

ENGENHARIA AMBIENTAL NA INDÚSTRIA

REMOÇÃO DE CHUMBO EM SOLUÇÕES AQUOSAS POR BIOSSORÇÃO UTILIZANDO CASCAS DE MARACUJÁ QUIMICAMENTE MODIFICADOS

Willian Geraldo da Silva – williang18@hotmail.com
Centro Universitário Patos de Minas-UNIPAM

Dayene do Carmo Carvalho – dayenemg@yahoo.com.br
Centro Universitário Patos de Minas- UNIPAM

Wagner Marques Oliveira Junio – wagner1grupo@hotmail.com
Centro Universitário de Patos de Minas - UNIPAM.

Resumo: Dos problemas mais graves relacionados à poluição ambiental é a contaminação por metais pesados. Os métodos convencionais para remover metais de soluções aquosas incluem; a precipitação química, a troca iônica e processos de separação com membranas. No entanto, a aplicação de tais processos é, em alguns casos, inadequada devido a aspectos técnicos e econômicos. Uma boa proposta de tratamento para esses resíduos seria o processo de biossorção. Biossorção é uma propriedade que certos tipos de materiais inativos de origem biológica possuem, para captar e acumular metais pesados de soluções muito diluídas. O presente trabalho objetivou avaliar a potencialidade das cascas de maracujá quimicamente modificadas como biossorventes no tratamento de soluções aquosas contendo Chumbo. As biomassas foram modificadas com HCl a 1 mol.L^{-1} ou NaOH a 1 mol.L^{-1} . Logo após determinados ponto de carga zero e estudos de adsorção em função da variação do pH. Os resultados demonstraram que a superfície das biomassas apresentaram ponto de carga zero entre as faixas 7 e 8. As biomassas estudadas possuem uma boa capacidade de biossorção, removendo até 73,6% de metal e com valor de pH na faixa de 9, As biomassas tratadas com base (HCl) obtiveram melhores resultados de remoção de Pb. Assim, o material mostra-se eficiente na remoção dos metais empregados.

Palavras-chave: Poluição ambiental; Metais pesados; Biomassa.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A preservação do meio ambiente e de seus recursos naturais é indispensável para a continuidade da vida em nosso planeta e está sustentada em pilares como o não desperdício das riquezas naturais e a adequação da atividade humana no sentido de reduzir as quantidades de poluentes gerados em seus processos produtivos (VAGHETTI, 2009).

Com a evolução dos processos industriais e o consequente surgimento de inúmeros produtos que rapidamente tornaram-se de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea. Embora a sua importância seja indiscutível, a atividade industrial pode ser responsabilizada, muitas vezes com justa razão, pelo fenômeno de contaminação ambiental. (FREIRE *et al.*, 2000).

Um dos problemas mais graves relacionados à poluição ambiental é a contaminação por metais pesados. Quando essa concentração excede a um determinado valor máximo, pode causar danos à saúde dos seres vivos. Diversas doenças decorrentes do acúmulo no organismo humano já foram descritas, com sérios danos fisiológicos (MOREIRA, 2010). Um dos metais mais tóxicos e o chumbo, ele é um metal presente em muitos produtos industriais como baterias, materiais fotográficos, tintas e pigmentos, combustíveis e na indústria automotiva, aeronáutica e do aço (BAIRD, 2002).

A contaminação da água ocorre principalmente por efluentes industriais, sobretudo de siderúrgicas. O Pb pode estar presente na água de torneira, como resultado de sua dissolução a partir de fontes naturais, principalmente por tubulações, soldas, acessórios e conexões contendo chumbo. A quantidade de Pb dissolvido a partir de encanamentos depende de vários fatores, como presença de cloro e oxigênio dissolvido, pH, temperatura, dureza da água, tempo de permanência da água na tubulação (CETESB, 2012).

O estudo de tecnologias para remover metais se faz cada vez mais presente, pelo fato dos metais não se decomporem como a matéria orgânica, e sim acumularem-se nos níveis tróficos das cadeias alimentares. (SEOLATTO, 2005).

