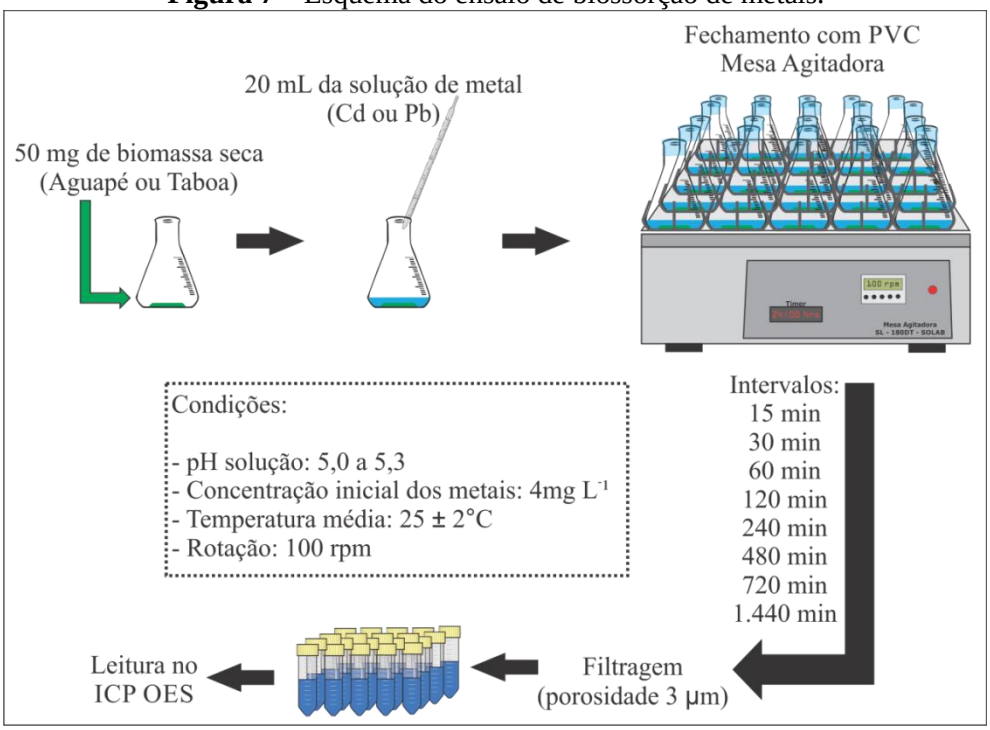
bloco digestor e permaneceram a 90 ºC por 15 min, em seguida, a temperatura foi aumentada para 120 ºC onde aguardou-se a redução do volume para aproximadamente 0,5 mL. Os tubos foram retirados do bloco digestor para resfriamento e em seguida foi adicionado 1 mL de $HClO_4$ (70% v/v). Os tubos foram recolocados no bloco digestor a 150 ºC até o término da digestão. Após o resfriamento, as amostras foram filtradas com papel filtro, avolumadas para 15 mL e transferidas para tubo Falcons. As amostras foram armazenadas em *freezer* até a leitura no ICP OES.

### 4.2.2. Experimento de biossorção dos metais

Neste ensaio visou-se avaliar o desempenho das biomassas secas na remoção dos metais das soluções aquosas de acordo com o tempo de contato.

Em cada Erlenmeyer de 100 mL foi adicionado 50 mg de biomassa seca de cada planta, em seguida, 20 mL da solução de 4 mg $L^{-1}$ de cada metal separadamente. Os Erlenmeyers foram vedados com plástico PVC e colocados na mesa agitadora da marca SOLAB modelo SL - 180 DT com temperatura ambiente monitorada em média de 25 ± 2 ºC e rotação de 100 rpm (**Figura 7**). 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 7** – Esquema do ensaio de biossorção de metais.




Fonte: Autora (2018).

Os intervalos de tempo de realização dos ensaios foram: 0 (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 1440 min (24 horas). Após o término dos tempos estabelecidos, as soluções foram filtradas por papel filtro qualitativo da marca Nalgon com porosidade de 3 μm e teor de cinzas de 0,5%, armazenadas em tubos Falcon e congeladas até serem analisadas no ICP OES.

## 4.3. Fitorremediação

### 4.3.1. Coleta e aclimatação das plantas

As plantas foram coletadas no Lago das Garças do Instituto de Botânica de São Paulo, sob as mesmas coordenadas geográficas no dia 26/10/2017. Após a coleta foi realizada limpeza prévia para remoção de fragmentos mortos e seleção das plantas quanto à uniformidade e tamanho, além disso, as Taboas tiveram a porção superior de suas folhas podadas. 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 aclimatação na casa de vegetação localizada no campus 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 ºC e fotoperíodo de 12 horas (**Figura 8**). As plantas ficaram em período de aclimatação por 21 dias e a reposição da água perdida por evapotranspiração ocorreu a cada 2 dias.

**Figura 8** – Aguapé e Taboa em processo de aclimatação na casa de vegetação.

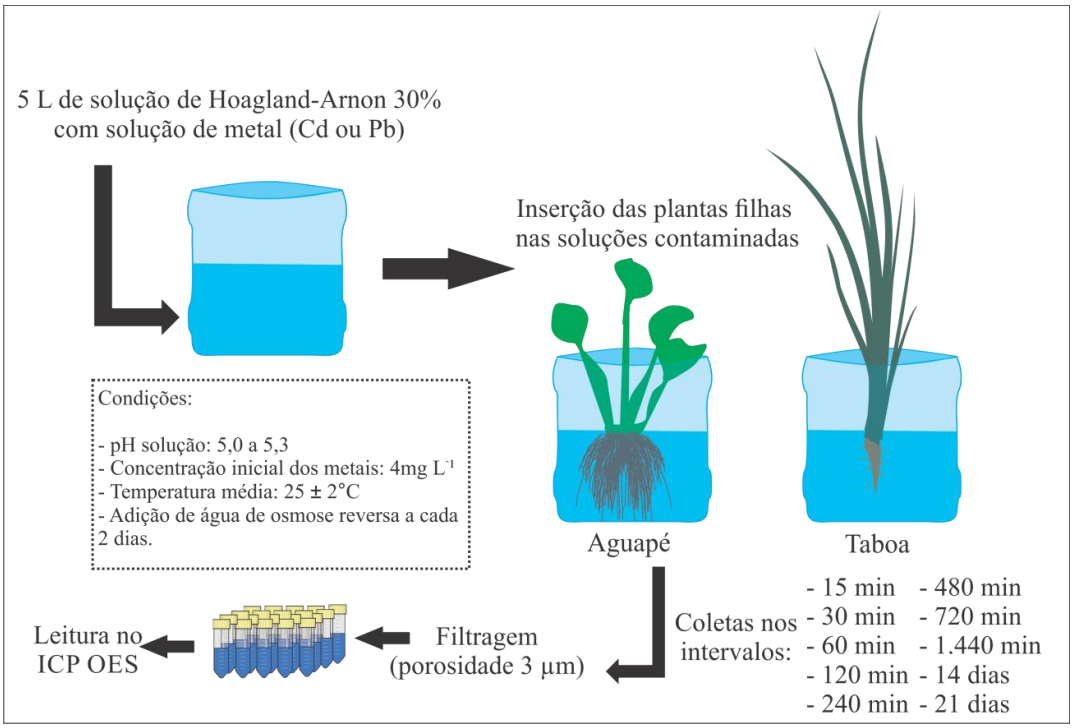
Fonte: Autora (2018).

### 4.3.2. Ensaio de fitorremediação dos metais

Após o período de aclimatação de 21 dias na casa de vegetação, foram selecionadas plantas filhas do Aguapé e da Taboa com tamanhos e pesos semelhantes. Três plantas de cada tipo foram separadas para realização da digestão Nitro-Perclórica visando à verificação de possível contaminação inicial por Cd e Pb, conforme procedimento explicado anteriormente.

Cada planta filha (**Figura 9**) foi introduzida em frascos de polietileno com 5 L de solução nutritiva de Hoagland e Arnon 30% (v/v) contendo 4 mg $L^{-1}$ das soluções ácidas de $Cd(NO_3)_2$ e 4 mg $L^{-1}$ de $Pb(NO_3)_2$, separadamente, 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 os metais e sem a inserção das plantas.

**Figura 9** – Esquema do ensaio de fitorremediação com as plantas filhas das macrófitas Aguapé e Taboa.




Fonte: Autora (2018).

Com o objetivo de avaliar a remoção dos metais pelas plantas em diferentes tempos de contato, foram coletadas amostras de solução aquosa nos intervalos 0 (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 1440 min (24 horas) - os mesmos intervalos do ensaio de biossorção – 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 Falcons 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 de possíveis metais acumulados de maneira superficial. As plantas contaminadas e as separadas inicialmente para verificar a possível contaminação inicial por Cd e Pb foram secas naturalmente inteiras e posteriormente permaneceram em estufa por 48 hr a 70 ºC. Após a secagem, foram pesadas, trituradas no *Blender Waring Commercial* e digeridas pela digestão Nitro-Perclórica, conforme procedimento de Tavares, Oliveira e Salgado (2013) apresentado no item 4.2.1.

### 4.4. Condições do Espectrômetro Óptico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

O comprimento de onda utilizado para a leitura do Cd foi de 214,439 nm e para o Pb de 220,353 nm. A elaboração das curvas de calibração do equipamento seguiram as seguintes concentrações de cada metal em conjunto 0 mg $L^{-1}$ (branco), 0,25 mg $L^{-1}$, 0,50 mg $L^{-1}$, 1,00 mg $L^{-1}$, 2,50 mg $L^{-1}$ e 5,00 mg $L^{-1}$.

De acordo com a literatura, os limites aproximados de detecção (LD) do ICP OES são de 0,004 mg $L^{-1}$ para o Cd e de 0,04 mg $L^{-1}$ para o Pb (APHA, 2012) e os limites de quantificação (LQ) podem ser considerados 3,3 vezes os valores dos LDs, sendo, portanto de 0,0132 mg $L^{-1}$ para o Cd e de 0,132 mg $L^{-1}$ para o Pb (WENZL et al. 2016).