Segundo Moreira (2010), bem como Batista (2014), existem vários métodos de tratamento de efluentes contaminados com metais tóxicos utilizando técnicas de troca iônica, extração por solventes, osmose reversa, precipitação e adsorção. Os processos que envolvem troca iônica e adsorção com carvão ativado, comumente utilizado nas indústrias, são relativamente caros, pois envolvem alto custo operacional e com equipamentos.

Por esses motivos tem-se buscado novas alternativas de tratamento, as quais sejam eficientes e mais baratas que os processos já utilizados. Uma boa proposta de tratamento para esses resíduos seria o processo de biossorção (OLIVEIRA & SILVA, 2011). A biossorção que é a captação passiva de íons metálicos através de materiais biológicos, e é uma tecnologia que vem emergindo na remoção de íons metálicos de soluções contaminadas é de grande importância, uma vez que apresenta baixo custo de operação, alta eficiência e possível regeneração do biossorventes (SEOLATTO *et al.* 2009 *apud* OLIVEIRA & SILVA, 2011). Dentre esses materiais, destacamos as cascas de frutas ou partes de vegetais que podem ser usados como biossorventes para a retenção de elementos potencialmente tóxicos (OLIVEIRA & SILVA, 2011).

Os biossorventes apresentam na sua parede celular uma grande variedade de grupos orgânicos. Estes biossorventes são fibrosos, de tal forma que seus sítios ativos ficam mais disponíveis para a adsorção de espécies químicas de interesse. A vantagem dos biossorventes com relação aos adsorventes sintéticos, é que os adsorventes de origem natural são abundantes, e por serem resíduos de produtos agrícolas, não apresentam valor comercial (VAGHETTI, 2009).

Dentre os adsorventes naturais, destacam-se os resíduos do maracujá, sendo o Brasil hoje um grande produtor e exportador dessa fruta. Os principais subprodutos da extração do suco de maracujá são as cascas e as sementes (óleo e torta da extração do óleo), resultantes do processamento do fruto que, na maioria das vezes, não são aproveitados, tornando-se um grande problema ambiental (SAMICO, 2010). A minimização de resíduos do maracujá é o seu uso como adsorvente, uma vez que, além de reduzir o impacto poluidor que poderia ser ocasionado pelo acúmulo desse material, a casca poderá ser usada no tratamento de efluentes.

Por fim, este trabalho propõe o uso de cascas de maracujá (*passiflora edulis*), modificadas quimicamente como material biossorvente, sendo um método alternativo na remoção de metais pesados em corpos d'água, a fim de subsidiar a proposição de alternativas de tratamento com um baixo custo comparado aos sistemas físico-químicos tradicionais.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta e preparo casca e sementes de maracujá

As cascas de maracujá utilizadas nesse trabalho foram doadas por uma empresa de polpa situada na cidade de Presidente Olegário. Elas foram coletadas no fim do processo de despolpa antes do descarte dos resíduos em ambiente externo. Foram armazenadas em sacos plásticos limpos e secos e encaminhadas para o Laboratório Central Analítica do Centro Universitário de Patos de Minas.

As cascas do maracujá foram separadas em sacos de papel pardo, as cascas foram cortadas em pedaços de 3 a 4 cm e dispostas à secagem natural por 24 horas, com temperatura variando entre 25 e 28°C. Em seguida, foram levadas para estufa à temperatura de 50°C onde permaneceram por 72h até peso constante. Posteriormente, o material foi triturado em um liquidificador caseiro e sua granulometria controlada, sendo armazenado o material retido na peneira de 9 *mesh*.

Um terço do material foi armazenado para testes com material *in natura*. A outra parte passou por tratamentos para a modificação de suas superfícies para avaliar se há melhorias na adsorção. As cascas de maracujá foram pesadas (cerca de 200g) e dispersos separadamente em 250 ml de solução de HCl a 1 mol.L⁻¹ ou NaOH a 1 mol.L⁻¹, deixados em agitação de 175 rpm durante 1 hora em temperatura ambiente. As misturas foram filtradas em sistema simples e em seguida foram secadas em estufa na faixa de 50 e 60 °C por 24 horas. Após o processo, foram armazenados em frascos de polietileno e armazenados ao abrigo de luz, umidade e calor.