### 4.5. Análise dos resultados

Para o cálculo das médias aritméticas foram desconsideradas replicatas com diferença maior que 20% em relação às outras. 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 *software* Excel. Com a análise ANOVA, foi possível verificar se há diferenças estatisticamente significativas entre as amostras analisadas e, o Teste-*t* foi realizado para validação. O nível de significância adotado foi de 5%.

#### 4.5.1. Cálculo da eficiência da remoção

A eficiência do processo de remoção dos metais tanto pela sorção quanto pela fitorremediação foi calculado pela Equação 1 (FAWZY et al., 2016).

*Equação 1* $$R\ (\%) = \frac{(Ci - Cf)}{Ci}\ x\ 100$$

Onde *R* é a eficiência do processo de remoção (%), e *Ci* e *Cf* as concentrações iniciais e finais dos metais nas soluções respectivamente em mg $L^{-1}$.

### 4.5.2. Cálculo da capacidade de adsorção dos tecidos vegetais

A capacidade de adsorção, que é a capacidade do biossorvente em remover os metais foi calculada utilizando a Equação 2. A partir do resultado desta equação é possível comparar as duas técnicas de remoção de metais em mg de metal por grama de biomassa.

*Equação 2*

$$q = \frac{(Ci - Cf) x\, V}{w}$$

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). A subtração (*Ci–Cf)* resulta na concentração de metal retido na biomassa, sendo esta subtração utilizada para o ensaio de biossorção. Como no ensaio de fitorremediação foi realizada a digestão do tecido vegetal, a concentração utilizada para o cálculo do *q* foi a mesma obtida pela leitura no ICP OES.

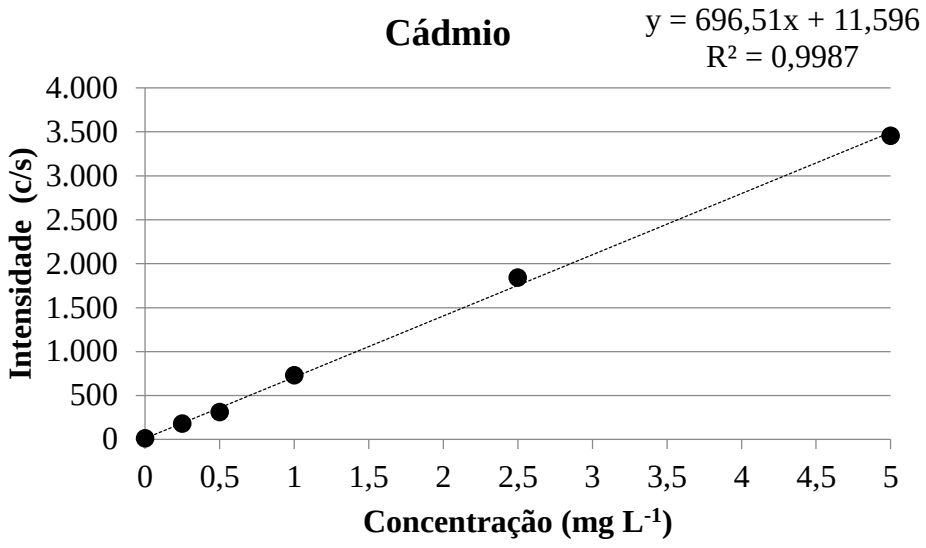
Os valores obtidos no ensaio de biossorção foram multiplicados por 20 em razão da quantidade inicial de biomassa utilizada para o ensaio, ou seja, 50 mg vezes 20 é igual a 1 grama. E os valores para o cálculo do *q* da fitorremediação foram divididos por 66,7 que foi o fator de diluição ao final do processo de digestão das amostras.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Equações dos gráficos e Coeficiente de correlação ($R^2$) – ICP OES

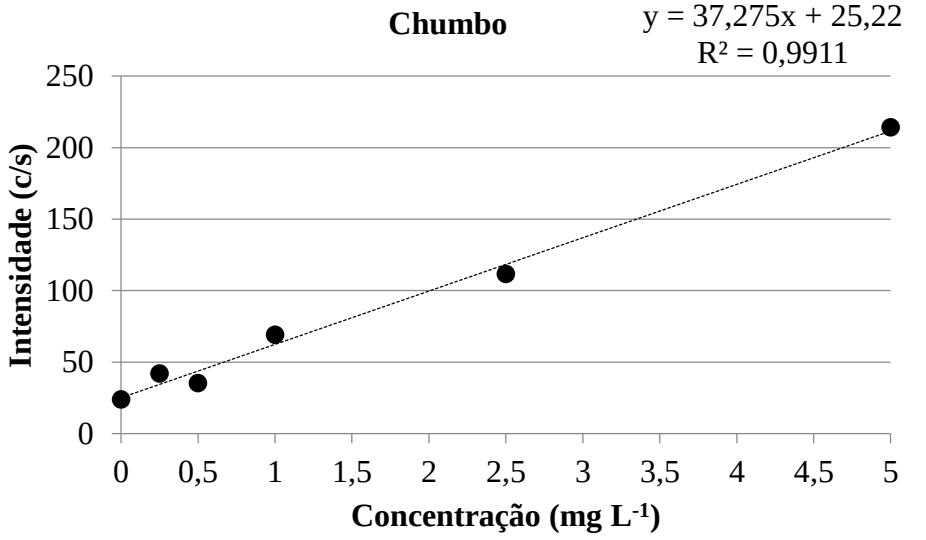
Com as intensidades obtidas por meio das leituras no ICP OES, foram obtidas as equações dos gráficos e os coeficientes de correlação ($R^2$) a partir do *software* ICP Expert II e o gráfico da equação da reta foi construído com o *software* Excel (**Figuras 10** e **11**).

**Figura 10** - Curva de calibração para o Cd.




Fonte: Autora (2018).

**Figura 11** - Curva de calibração para o Pb.




Fonte: Autora (2018).

### 5.2. Concentrações iniciais de Cd e Pb nas amostras de plantas utilizadas para os ensaios de biossorção e de fitorremediação

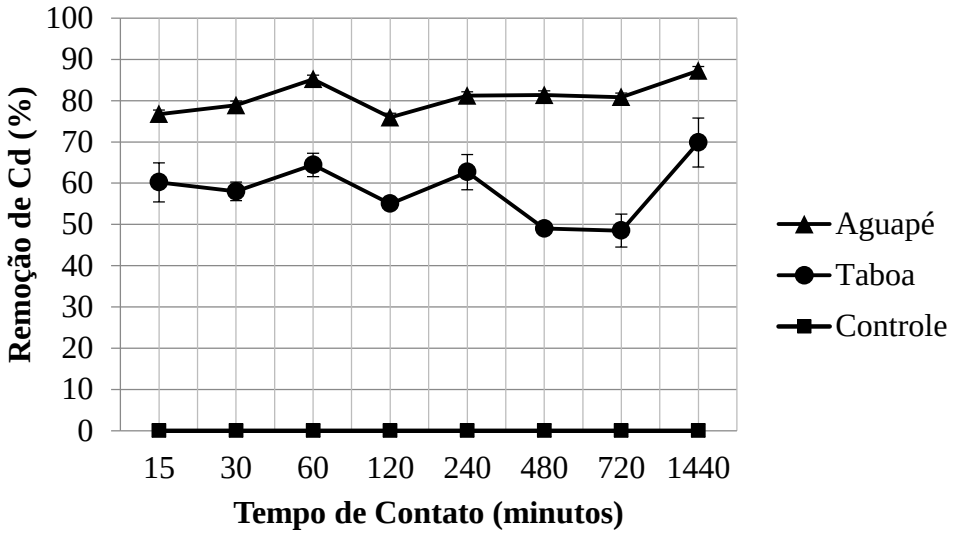
Estes ensaios tiveram o objetivo de quantificar a presença dos metais Cd e Pb nas macrófitas aquáticas utilizadas no experimento. Os resultados não indicaram a presença dos metais nas plantas. O fato de não ocorrer a detecção dos metais Cd e Pb nas biomassas secas não significa que estes elementos não estejam presentes no tecido

vegetal da planta, podendo estar em concentrações abaixo do limite de detecção do método.

### 5.3. Biossorção

Para o Cd, os efeitos do tempo de contato em sua remoção pelas diferentes biomassas podem ser observados na **Figura 12**.

**Figura 12** – Remoção média de Cd em porcentagem pelas biomassas secas de Aguapé e Taboa e os respectivos desvios padrão (n=3).




Fonte: Autora (2018).

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 inicial de metal é alta no início devido à grande área superficial das biomassas disponível para adsorção dos metais, porém, em seguida, permanece constante. Este fato ocorre em razão do número de sítios ativos da biomassa serem fixos e, conforme vão sendo ocupados, a sorção permanece constante devido a 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, analisou-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* para remoção de Cd de uma solução aquosa (condições: pH 6, 175 rpm, temperatura 25 ± 0,5 ºC 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 este 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 pelas 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 $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^{+}$ e $Na^{+}$ e complexação superficial com grupos contendo oxigênio, como carboxila (-COOH), hidroxila (-OH) e carbonila (-C=O), precipitação ou co-precipitação na superfície da biomassa nas formas de $CdCO_3$, $Cd_3(PO_4)_2$ 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* (3,84). Ao incluir os tempos de contato 480 min, 720 min e 1440 min, o valor do *F* (7,76) tornou-se maior que o *F-crítico* (2,91), ou seja, perdeu a eficiência na remoção e consequentemente, o equilíbrio.

Fawzy et al. (2016) obtiveram eficiência de remoção de Cd semelhante à encontrada neste trabalho utilizando a biomassa seca de *Typha dominguensis*. 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 onde 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 ºC, 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%. Estes 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 o 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 dos 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.