As biomassas obtidas foram denominadas de casca de maracujá natural (CN), casca de maracujá tratada com HCL (CA), casca de maracujá tratada com NaOH (CB).

2.2 Determinação do ponto carga zero

Segundo Cunha, (2014) e Carvalho (2015), este parâmetro conhecido como pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}), é importante quando se deseja investigar o desempenho de certo material sólido como adsorvente de cátions e ânions. Assim, o valor de pH utilizado nos ensaios de biossorção será padronizado por meio de valores encontrados após os teste de

Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) dos biossorventes. Para isso, pretende-se usar a metodologia proposta por Regalbuto *et al.*, (2004).

Inicialmente foram preparadas soluções a partir de diluições de ácido HCl $1\ molL^{-1}$ e básicas partir de diluições da solução de $NaOH$ $1\ molL^{-1}$, já que ambos os reagentes possuem atividade próxima a sua concentração. Os pHs foram ajustados nas faixas; 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12 com auxílio do phmetro Inatec. Posteriormente, misturadas 50 mg das biomassas com 50 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12). Após 24 horas de equilíbrio, foi aferido o pH final.

2.3 Estudo da adsorção em função do pH

Para avaliação dos parâmetros que afetam a adsorção, os testes foram realizados em batelada e triplicata. Foram utilizadas soluções preparadas a partir dos sais de nitrato de chumbo. Foram adicionados a 0,020g das casacas de maracujá a 20ml de soluções padrão de Pb. Foram testados três tipos de pH para avaliar a adsorção. Os pHs foram corrigidos para a faixa 2, 7 e 9, ajustado com HNO_3 ou $NaOH$ $1,0\ mol\ L^{-1}$ e com auxílio de pHmetro (modelo, Tecnal[®] TEC2). As soluções foram agitadas em uma mesa agitadora (modelo, Tecnal[®] TEC2) com uma velocidade de rotação de 175 rpm durante 1 hora. Posteriormente foram filtradas e armazenados para leitura no FAAS (Espectrometria de absorção atômica).

As análises do filtrado obtido do tratamento com as amostras, foram realizadas por espectrometria de absorção atômica em chama, a fim de verificar a remoção dos metais. A capacidade de biossorção do material foi determinada com base na diferença de absorbância dos ions metálicos com a absorbância da solução padrão de cada metal, de acordo com a equação a seguir:

$$\% \text{ Rem} = 100 - \left(\frac{\text{rem.} \times 100}{\text{padrão}} \right) \quad (1)$$

Onde: *rem.* = absorbância do metal após do contato com adsorvente;

Padrão = absorbância do metal antes do contato com adsorvente.

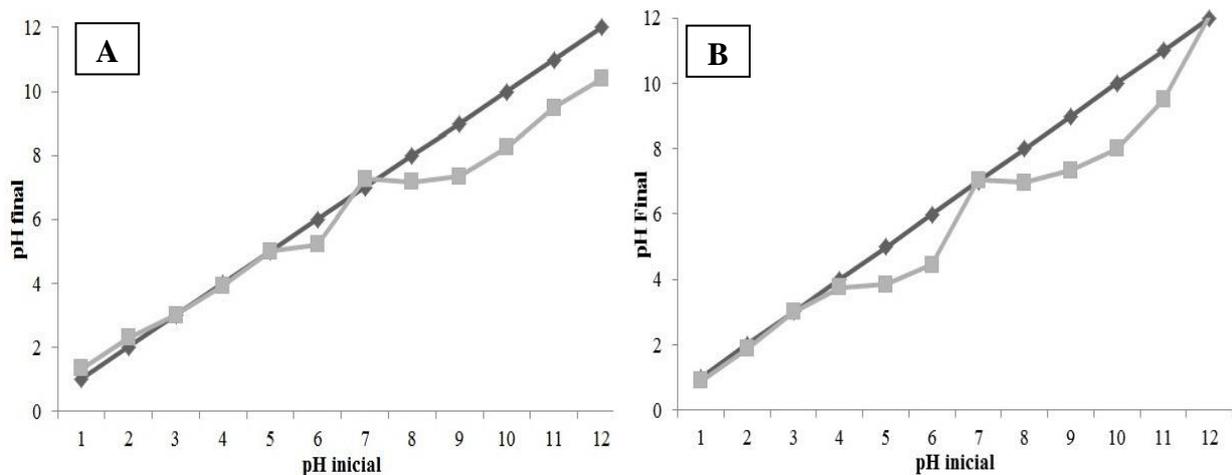
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Ponto de carga zero