A fim de entender os mecanismos e caracterizar visualmente a superfície das biomassas secas de Aguapé e Taboa antes e após a sorção de metais, alguns pesquisadores realizam a avaliação da superfície do material por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Tang et al. (2017) caracterizaram a superfície da biomassa seca ativada de *Typha angustifolia* e verificaram que ela tem uma estrutura cilíndrica irregular com superfície rugosa e poros irregulares. Os resultados de Fawzy et al. (2016) indicaram que a textura da superfície da biomassa da *Typha dominguensis* antes da adsorção era lisa e íntegra e, após a adsorção, se tornou rugosa e irregular, indicando a captura de grande quantidade de íons e concluíram que a troca iônica desempenha um papel importante no processo de adsorção na superfície da biomassa. Zheng et al. (2016) caracterizaram a superfície da biomassa seca ativada da raiz de *Eichhornia crassipes* utilizando o MEV. Seus resultados indicaram que a superfície é rugosa e por isso também favorece a sorção de metais. Ding et al. (2016) caracterizaram a biomassa seca ativada de *Eichhornia crassipes* antes da adsorção e verificaram que a superfície era extremamente áspera e a estrutura dos poros irregulares e, após a adsorção

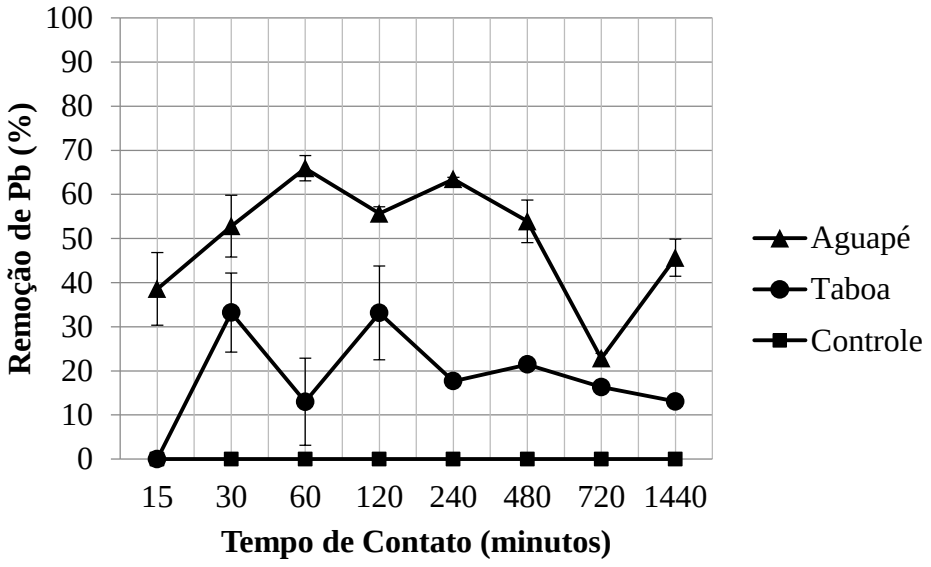
de Cd e Pb, a superfície se mostrou recoberta pelos metais, além disso, foram observadas partículas caracterizadas como os metais precipitados na superfície.

Fawzy et al. (2016), por meio da análise de Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), que é uma técnica utilizada para verificar a estrutura molecular da matéria, verificaram que, com relação à remoção do Cd pela biomassa seca de *Typha dominguensis*, os grupos funcionais hidroxila (–OH), alcanos (-C-H), carbonila (-C=O) e carboxila (–COOH) da superfície da biomassa da planta participam do processo de remoção de metais de soluções aquosas (IBRAHIM et al., 2012).

Outros pesquisadores foram além e estudaram os efeitos competitivos de outros íons metálicos na remoção do Cd pelas biomassas secas de *Eichhornia crassipes* e *Typha dominguensis* a fim de descobrir como eles interferem no processo de adsorção. Além disso, puderam verificar os mecanismos de sorção destes íons pelas biomassas secas. Os resultados indicaram que os cátions $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^{+}$ e $Na^{+}$ são liberados na solução na presença do Cd promovendo a troca iônica, principalmente entre os cátions $Ca^{2+}$ e $Mg^{2+}$ (MURITHI et al., 2014; ZHENG et al., 2016).

Para o Pb, a eficiência no processo de remoção pelas biomassas secas pode ser verificada na **Figura 13**.

**Figura 13** – Remoção média de Pb em porcentagem pelas biomassas secas de Aguapé e Taboa e os respectivos desvios padrão (n=3).




Fonte: Autora (2018).

Para o Aguapé, a remoção de Pb apresentou dados aos 15 min de ensaio, entretanto, no mesmo intervalo de tempo não foi detectada a remoção do metal pela biomassa da Taboa, fato que aconteceu após 30 min do início do experimento.

A partir de análises estatísticas (ANOVA) observou-se que nos intervalos de remoção analisados houve diferença estatística significativa na remoção do Pb para a biomassa seca do Aguapé, onde o *F* (20,58) tem valor maior que o *F-crítico* (3,01). O equilíbrio de remoção de Pb pela biomassa seca do Aguapé foi atingido e mantido nos intervalos de 15 min e 30 min, quando o valor de *F* (4,40) se apresentou menor que o valor de *F-crítico* (10,13).

A biomassa seca da Taboa manteve a remoção de Pb constante em todos os tempos de contato, excluindo-se o tempo de 15 min onde não ocorreu a remoção (*F* = 2,28 e *F-crítico* = 3,87). Conclui-se desta maneira, que a remoção de Pb pela biomassa seca de Aguapé se mantém constante à partir dos 15 min até os 30 min e da Taboa o equilíbrio é atingido e mantido constante após 30 min do início do ensaio.

Em condições experimentais diferentes, porém, com objetivos semelhantes, Ibrahim et al. (2012) estudaram a remoção de Cd e Pb pela biomassa seca de *Eichhornia crassipes* em soluções aquosas. A sorção de Cd e Pb ocorreu rapidamente nos primeiros 30 min e o equilíbrio foi atingido aos 60 min sendo de aproximadamente de 79,43% para o Cd e 93,46% para o Pb. A concentração de metais utilizada foi de 50 mg $L^{-1}$, pH 5,0, 5,0 g $L^{-1}$ de biossorvente e 120 min de tempo de contato.

Por meio do Teste-*t* de duas amostras presumindo variâncias diferentes, o resultado obtido indicou que há diferença significativa na remoção do Pb pelas duas biomassas secas, sendo a remoção média do Aguapé igual à 51,45% e da Taboa igual à 21,12%, portanto, mais uma vez, a biomassa seca do Aguapé se mostrou mais eficiente na remoção do metal que a biomassa seca da Taboa. Nesta análise excluiu-se da amostragem o valor inicial de 15 min, onde não houve remoção para a Taboa.

Aprofundando os mecanismos e estruturas relacionas ao processo de sorção de metais, Liu et al. (2011) caracterizaram a biomassa seca de *Typha angustifolia* antes e depois da sorção do Pb, por meio da Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR) com o objetivo de determinar os principais grupos funcionais da superfície da biomassa que participam da sorção do Pb. Seus resultados indicaram que os grupos funcionais hidroxila (-OH), amino ($-NH_2$) e carboxila (-COOH) são os principais responsáveis para a adsorção do Pb. Para verificar a contribuição destes grupos funcionais na remoção do Pb, os mesmos pesquisadores

bloquearam estes grupos e os resultados indicaram que a remoção do Pb caiu nitidamente após o bloqueio. Quando os grupos hidroxila (-OH) e amino (-$NH_2$) são bloqueados, a adsorção pela planta cai 36,70%. Já, ao bloquearem o grupo carboxila (-COOH), a redução na adsorção foi de 46,14% quando comparadas a biomassa original. Segundo estes pesquisadores, como a área específica superficial e o volume de poros da biomassa são pequenos, a interação física no processo de adsorção de Pb não é substancial. A adsorção do Pb pela biomassa da *Typha angustifolia* é atribuída, principalmente, a mecanismos de troca iônica, complexação e pontes de hidrogênio entre os íons $Pb^{2+}$ e os grupos funcionais da superfície da biomassa.

Tang et al. (2017) compararam os mecanismos de remoção e adsorção de Cd e Pb de soluções aquosas a partir da ativação dos carbonos das partes aéreas da biomassa de *Typha angustifolia*. Eles verificaram que a adsorção do Pb está relacionada à troca iônica entre os íons $Pb^{2+}$ e $H^{+}$ dos grupos que contém o oxigênio (-OH, -COOH, -CHO) e a formação de complexos devido a atração eletrostática entre o $Pb^{2+}$ e a desprotonação do grupo hidroxila (-OH). Quando os mesmos pesquisadores avaliaram o efeito competitivo de NaCl (competição iônica) e ácidos húmicos (matéria orgânica dissolvida), perceberam que a remoção de Cd e Pb foi reduzida com o aumento do NaCl, porém, foi positivamente afetada pela presença da matéria orgânica dissolvida, devido a precipitação dos metais.

Ding et al. (2016) analisaram o espectro FTIR da biomassa seca ativada de *Eichhornia crassipes* antes e depois da adsorção de Cd e Pb. Seus dados indicaram os grupos carbonila (C=O), hidroxila (-OH) e carboxila (-COOH) o que significa que os principais mecanismos de adsorção estão relacionados aos grupos funcionais da biomassa ativada. Além disso, múltiplos mecanismos estão envolvidos na sorção de metais como a troca iônica, atração eletrostática, complexação superficial, adsorção física, co-precipitação e precipitação superficial.

Quando o Pb está em uma solução multi-elementar, os resultados obtidos pela avaliação dos grupos funcionais que atuam na sorção não apresentam grandes diferenças. Abdel-Ghani, Hegazy e El-Chagaby (2009) analisaram o espectro da FTIR da biomassa seca de *Typha dominguensis* antes e depois do contato com uma solução multimetais ($Al^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Zn^{2+}$ e $Pb^{2+}$). Os resultados indicaram alterações e desvios nos picos referentes aos grupos hidroxila (–OH), amino (-$NH_2$), alcano (-C-H), carbonila (-C=O) e carboxila (-COOH), indicando que existe um processo na ligação dos metais à superfície da biomassa.

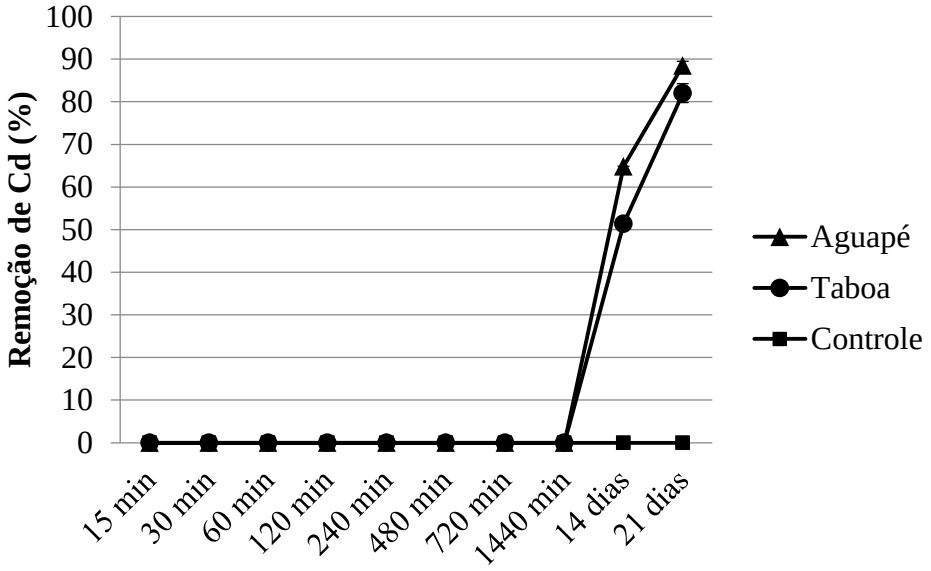
De acordo com Tang et al. (2017) o processo de adsorção pode ser dividido em três etapas: transferência de massa, difusão intrapartícula e reação química no adsorvente. A diferença de concentração entre o adsorvente e a solução é a principal força de difusão do adsorbato. A rápida adsorção inicial de Cd e Pb ocorre devido aos sítios de adsorção das biomassas e a grande taxa de difusão de Cd e Pb. Em seguida, ocorre a estabilização do sistema devido à saturação dos sítios ativos e repulsão eletrostática entre os íons dos metais e o adsorvente, o que acaba restringindo os sítios de adsorção disponíveis. Além disso, os processos de adsorção e dessorção coexistem no sistema, implicando no equilíbrio do processo de adsorção e, como consequência, não atingirá os 100% de adsorção devido à competição entre os íons.

### 5.4. 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 1440 min) apresentaram concentrações muito semelhantes às dos controles, o que significa que não houve a remoção dos metais.

A concentração média de Cd nos grupos controles aos 14 e 21 dias foram de 4,47 e 5,50 mg $L^{-1}$, respectivamente. A remoção média de Cd pelo Aguapé aos 14 dias foi de 64,84% (1,57 mg $L^{-1}$) e de 88,50% (0,63 mg $L^{-1}$) aos 21 dias. Para a Taboa, a remoção média foi de 51,40% (2,17 mg $L^{-1}$) e 82,01% (0,99 mg $L^{-1}$) 14 e 21 dias respectivamente. Estes dados podem ser observados na **Figura 14**.

**Figura 14** - Remoção média de Cd em porcentagem por fitorremediação utilizando o Aguapé e Taboa e os respectivos desvios padrão (n=3).




Fonte: Autora (2018).

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 Taboa.

Yapoga, Ossey e Koumé (2013) utilizaram *Eichhornia crassipes* para a remoção de Zn, Cd, Cu e Cr (em concentrações de µg $L^{-1}$) 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 µg $L^{-1}$ e, após 10 dias de ensaio, caiu para aproximadamente 0,2 µg $L^{-1}$, indicando remoção aproximada de 71%.

Mohamad e Latif (2010) estudaram a remoção de Cd e Zn de soluções sintéticas utilizando *Eichhornia crassipes*. A concentração de Cd nas soluções era de 0,5, 2,0 e 4,0 mg $L^{-1}$ e os testes tiveram a duração de 2 horas, 4, 8 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 mg $L^{-1}$ de Cd na solução, após duas 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*, 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 dessa capacidade começar a declinar aos 20 mg $L^{-1}$, o acúmulo ainda é maior que à 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* 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 $L^{-1}$).

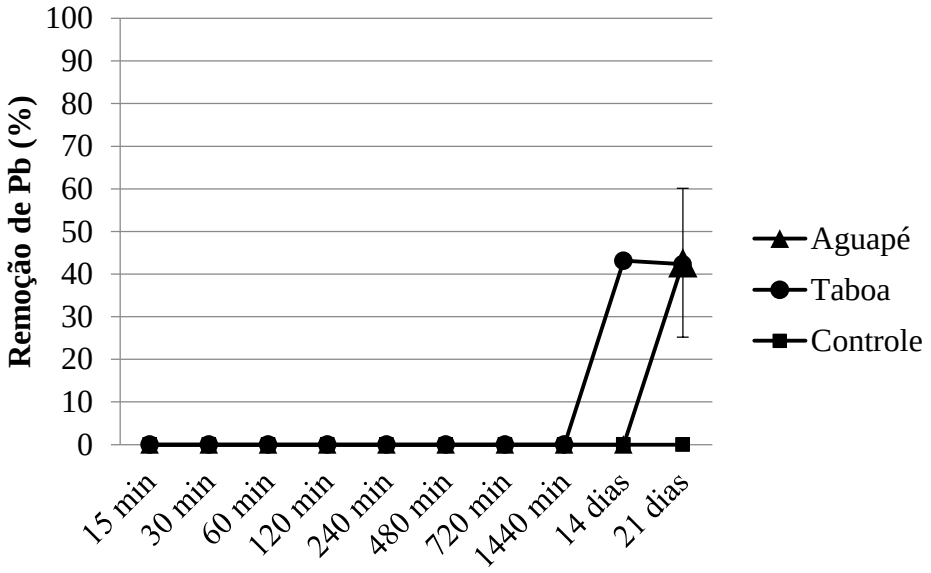
Li et al. (2015) avaliaram os efeitos do Cd na *Eichhornia crassipes* e concluíram que esta planta é capaz de normalizar suas funções fisiológicas mesmo em contato com uma concentração de Cd de 100 mg $L^{-1}$, indicando sua forte resistência à contaminação e potencial para remoção do metal da água.

O trabalho de Xu et al. (2011) avaliou os mecanismos de desintoxicação de Cd pela Taboa (*Typha angustifolia*). Seus resultados indicaram que o Cd se acumula principalmente nas raízes das plantas em relação às partes aéreas e que a concentração inicial de 5,0 mg $L^{-1}$ de Cd não impede o crescimento da planta, entretanto, afeta algumas funções fisiológicas. O ensaio durou 25 dias e foi verificado um acúmulo de 7.387 µg de Cd na planta inteira.

Para o Pb, a concentração média de metais nos grupos controles foi de 1,97 mg $L^{-1}$ e 1,10 mg $L^{-1}$ após 14 e 21 dias de ensaio. A remoção pelo Aguapé ocorreu somente após 21 dias (0,63 mg $L^{-1}$) de experimento, com um desvio padrão relativamente alto (17,46%), já para a Taboa a remoção ocorreu aos 14 dias (1,12 mg $L^{-1}$) e permaneceu com valor semelhante após 21 dias (0,63 mg $L^{-1}$), conforme pode ser verificado na **Figura 15**. Aos 21 dias de experimento, a remoção média do Pb pelo Aguapé foi de 42,64% e da Taboa de 42,32%.

Nos intervalos de 15 min a 14 dias, as concentrações de Pb na solução amostrados nos tratamentos com o Aguapé estavam muito semelhantes aos dados dos controles, por isso, foi considerado que não houve a remoção. Da mesma maneira, para Taboa, as mesmas considerações são válidas nos intervalos de 15 min a 1440 min.

**Figura 15 -** Remoção média de Pb em porcentagem por fitorremediação utilizando o Aguapé e Taboa e os respectivos desvios padrão (n=3).




Fonte: Autora (2018).

Por meio do teste-*t* verificou-se que não houve diferença significativa na remoção do Pb pelo Aguapé e Taboa.

No estudo de Aisien, Faleye e Aisien (2010) foi verificada a remoção de Cd, Pb e Zn de soluções aquosas ou nutritivas pela *Eichhornia crassipes* com variáveis diferentes das realizadas neste trabalho, como, duração, pH de trabalho, concentração dos metais utilizados, entre outras. Tanto para o Cd quanto para o Pb, a remoção inicial ocorreu na primeira semana do ensaio. Para o Cd, na segunda e terceira semanas (14 e 21 dias), em pH 4,5 houve remoção aproximada de 18%, e ao pH 6,8, a remoção aos 14 e 21 dias foi de aproximadamente 29% e 41%, respectivamente. Para o Pb, na segunda semana, em pH 4,5 a remoção foi de aproximadamente 22% e na terceira semana de 28,2% e para o pH 6,8 as remoções na segunda e terceira semana foram de aproximadamente 25% e 32%, respectivamente.

Smolyakov (2012) estudou a remoção de Zn, Cu, Pb e Cd por *Eichhornia crassipes* em um sistema que simulava um ambiente aquático natural. Em um dos ambientes criados o pH foi mantido em 6 e em outro em 8 ± 0,2. A concentração de metais nas soluções foram de 500 (Zn), 250 (Cu), 250 (Pb) e 50 (Cd) µg $L^{-1}$. O trabalho durou 8 dias e foi constatada rápida remoção dos metais na seguinte ordem, Pb ≅ Cu >> Cd ≅ Zn, sendo que as maiores taxas de remoção ocorreram no pH 8 e não no pH 6. De acordo com este autor, a rápida remoção inicial em razão da introdução do metal no sistema está relacionada à biossorção pelos grupos funcionais presentes nas raízes das

plantas. Um segundo estágio da remoção dos metais pelas plantas envolve a bioacumulação dos metais nas raízes e a transferência para as partes aéreas. Esse processo ocorre mais lentamente e, por isso, define o que seria um segundo estágio da remoção dos metais da água.