Os resultados foram expressos por meio do gráfico de pH final versus pH inicial, sendo que o PCZ corresponderá à faixa em que o pH final se mantiver constante (independentemente do pH inicial), ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

O valor do pH_{PCZ} dos adsorvente casca de maracujá foi obtido a partir da construção de um gráfico da carga superficial líquida do adsorvente em função do pH, conforme apresentado na Figura 1. Os resultados referentes ao PCZ da casca de maracujá modificada com HCl e $NaOH$ (CB) são apresentados na Figura 2.

Figura 1 - Representação dos pH_{PCZ} da (A) Casca de maracujá modificada com NaOH e (B) casca de maracujá modificada com HCL.



É possível observar na Figura 1A uma faixa praticamente constante que ocorre entre os pH 7,2 e 8,2 sendo seu PCZ para a casca de maracujá tratada com NaOH. Na Figura 1B a faixa constante está entre os pH 7 e 8, representando seu PCZ para casca de maracujá tratada com HCl.

Assim, frente aos valores obtidos, é possível observar que em soluções acima de 8,2 a adsorção de cátions é favorecida, pois nesse caso o adsorvente apresenta carga superficial negativa, enquanto que em pH abaixo de 7 a adsorção de ânions é favorecida, já que o adsorvente possui carga positiva.

A caracterização dessas cargas é importante no que se refere às aplicações dos materiais como adsorventes. A faixa de pH em que as cargas superficiais líquidas do adsorvente são nulas é referida como Ponto de Carga Zero (PCZ) do adsorvente (CARVALHO, 2015).

Quando um material sólido entrar em contato com uma solução líquida com pH abaixo do pH_{PCZ} , a superfície é carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas. Neste caso, os adsorventes são mais eficazes para a remoção. Por outro lado, em soluções aquosas com um pH mais alto do que o PCZ, a superfície é carregada negativamente e adsorve, preferencialmente, cátions. Este processo pode ser explicado pela atração eletrostática entre a carga gerada na superfície do material adsorvente e o grupo aniônico ou catiônico da solução (MARIN *et al.*, 2015).

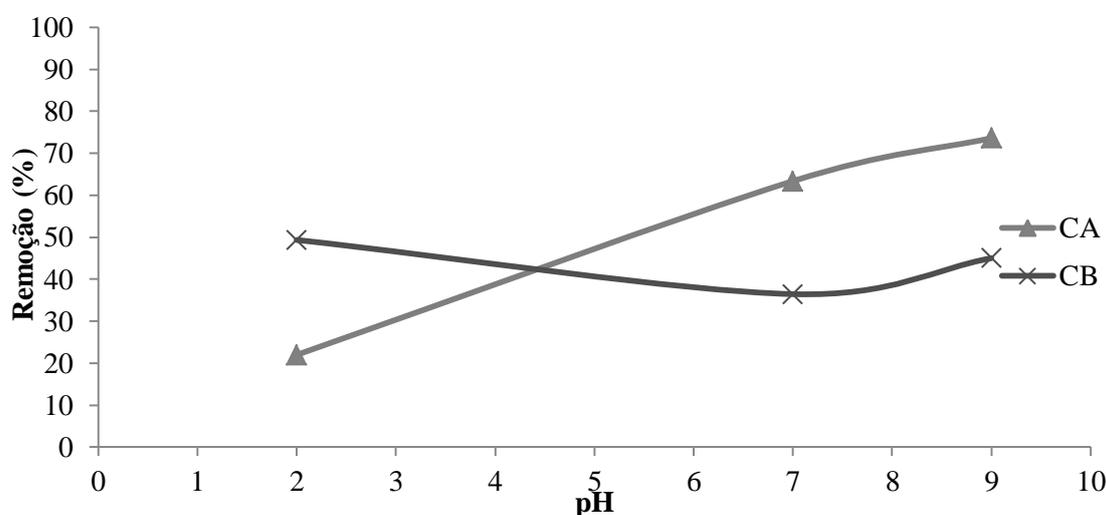
Nascimento *et al.* (2014) avaliou o potencial da bioadsorção da biomassa de pequi na remoção de metais tóxicos em solução aquosa. O adsorvente ($3,4 < PCZ < 3,9$) A partir do tratamento com solução de ácido cítrico diminuiu o PCZ. É importante ressaltar que a modificação na superfície da biomassa influenciou na bioadsorção de íons Pb.