Mohamad e Latif (2010), estudaram os efeitos na *Eichhornia crassipes* da presença de Cd na concentração de 4 mg $L^{-1}$. Foi observado que a esta concentração o metal é absorvido pela planta e não inibe o seu crescimento relativo. No estudo de Pereira et al. (2014) o Pb, à mesma concentração, promove mudanças fisiológicas na *Eichhornia crassipes*, entretanto, não impede o seu crescimento e absorção. Levando estas informações em consideração, neste trabalho a mesma concentração inicial foi utilizada para a Taboa. No estudo Alonso-Castro et al. (2009) foi avaliada a influencia do Cd e do Pb no crescimento da *Typha latifolia* e os resultados indicaram que tanto para a concentração inicial de 5 e 7 mg $L^{-1}$ de Cd e Pb, não há alteração no crescimento relativo da planta.

Oliveira et al. (2018) avaliaram como o Cd afeta o crescimento relativo e a morfologia da folha da *Typha dominguensis*. Seus resultados mostraram que a maior parte do Cd se acumulou nas raízes das plantas. Outro fato observado em relação ao acúmulo de metais em suas raízes, quando comparado às partes aéreas, está relacionado às barreiras protetoras (apoplastos) presentes na raiz das plantas que impedem o transporte dos poluentes para os tecidos fotossintéticos. Nos resultados de Lyubenova et al. (2012) a penetração do Pb para os tecidos vasculares das raízes e rizomas da planta é impedida por uma barreira no apoplasto da *Typha latifolia*, sendo o Pb acumulado principalmente nas células do tecido epidérmico e cortical. O Cd encontrado nas raízes dessas plantas está associado às cargas negativas das paredes celulares, evitando sua translocação para a parte aérea e possíveis danos a esse órgão, o que pode afetar a fotossíntese (YAPOGA; OSSEY; KOUAMÉ, 2013; RODRIGUES et al., 2016).

O acúmulo de metais nas raízes das plantas ocorre pelo processo de precipitação e co-precipitação realizada pela ação de microrganismos que se propagam em sua rizosfera e são responsáveis pela imobilização e remoção dos metais por essas plantas (SYUKOR et al., 2016). O Aguapé e outras plantas aquáticas com um sistema radicular grande proporcionam um ambiente adequado para o crescimento de microrganismos, como bactérias aeróbias que utilizam os nutrientes do meio e produzem compostos inorgânicos que são utilizados pelas plantas (MISHRA; MAITI, 2017).

Além da ação dos microrganismos, outra forma está sendo relacionada à tolerância e acúmulo das plantas aos metais. A parede celular das células das raízes mantem contato direto com os metais tóxicos ligando-se a eles. Essa ligação ocorre devido à presença de microporos carregados negativamente com grupos carboxílicos em sua estrutura e funcionam como locais de ligação e troca de cátions (RODRIGUES et al., 2016). A absorção de metais pelas plantas ocorre pela captação passiva via microporos existentes nas paredes das células da raiz. Esses microporos da parede celular existem dentro de uma rede composta de celulose, hemicelulose, pectinas e glicoproteínas, sendo muitas delas carregadas negativamente em razão da presença dos grupos carboxílicos que atuam como sítios de ligação catiônica. Metais potencialmente tóxicos são preferencialmente atraídos e ligados a esses sítios de troca iônica que existem no córtex das paredes celulares das raízes (SINGH; RICHA; ARCHANA, 2011). Além da adsorção, ocorre a absorção dos metais (o transporte para o interior das células vegetais) que é responsável por outro estágio de remoção de metais de uma solução (LI et al., 2016), nesse caso, o processo pode ser considerado de fitoacumulação.

A fitorremediação de ambientes contaminados por metais potencialmente tóxicos pode ocorrer pelos processos de fitoacumulação, fitoestabilização, fitovolatilização (no caso de Hg e Se) e rizofiltração, sendo as duas primeiras as subcategorias mais relevantes para a fitorremediação de metais de solos e águas contaminadas (BERNARDINO et al., 2016; MAHAR et al., 2016).

Segundo Borker et al. (2013) e Oliveira et al. (2018), a *Typha dominguensis* e a *Eichhornia crassipes* são plantas também indicadas para atuar por meio processo de rizofiltração. Apesar de, neste trabalho não terem sido analisadas as partes da planta separadas (raízes e partes aéreas) para verificar a concentração de metais em cada uma, os dados da literatura, já apresentados anteriormente, corroboram tal fato).

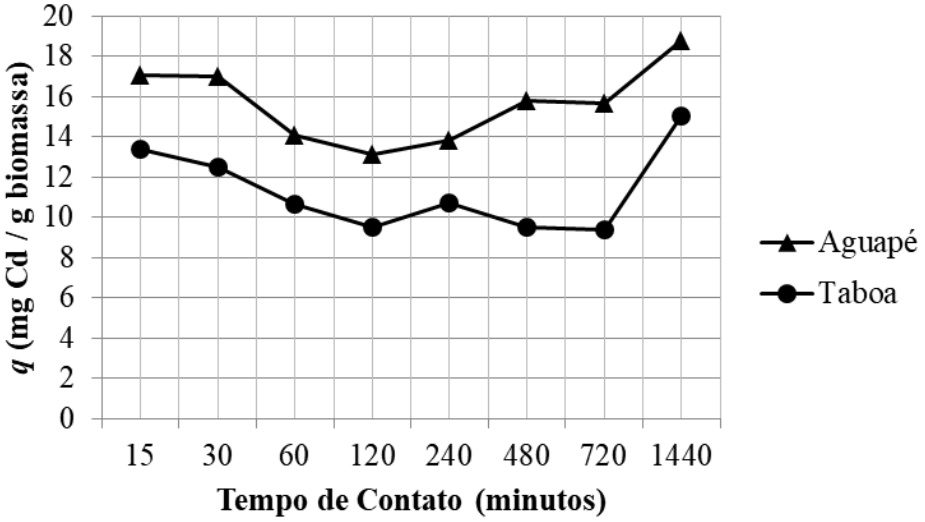
### 5.5. Comparação da remoção de Cd e Pb pelas duas tecnologias (biossorção *versus* fitorremediação)

O cálculo do *q* evidencia a quantidade de metal que ficou retido na biomassa da planta. Nas **Figuras 16** e **17** são apresentados os valores de *q* para o Cd e o Pb para as biomassas secas de Aguapé e Taboa de acordo com os tempos de contato.

Para o Aguapé o *q* máximo foi obtido no tempo de contato de 1440 min com valor de 18,81 mg de Cd por g de biomassa e o valor mínimo de 13,13 mg $g^{-1}$ no tempo de 120 min. Para a Taboa, o valor máximo também ocorreu no tempo de contato de 1440 min, já o mínimo ocorreu aos 720 min de ensaio com os valores de 15,06 mg $g^{-1}$ e 9,41 mg $g^{-1}$, respectivamente.

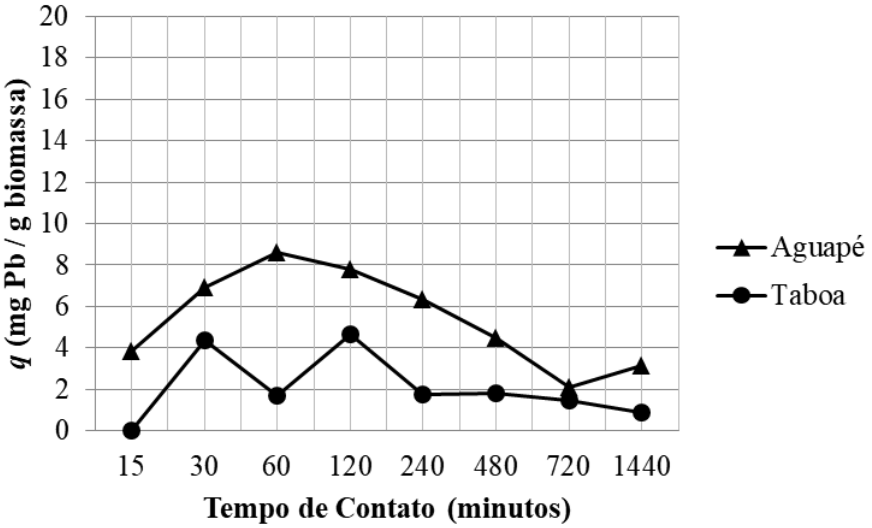
Em relação ao Pb, o *q* máximo para o Aguapé ocorreu aos 60 min com valor de 8,60 mg $g^{-1}$ e o mínimo aos 720 min retenção de 2,09 mg $g^{-1}$. Para a Taboa, a retenção máxima foi de 4,66 mg $g^{-1}$ aos 120 min e a mínima (desconsiderando o tempo de 15 min) de 0,90 mg $g^{-1}$ com 1440 min de ensaio.

**Figura 16** – Concentração de Cd (mg de metal por grama de biomassa) nas biomassas secas de Aguapé e Taboa em diferentes tempos de contato (n=3).




Fonte: Autora (2018).

**Figura 17 -** Concentração de Pb (mg de metal por grama de biomassa) nas biomassas secas de Aguapé e Taboa em diferentes tempos de contato (n=3).




Fonte: Autora (2018).

Para a fitorremediação, os valores de *q* foram calculados ao término dos 21 dias de ensaio. A concentração de Cd na biomassa do Aguapé foi de 3,22 mg $g^{-1}$ e de 5,00 mg $g^{-1}$ na Taboa. Para o Pb foi de 4,28 mg $g^{-1}$ no Aguapé e 2,39 mg $g^{-1}$ na Taboa.

A **Tabela 3** apresenta os dados quantitativos de metais acumulados nas biomassas das plantas após os ensaios de biossorção e fitorremediação.

**Tabela 3** – Comparação das retenções máximas de Cd e Pb por g de biomassa de Aguapé e Taboa**.**

| *q* | Biossorção (mg $g^{-1}$) | | Fitorremediação (mg $g^{-1}$) | |
|---|---|---|---|---|
| | Cd | Pb | Cd | Pb |
| Aguapé | 18,81 | 8,60 | 3,22 | 4,28 |
| Taboa | 15,06 | 4,66 | 5,00 | 2,39 |

Fonte: Autora (2018).

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 e o Cd, a retenção pela biossorção foi 5,8 vezes maior que a fitorremediação, já para a Taboa e o Cd a relação foi 3,0 vezes maior. Com relação ao Pb, para o Aguapé a retenção pela biossorção foi 2 vezes maior e para a Taboa, 1,9 vezes maior que a da fitorremediação.

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 e Pb. O fato de que outros íons na solução afetam a remoção de metais, por exemplo, foi estudado por Murithi et al. (2014). Estes pesquisadores estudaram os efeitos dos íons de $Na^{+}$, $K^{+}$, $Mg^{2+}$ e $Ca^{2+}$ no processo de adsorção de $Cd^{2+}$ pela biomassa seca de *Eichhornia crassipes*. 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*. Seus resultados indicaram uma capacidade de adsorção do Pb de 24,01 mg $g^{-1}$ e de 9,92 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 que o Pb ter características químicas diferentes, como a de ser o íon mais eletronegativo e tem 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 e Pb (entre outros metais), a concentração de Cd na biomassa seca de *Eichhornia crassipes* foi de 1,72 mg $g^{-1}$ e de 0,80 mg $g^{-1}$ de Pb. Em uma concentração de 30 mg $L^{-1}$ a concentração de Cd e Pb na biomassa foi de 1,98 e 0,95 mg $g^{-1}$, respectivamente. Neste 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 nestes 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 são em parte responsáveis 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).

Li et al. (2016) estudaram a concentração de metais no tecido de *Eichhornia crassipes* que ficaram em contato com água proveniente de um lago contaminado com soluções separadas contaminadas com Cd (10 mg $L^{-1}$) e Pb (10 mg $L^{-1}$). 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 mg $g^{-1}$ de Cd e 2,70 mg $g^{-1}$ de Pb. Comparando com os resultados obtidos no trabalho de Li et al (2016), a remoção dos metais ocorreu com menor tempo, quando comparado com o presente trabalho.

Azimi et al. (2017) elaboraram um artigo de revisão sobre a remoção de metais potencialmente tóxicos de efluentes industriais por diferentes estratégias de remoção. Neste trabalho, os autores abordaram os mecanismos e as eficiências de cada tipo de método de remoção. Os dados apresentados na **Tabela 4** são um recorte das melhores taxas de remoção dos metais Cd e Pb pelas estratégias listadas. Nela também foram inseridos os resultados obtidos no presente trabalho e trabalhos de outros autores, em relação às maiores taxas de remoção dos metais pela biossorção e fitorremediação.

**Tabela 4** – Tabela comparativa entre estratégias de remoção de Cd e Pb.

| Metal | Estratégia de remoção | Concentração inicial (mg $L^{-1}$) | Remoção (%) | Fonte |
|---|---|---|---|---|
| Cd | **Biossorção (Aguapé)** | **4** | **87,25** | **Presente trabalho** |
| | Biossorção (Aguapé) | 50 | 79,43 | (IBRAHIM et al., 2012) |
| | **Biossorção (Taboa)** | **4** | **69,86** | **Presente trabalho** |
| | Biossorção (Taboa) | 50 | 78,1 | (FAWZY et al., 2016) |
| | Biossorção (folhas de Taboa) | 25 | 86,04 | (SHARAIN-LIEW; JOSEPH; HOW, 2011) |
| | Eletrocoagulação | 20 | 98,3 | (AZIMI et al., 2017) |
| | Eletroflotação | 100 | 98,8 | |
| | **Fitorremediação (Aguapé)** | **4** | **88,50** | **Presente trabalho** |
| | Fitorremediação (Aguapé) | 0,007 | 71 | (YAPOGA; OSSEY; KOUAMÉ, 2013) |
| | Fitorremediação (Aguapé) | 0,068 | 95,59 | (AJAYI; OGUNBAYO, 2012) |
| | Fitorremediação (Aguapé) | 1 | 41 | (AISIEN; FALAYE; AISIEN, 2010) |
| | Fitorremediação (Aguapé) | 0,5 | 100 | (MOHAMAD; LATIF, 2010) |
| | **Fitorremediação (Taboa)** | **4** | **82,01** | **Presente trabalho** |
| | Fitorremediação (Taboa) | 5 | 41 | (ALONSO-CASTRO et al., 2009) |
| | Nanofiltração | 0,02 | 100 | (AZIMI et al., 2017) |
| | Precipitação química (adsorvente a 20 g $L^{-1}$) | 100 | 68,5 | |

**Tabela 5 (cont.)** – Tabela comparativa entre estratégias de remoção de Cd e Pb.

| Metal | Estratégia de remoção | Concentração inicial (mg $L^{-1}$) | Remoção (%) | Fonte |
|---|---|---|---|---|
| Pb | **Biossorção (Aguapé)** | **4** | **65,92** | **Presente trabalho** |
| | Biossorção (Aguapé) | 50 | 93,46 | (IBRAHIM et al., 2012) |
| | Biossorção (Aguapé) | 10 | 93 | (MURITHI; ONINDO; MUTHAKIA, 2012) |
| | **Biossorção (Taboa)** | **4** | **33,21** | **Presente trabalho** |
| | Biossorção (folhas de Taboa) | 25 | 86 | (SHARAIN-LIEW; JOSEPH; HOW, 2011) |
| | Eletrocoagulação | 9 | 96,7 | (AZIMI et al., 2017) |
| | Eletroflotação | 10 | 100 | |
| | **Fitorremediação (Aguapé)** | **4** | **42,64** | **Presente trabalho** |
| | Fitorremediação (Aguapé) | 5 | 32 | (AISIEN; FALAYE; AISIEN, 2010) |
| | **Fitorremediação (Taboa)** | **4** | **42,32** | **Presente trabalho** |
| | Fitorremediação (Taboa) | 5 | 89 | (ALONSO-CASTRO et al., 2009) |
| | Precipitação química (adsorvente a 3 $gL^{-1}$) | 100 | 99,8 | (AZIMI et al., 2017) |
| | Nanofiltração | 5 | > 99 | |
| | Ultrafiltração | 320 | 99,9 | |
| Cd e Pb Simultâneos | Biossorção (Aguapé) | 10 (Cd) | 42,93 | (GONÇALVES-JUNIOR et al., 2009) |
| | | 7,5 (Pb) | 38,53 | |
| | Fitorremediação (Aguapé) | 0,07 (Cd) | 39,70 | (KUMARI; TRIPATHI, 2015) |
| | | 0,06 (Pb) | 40 | |

Fonte: Autora, 2018

As condições de realização de cada ensaio apresentam grande variabilidade, assim como os resultados obtidos. Baseado nessas informações, não é possível identificar pontualmente, qual tecnologia entre as apresentadas é a melhor. O tratamento de efluentes é um processo muito vasto, com diversos interferentes e muito dinâmico. Cada tipo de efluente deve ser tratado baseado no estudo das suas qualidades originais e nos resultados finais esperados.

## 6. CONCLUSÃO

As macrófitas aquáticas Aguapé e Taboa mostraram-se capazes de remover parcialmente os metais Cd e Pb de soluções aquosas, tanto no ensaio de biossorção quanto 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. Este tempo de contato também foi considerado o início do equilíbrio na remoção dos metais. Para o Aguapé após os 15 min de ensaio não houve diferenças significativas nas taxas de remoção quando comparados aos tempos de contato subsequentes. 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 subsequentes (720 min e 1440 min). Em relação ao Pb, a remoção pelo Aguapé foi iniciada aos 15 min de tempo de contato, porém, para a Taboa, a remoção foi iniciada após 30 minutos de ensaio. Para este metal, em relação ao Aguapé, o equilíbrio de remoção foi iniciado aos 15 min e mantido até os 30 min. Nos tempos de contato subsequentes não foi identificado o equilíbrio na remoção em razão dos valores estatísticos obtidos. Para a Taboa, a remoção e o equilíbrio foram iniciados após 30 min de ensaio e permaneceram até o término do mesmo.

Os ensaios de fitorremediação das soluções nutritivas contaminadas por Cd pelo Aguapé e Taboa apresentaram dados de remoção a partir dos 14 dias de contato e ocorreram até os 21 dias, quando o ensaio foi encerrado. Seguindo o mesmo período, a Taboa removeu o Pb, entretanto, o Aguapé removeu o Pb após 21 dias de contato com a solução contaminada.

Quando se comparam as tecnologias, em razão da quantidade de metais acumulados nos tecidos vegetais, os resultados obtidos pela biossorção apresentam maior taxa de metais retidos nas biomassas secas que aqueles obtidos pela fitorremediação. Na biossorção, o Aguapé apresentou os valores máximos de 18,8 mg $g^{-}$

$^{1}$ (Cd) e de 8,6 mg $g^{-1}$ (Pb) e a Taboa de 15,0 mg $g^{-1}$ (Cd) e de 4,6 mg $g^{-1}$ (Pb). Na fitorremediação a concentração na biomassa do Aguapé foi de 3,2 mg $g^{-1}$ (Cd) e 4,28 mg $g^{-1}$ (Pb) e de 5,0 mg $g^{-1}$ (Cd) e 2,3 mg $g^{-1}$ (Pb) na Taboa.

Com relação às plantas utilizadas, a biomassa seca do Aguapé apresentou melhores resultados médios na remoção de Cd e Pb 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 dos metais pelas plantas, ou seja, as duas apresentaram as mesmas eficiências de remoção.

Em relação aos mecanismos de remoção de Cd e Pb pelas macrófitas estudadas, conclui-se, baseando em dados da literatura, que participam do processo de fitorremediação três tipos de mecanismos, a fitoacumulação (por acumular metais em raízes e partes aéreas), fitoestabilização (por conter metais estabilizados em suas raízes em razão da precipitação com auxílio de microrganismos e da superfície com microporos que permite a ligação com grupos carboxílicos) e rizofiltração (por ter sido realizado em um sistema hidropônico e os metais estarem nas plantas após o processo de digestão).