3.2 Estudo da adsorção em função do pH

Para avaliar a capacidade de remoção do Chumbo quando em contato com casca de maracujá foram realizados testes em três diferentes tipos de pH: 2, 7 e 9. Foram estudadas as remoções utilizando os materiais modificados.

Os resultados obtidos no estudo de remoção do chumbo pela casca de maracujá tratadas com HCl e NaOH, em pH 2, 7 e 9 são apresentados na Figura 4.

Figura 2 - Comportamento da adsorção do Pb na concentração $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ com variação do pH 2, 7 e 9 usando biossorvente CA, CB, com tempo de contato de 1 hora.



Depois de realizada as três repetições padronizadas para o experimento, a máxima da capacidade de adsorção para os metais em estudo (Pb,) ocorreu no pH próximo de 9,0, para valores de pH inferiores a 6,0 ocorreram um decréscimo considerável na remoção de metal.

A influência da variação do pH da solução contaminada com chumbo no processo de adsorção pelas biomassas estudadas foram semelhantes. Em pH ácido houve uma baixa porcentagem de adsorção 21,98% já no material CA e 49,3% para, porém, a medida que se aumenta o pH aumenta-se a porcentagem de adsorção, surgindo assim um processo de competição entre o próton da solução e o íon metálico. O material que teve maior taxa de adsorção foi a casca de maracujá tratada com HCl ao redor do pH 9,0 com 73,6% de remoção de Pb.

Comparando os resultados obtidos da biomassa modificada com os dados encontrados por Caretta (2010) que estudou a influência do pH com casca de maracujá tratada com HCl, houve diferença nos valores de pH. Os dados experimentais do autor supracitado apontaram para um pH ótimo de 5,0.

Caretta, (2010) explica que pela natureza dos grupos orgânicos presentes no maracujá o processo de adsorção deve ocorrer por um processo de troca-iônica entre as espécies em solução e o hidrogênio presente nos grupos -COOH do ácido pécico e dos ácidos orgânicos pequenos e das proteína, como também pelos grupos OH fenólicos da lignina. Assim A biossorção do cromo, por sua vez, ocorre principalmente devido a sua elevada carga eletrostática (3^+), que possibilita interação com sítios diversos das partículas da casca e sementes do maracujá.

Os mecanismos ocorridos durante a retenção de íons metálicos em um biossorventes de origem vegetal estão diretamente relacionados aos grupos funcionais químicos existentes no material. Esses grupos normalmente estão presentes em estruturas contidas na parede celular do biomaterial, que engloba macromoléculas de celulose organizadas na forma de microfibras cercadas por hemiceluloses, lignina, pectina e pequenas porções de proteínas vegetais (VAGHETTI, 2009).

Depois de realizada as três repetições padronizadas para o experimento, a máxima da capacidade de adsorção para os metais em estudo (Pb) ocorreu no pH próximo de 9,0, para valores de pH inferiores a 6,0 ocorreram um decréscimo considerável na remoção de metal.

O comportamento observado para capacidade de biossorção da biomassa pode ser explicado pelo fato das espécies metálicas estarem competindo entre si por sítios ativos da superfície da biomassa (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A baixa remoção em pH ácidos e elevadas em pH 9, básicos pode ser em decorrência da concorrência entre OH e as espécies de metais pela superfície do biossorvente (CONCEICÃO, 2014 *apud* NUNES *et al.*, 2014).