## 7. OPORTUNIDADES DE TRABALHOS FUTUROS

Com base na revisão da literatura e nos resultados obtidos, sugere-se como oportunidades para aprimorar os estudos aqui iniciados:

- Avaliar os processos de sorção das biomassas secas em efluentes reais, com diferentes tipos de interferentes e assim avaliar a real eficiência das biomassas na remoção de metais.
- Alterar as condições de realização dos ensaios com as biomassas secas do Aguapé e da Taboa a fim de se identificar as condições de trabalho que poderiam obter uma melhor eficiência na remoção de metais.
- Realizar o ensaio de fitorremediação com maior tempo de contato visando à possibilidade de remover completamente os metais contaminantes.
- Realizar o ensaio de fitorremediação utilizando um efluente real e avaliar as alterações ocorridas em relação à eficiência de remoção.
- Aplicar as diferentes tecnologias de biossorção e fitorremediação em um efluente pré-tratado para verificar a eficiência como uma etapa de polimento.

- Analisar a viabilidade econômica dos processos apresentados neste trabalho, incluindo os descartes dos materiais utilizados, frente às tecnologias convencionais de remoção de metais de águas contaminadas.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

AISIEN, F. A.; FALAYE, O.; AISIEN, E. T. Phytoremediation of Heavy Metals in aqueous Solutions. **Leonardo Journal os Sciences**, v. 17, p. 37-46, 2010.

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.

ALI, H.; KHAN, E.; SAJAD, M. A. Phytoremediation of heavy metals-Concepts and applications. **Chemosphere**, v. 91, n. 7, p. 869–881, 2013.

ALONSO-CASTRO, A. J.; CARRANZA-ÁLVAREZ, C.; ALFARO-DE LA TORRE, M.C.; CHÁVEZ-GUERRERO, L.; GARCÍA-DE LA CRUZ, R.F. Removal and accumulation of cadmium and lead by *Typha latifolia* exposed to single and mixed metal solutions. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 57, n. 4, p. 688–696, 2009.

APHA – **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. RICE, E. W.; BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; CLESCERI, L. S. 22. ed. Washington, USA: *American Public Health Association*, 2012. várias paginações, il. ISBN 9780875530130.

ASSI, M. A.; HEZMEE, M. N. M.; HARON, A. W.; SABRI, M. Y. M.; RAJION, M. A. The detrimental effects of lead on human and animal health. **Veterinary World**, v. 9, n. 6, p. 660–671, 2016.

AZIMI, A.; AZARI, A.; REZAKAZEMI, M.; ANSARPOUR, M. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review. **ChemBioEng Reviews**, v. 4, n. 1, p. 37–59, 2017.

BERNARDINO, C. A. R.; MAHLER, C. F.; PREUSSLER, K. H.; NOVO, L. A. B. State of the Art of Phytoremediation in Brazil—Review and Perspectives. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 227, n. 8, 2016.

BHATIA, M.; GOYAL, D. Analyzing remediation potential of wastewater through wetland plants: A review. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 33, n. 1, p. 9–27, abr. 2014.

BOGARDI, J. J.; DUDGEON, D.; LAWFORD, R.; FLINKERBUSCH, E.; MEYN, A.; PAHL-WOSTL, C.; VIELHAUER, K.; VÖRÖSMARTY, C. Water security for a planet under pressure: Interconnected challenges of a changing world call for sustainable solutions. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 4, n. 1, p. 35–43, 2012.

BORKER, A. R.; MANE, A. V.; SARATALE, G.; PATHADE, G. R. Phytoremediation potential of *Eichhornia crassipes* for the treatment of cadmium in relation with biochemical and water parameters. **Emirates Journal of Food and Agriculture**, v. 25, n. 6, p. 443–456, 2013.

BOROWIAK, K.; KANCLERZ, J.; MLECZEK, M.; LISIAK, M.; DRZEWIECKA, K. Accumulation of Cd and Pb in water, sediment and two littoral plants (*Phragmites australis*, *Typha angustifolia*) of freshwater ecosystem. **Archives of Environmental Protection**, v. 42, n. 3, p. 47–57, 2016.

BRASIL. Resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

BRASIL. Resolução CONAMA n. 410, de 04 de maio de 2009. Prorroga o prazo para complementação das condições e padrões de lançamento de efluentes, previsto no art. 44 da Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, e no art. 3o da Resolução nº 397, de 3 de abril de 2008.

BRASIL. Resolução CONAMA n. 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

CAROLIN, C. F.; KUMAR, P. S.; SARAVANAN, A.; JOSHIBA, G. J.; NAUSHAD, M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2782–2799, 2017.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo**, Séries Relatórios. São Paulo, 2017. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites

/12/2018/06/Relat%C3%B3rio-de-Qualidade-das-%C3%81guas-Interiores-no-Estado-de-S%C3%A3o-Paulo-2017.pdf >. Acesso em: 30 de julho de 2018.

CHENG, H.; HU, Y. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 5, p. 1134–1146, 2010.

COETZEE, J.; TELLÉZ, T. R. Data sheets on quarantine pests: *Eichhornia crassipes*. **European and Mediterranean Plant Protection Organization**, n. 38, p. 441–449, 2008.

CUBILLOS, J.; PULGARÍN, P.; GUTIÉRREZ, J.; PAREDES, D. Phytoremediation of Water and Soils Contaminated by Petroleum Hydrocarbons. **Fitorremediación en Aguas y Suelos Contaminados con Hidrocarburos del Petróleo.**, v. 16, n. 1, p. 131–146, 2014.

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.

DING, Y.; LIU, Y.; LIU, S.; LI, Z.; TAN, X.; HUANG, X.; ZENG, G.; ZHOU, Y.; ZHENG, B.; CAI, X. Competitive removal of Cd (II) and Pb (II) by biochars produced from water hyacinths: performance and mechanism. **RSC Advances**, v. 6, n. 7, p. 5223-5232, 2016.

DORDIO, A. V. et al. Evaluation of carbamazepine uptake and metabolization by *Typha* spp., a plant with potential use in phytotreatment. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 7827–7834, 2011a.

DORDIO, A.; BELO, M.; TEIXEIRA, D. M.; CARVALHO, A. J. P.; DIAS, C. M. B.; PICÓ, Y.; PINTO, A. P. Study on the use of *Typha* spp. for the phytotreatment of water contaminated with ibuprofen. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 91, n. 7–8, p. 654–667, 2011b.

DUFFUS, J. H., "Heavy Metals" - A meaningless term? (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

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.

FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E. Adsorventes naturais como controladores de poluentes aquáticos : uma revisão. **Revista EIXO**, v. 2, n. 1, p. 39–52, 2013.

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.

GAVRILESCU, M. Behaviour of persistent pollutants and risks associated with their presence in the environment integrated studies. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 8, n. 6, p. 1517–1531, 2009.

GBOGBO, F.; OTOO, S. D. The concentrations of five heavy metals in components of an economically important urban coastal wetland in Ghana: public health and phytoremediation implications. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 10, 2015.

GONÇALVES JUNIOR, A. C.; SELZLEIN, C.; NACKE, H. Uso de biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 31, n. 1, 2009.

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.

IBRAHIM, H. S.; AMMAR, S. S.; SOYLAK, M.; IBRAHIM, M. Removal of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution using dried water hyacinth as a biosorbent. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 96, p. 413–420, 2012.

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; RAKNUZZAMAN, M.; AL-MAMUN, M. H.; ISLAM, M. K. Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. **Ecological Indicators**, v. 48, p. 282–291, 2015.

KOMÁREK, M.; ETTLER, V.; CHRASTNÝ, V.; MIHALJEVIC, M. Lead isotopes in environmental sciences: A review. **Environment International**, v. 34, n. 4, p. 562–577, 2008.

KOPTSIK, G. N. Problems and prospects concerning the phytoremediation of heavy metal polluted soils: A review. **Eurasian Soil Science**, v. 47, n. 9, p. 923–939, 2014.

KRAMER, R. D. **Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu: Caracterização física e química e determinação de diclofenaco, ibuprofeno e paracetamol**. 2012. 124 f.. 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.

KUMARI, M.; TRIPATHI, B. Efficiency of *Phragmites australis* and *Typha latifolia* for heavy metal removal from wastewater. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 112, p. 80-86, 2015.

LADO, L. R.; HENGL, T.; REUTER, H. I. Heavy metals in European soils: A geostatistical analysis of the FOREGS Geochemical database. **Geoderma**, v. 148, n. 2, p. 189–199, 2008.

LI, Q.; ZHAN, J.; CHEN, B; MENG, X.; PAN, X. Removal of Pb, Zn, Cu, and Cd by Two Types of *Eichhornia crassipes*. **Environmental Engineering Science**, v. 33, n. 2, p. 88–97, 2016.

LI, X.; ZHOU, Y.; YANG, Y.; YANG, S.; SUN, X.; YANG, Y. Physiological and proteomics analyses reveal the mechanism of *Eichhornia crassipes* tolerance to high-concentration cadmium stress compared with *Pistia stratiotes*. **Plos One**, v. 10, n. 4, p. 1-22, 2015.

LI, X.; LIU, S.; NA, Z.; LU, D.; LIU, Z. Adsorption, concentration, and recovery of aqueous heavy metal ions with the root powder of *Eichhornia crassipes*. **Ecological Engineering**, v. 60, p. 160–166, 2013.

LIU, W. J.; ZENG, F. X.; JIANG, H.; YU, H. Q. PH-dependent interactions between lead and typha angustifolia biomass in the biosorption process. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 10, p. 5920–5926, 2011.

LYUBENOVA, L.; PONGRAC, P.; VOGEL-MIKUS, K.; MEZEK, G. K.; VAVPETIC, P.; GRLJ, N.; KUMP, P.; NECEMER, M.; REGVAR, M.; PELICON, P.; SCHRÖDER, P. Localization and quantification of Pb and nutrients in *Typha latifolia* by micro-PIXE. **Metallomics**, v. 4, n. 4, p. 333-341, 2012.

MAHAR, A.; WANG, P.; ALI, A.; AWASTHI, M. K.; LAHORI, A. H.; WANG, Q.; LI, R.; ZHANG, Z. Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 126, p. 111–121, 2016.

MAHAMADI, C.; NHARINGO, T. Competitive adsorption of $Pb2^{+}$, $Cd2^{+}$ and $Zn^{2+}$ 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, SYED 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.

MAHMOUD, E. K.; GHONEIM, A. M. Effect of polluted water on soil and plant contamination by heavy metals in El-Mahla El-Kobra, Egypt. **Solid Earth**, v. 7, n. 2, p. 703–711, 2016.

MALAR, S.; VIKRAM, S. S.; FAVAS, P. J. C. PERUMAL, V. Lead heavy metal toxicity induced changes on growth and antioxidative enzymes level in water hyacinths [*Eichhornia crassipes* (Mart.)]. **Botanical Studies**, v. 55:54, n. 1, p. 2–11, 2014.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Registro de Emissões e Transferência de Poluente**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-perigosos/registro-de-emissoes-e-transferencia-de-poluente/elementos>. Acesso em: 1 fev. 2018.

MISHRA, S.; MAITI, A. The efficiency of *Eichhornia crassipes* in the removal of organic and inorganic pollutants from wastewater: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 9, p. 7921–7937, 2017.

MISHRA, V. K.; TRIPATHI, B. D. Concurrent removal and accumulation of heavy metals by the three aquatic macrophytes. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 15, p. 7091–7097, 2008.

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.

MOHIUDDIN, K. M.; OTOMO, K.; OGAWA, Y.; SHIKAZONO, N. Seasonal and spatial distribution of trace elements in the water and sediments of the Tsurumi River in Japan. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, n. 1, p. 265–279, 2012.

MUFARREGE, M. M.; HADAD, H. R.; DI LUCA, G. A.; MAINE, M. A. 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.; ONINDO, C. O.; WAMBU, E. W.; MUTHAKIA, G. K. 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.

MURITHI, G.; ONINDO, C. O.; MUTHAKIA, G. K. Kinetic and equilibrium study for the sorption of Pb (II) ions from aqueous phase by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 26, n. 2, 2012.

NASR, M.; MAHMOUD, A. E. D.; FAWZY, M. RADWAN, A. Artificial intelligence modeling of cadmium(II) biosorption using rice straw. **Applied Water Science**, v. 7, n. Ii, p. 823–831, 2015.

NAZEER, S.; HASHMI, M. Z.; MALIK, R. N. Heavy metals distribution, risk assessment and water quality characterization by water quality index of the River Soan, Pakistan. **Ecological Indicators**, v. 43, p. 262–270, 2014.

OLIVEIRA, J. A.; CAMBRAIA, J.; CANO, M. A. O.; JORDÃO, C. P. Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de Aguapé e de Salvínia. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v. 13, n. 3, p. 329–341, 2001.

OLIVEIRA, J. P. V.; PEREIRA, M. P.; DUARTE, V. P.; CORRÊA, F. F.; CASTRO, E. M.; PEREIRA, F. J. 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.

PATEL, S. Threats, management and envisaged utilizations of aquatic weed *Eichhornia crassipes*: An overview. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v.

11, n. 3, p. 249–259, 2012.

PEREIRA, F. J.; CASTRO, E. M.; OLIVEIRA, C.; PIRES, M. F.; PEREIRA, M. P.; RAMOS, S. J.; FAQUIN, V. Lead tolerance of water hyacinth (*Eichhornia crassipes* Mart. – Pontederiaceae) as defined by anatomical and physiological traits. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 86, n. 3, p. 1423–1433, 2014.

PEREIRA, F. J.; CASTRO, E. M.; PIRES, M. F.; OLIVEIRA, C.; PASQUAL, M. Anatomical and physiological modifications in water hyacinth under cadmium contamination. **Journal of Applied Botany and Food Quality**, v. 90, p. 10–17, 2017.

PILON-SMITS, E. Phytoremediation. **Annual Review of Plant Biology**. v. 56, n. 1, p. 15-39, 2005.

POURRET, O.; BOLLINGER, J.C. "Heavy metal" - What to do now: To use or not to use? **Science of the Total Environment**. v. 610-611. p. 419-420, 2018.

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.

RAHIMZADEH, M. R.; RAHIMZADEH, M. R.; KAZEMI, S.; MOGHADAMNIA, A. Cadmium toxicity and treatment: An update. **Caspian journal of internal medicine**, v. 8, n. 3, p. 135–145, 2017.

RAJAEI, G. E.; AGHALE, H.; ZARE, K.; AGHAIE, M. Adsorption of Cu (II) and Zn (II) ions from aqueous solutions onte fine powder of *Typha latifolia* L. root: kinetics and isotherm studies. **Research on Chemical Intermediates**, v. 39, n. 8, p. 3579-3594, 2013.

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.

RAY, P. D.; YOSIM, A.; FRY, R. C. Incorporating epigenetic data into the risk assessment process for the toxic metals arsenic, cadmium, chromium, lead, and mercury: Strategies and challenges. **Frontiers in Genetics**, v. 5, p. 1–26, 2014.

REZANIA, S.; PONRAJ, M.; TALAIEKHOZANI, A.; MOHAMAD, S. E.; DIN, M. F. M.; TAIB, S. M.; SABBAGH, F.; SAIRAN, F. M. 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, 2015a.

REZANIA, S.; PONRAJ, M; DIN, M. F. M.; SONGIP, A. R.; SAIRAN, F. M. CHELLIAPAN, S. The diverse applications of water hyacinth with main focus on sustainable energy and production for new era: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 943–954, 2015b.

REZANIA, S.; TAIB, S. M.; DIN, M. F. M.; DAHALAN, F. A.; KAMYAB, H. Comprehensive review on phytotechnology: Heavy metals removal by diverse aquatic plants species from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 587–599, 2016.

ROCHA, O.; ESPÍNDOLA, E.L.G. *Programa de Biodiversidade (PROBIO)* - Projeto Macrófitas Aquáticas. Disponível em: <http://www.ufscar.br/~probio/m_thypha.jpg>. Acesso em 30 jul. 2018.

RODRIGUES, A. C. D.; SANTOS, A. M.; SANTOS, F. S.; PEREIRA, A. C. C.; SOBRINHO, N. M. B. A. Mecanismos de Respostas das Plantas à Poluição por Metais Pesados: Possibilidade de Uso de Macrófitas para Remediação de Ambientes Aquáticos Contaminados. **Revista Virtual de Quimica**, v. 8, n. 1, p. 262–276, 2016.

RZYMSKI, P.; TOMCZYK, K.; RZYMSKI, P.; PONIEDZIALEK, B.; OPALA, T.; WILCZAK, M. 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.

SHARMA, S.; SINGH, B.; MANCHANDA, V. K. Phytoremediation: role of terrestrial plants and aquatic macrophytes in the remediation of radionuclides and heavy metal contaminated soil and water. **Environmental science and pollution research international**, v. 22, n. 2, p. 946–962, 2015.

SILVA, C. O. **Características anatômicas e fisiológicas de *Typha dominguensis* Pers. submetida a concentrações crescentes de arsênio**. 2014. Dissertação (Mestrado

em Botânica Aplicada) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

SINGH, D.; RICHA, G.; ARCHANA, T. *Typha*: an Aquatic Macrophyte with Potential Use in Phytoremediation of Wastewater. **Asian Journal of Pharmacy and Life Science**, v. 1, n. 4, p. 433–438, 2011.

SMOLYAKOV, B. S. Uptake of Zn, Cu, Pb, and Cd by water hyacinth in the initial stage of water system remediation. **Applied Geochemistry**, v. 27, n. 6, p. 1214-1219, 2012.

SOUZA, V. C.; LORENZI, H. **Botânica Sistemática : Guia Ilustrado para identificação das famílias de Angiospermas da flora brasileira, baseado em APG II**. Nova Odessa: Instituto Plantarum de Estudos da Flora Ltda, 2005.

SRIVASTAVA, N. K.; MAJUMDER, C. B. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 1, p. 1–8, 2008.

STRUNGARU, S. A.; NICOARA, M.; JITAR, O.; PLAVAN, G. 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.

SYUKOR, A. R. A.; SULAIMAN, S.; SIDDIQUE, M. N. I.; ZULARISAM, A. W.; SAID, M. I. M. Integration of phytogreen for heavy metal removal from wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 3124–3131, 2016.

TANG, C.; SHU, Y.; ZHANG, R.; LI, X.; SONG, J.; LI, B.; ZHANG, Y.; OU, D. 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 bio-sorption from aqueous solution by dried biomass of macrophytes. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1932-1938, 2008.

WANG, H.; WANG, X.; MA, J.; XIA, P.; ZHAO, J. Removal of cadmium (II) from aqueous solution: A comparative study of raw attapulgite clay and a reusable waste–struvite/attapulgite obtained from nutrient-rich wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 329, p. 66–76, 2017.

WENZL, T.; JOHANNES, H.; SCHAECHTELE, A.; ROBOUCH, P.; STROKA, J. Guidance Document on the Estimation of LOD and LOQ for Measurements in the Field of Contaminants in Feed and Food. **Publications Office of the European Union**: Luxemburg, 2016.

XU, J.; CAO, Z.; ZHANG, Y.; YUAN, Z.; LOU, Z.; XU, X.; WANG, X. A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. **Chemosphere**, v. 195, p. 351–364, 2018.

XU, W.; SHI, W.; YAN, F.; ZHANG, B.; LIANG, J. Mechanisms of cadmium detoxification in cattail (*Typha angustifolia* L.). **Aquatic Botany**, v. 94, n. 1. p. 37-43, 2011.

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.

YOONAIWONG, W.; KAEWSARN, P.; REANPRAYOON, P. Biosorption of lead and cadmium ions by non-living aquatic macrophyte, *Utricularia aurea*. **Sustainable Environment Research**, v. 21, n. 6, p. 369–374, 2011.

ZHANG, F.; WANG, X.; YIN, D.; PENG, B.; TAN, C.; LIU, Y.; TAN, X.; WU, S. 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.

ZHENG, J. C.; LIU, H Q.; FENG, H. M.; LI, W. W.; LAM, M. H. W.; LAM, P. K. S.; YU, H. Q. Competitive sorption of heavy metals by water hyacinth roots. **Environmental Pollution**, v. 219, p. 837–845, 2016.