4. CONCLUSÕES

Pode-se inferir que as cargas na superfície do material são bem definidas em pH ácido e básico, e que as biomassas estudadas possuem uma boa capacidade de biossorção referentes aos metais estudado. A biomassa que mostrou melhor adsorção foi CA (casca de maracujá tratada com HCl) chegando a remover 73,6% do metal.

Assim, a casca pode ser utilizada para remoção de metais como Pb e com eficiência, frente aos parâmetros testados. Contudo, estudos mais detalhados sobre a melhor faixa de pH, quantidade de material, tempo de contato e isotermas devem ser estudadas para otimizar a aplicação do material em grande escala. Os resíduos do maracujá não são aproveitados industrialmente, transformando-se em lixo. O uso deste material como adsorvente é barato e sustentável, características muito desejadas atualmente nos processos industriais.

5. REFERÊNCIAS

BAIRD, C. *Química ambiental*. 2. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622p.

BATISTA, T. S. **Estudo de adsorção de metais pesados de efluentes utilizando a casca da tangerina como biomassa**. 2014. 41 f. Monografia (Graduada em Química Industrial) - Curso de química industrial, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande 2014.

CARETTA, T. O. **Avaliação do potencial das cascas de maracujá amarelo e de mexerica como biossorventes de metais pesados**. 2010. 64 f. Dissertação (Mestrado em Química dos recursos naturais) Universidade Estadual de Londrina, Londrina 2010.

CARVALHO, D. C. **Desenvolvimento de métodos não cromatográficos para especificação de selênio empregando ionização por dessorção e extração em fase sólida**. 2015. 82 f. Tese (Doutor em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

CETESB, COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Ficha de informação toxicologica - Cromo e seus compostos. 2012. Disponível em <http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/cromio.pdf>> Acessado em 19 dez. 2014.

CUNHA, B. S. **Utilização de biossorventes alternativos na remoção de corantes têxteis**. 2014. 55 f. Trabalho conclusão de curso (Bacharel em Engenharia Ambiental) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2014.

FREIRE, R. S. PELEGRINI, R. KUBOTA, L. T. DURÁN, N. *Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas*. Quim. Nova, São Paulo v.23 n. 4, 2000 disponível em < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n4/2650.pdf>> acessado em 10 dez. 2014.

MARIN, P. BORBA, C. E. MÓDENES, A. N. et al., **Avaliação do efeito da temperatura, ph e granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5g**. Engevista, V. 17, n. 1, p. 59-68, 2015.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 2010. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

NASCIMENTO, J. M.; SILVA, B.S.; CHAVES, M. D.; OLIVEIRA, J. D. **Biossorção dos íons Cd²⁺ e Pb²⁺ utilizando casca de pequi (Caryocar brasiliense Camb) Modificada com ácido cítrico**. Revista Ciências Ambientais, Canoas v. 8 n. 1, p. 57-69, 2014.

NUNES D. D. A. REZENDE, J. C. T. REIS, E. N. JESUS, E. SILVA, A. S. PAGANO, R. L. **Uso de mesocarpo de maracujá como biossorvente de cr(vi)**. In Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20.. 2014, Florianópolis. **Anais..** Santa Catarina COEBQ 2014. P. 1-8.

OLIVEIRA, R; SILVA, R C. O. **Biossorção de cromo (VI) utilizando cascas de jabuticaba**. 2011. 36 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Curso de Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2011.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**, University of Illinois: Chicago, 2004;

SAMICO, G F. **Caracterização física e química de sementes de maracujá (Passiflora edulis Flavicarpa, DEG) e seu aproveitamento integral: óleo e torta**. Dissertação (mestre em Tecnologia de Alimento) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimento, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2010.

SEOLATTO, A. A. **Biossorção de cromo e níquel por biomassa da alga marinha Sargassum filipendula**. 2005. 78 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

VAGHETTI; J. C. P. **Utilização de biosorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos**. 2007. 78 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de química, Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.