



APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS: UTILIZAÇÃO DO MESOCARPO DE MARACUJÁ COMO BIORSORVENTE NA REMOÇÃO DE CHUMBO DE ÁGUAS CONTAMINADAS

Fernanda de Oliveira Tavares¹, Laura Adriane de Moraes Pinto², Ana Paula Meira³, Jacqueline Ferandin Honorio⁴, Tássia Rhuana Tonial dos Santos⁵, Paula Gimenez Milani⁶

RESUMO: A minimização do descarte inadequado de resíduos, responsáveis por gerar grandes impactos econômicos, sociais e ambientais, agregado aos benefícios que estes apresentam como bioadsorventes na recuperação de águas contaminadas, tem se tornando uma alternativa viável, contribuindo de maneira benéfica no contexto global dos ecossistemas. Desta maneira, este trabalho teve por objetivo avaliar o aproveitamento de resíduos de maracujá como bioadsorvente na remoção do chumbo. A influência do tempo de contato e do pH foram avaliados no processo de remoção. Como resultado, o maracujá mostrou grande potencial para a remoção de chumbo, podendo ser verificado através do elevado percentual de remoção obtido, sendo este de 80,9% ao atingir o equilíbrio em 180 minutos. A análise do pH, mostrou que pHs entre 5-10 não exerceram influência significativa no processo de remoção de chumbo. De acordo com o estudo cinético, conclui-se que os dados experimentais obtidos seguem modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

PALAVRA-CHAVE: bioadsorção; chumbo; maracujá; pH.

1 INTRODUÇÃO

Com expansão da população urbana, desenvolvimento industrial e tecnológico, a qualidade da água tem sido comprometida, e o risco de contaminação é eminente, especialmente por íons metálicos, provocando danos à saúde (CARVALHO et al., 2013; MODENES et al., 2013). O descarte inadequado dos resíduos nos cursos d'água, representam um problema de grande preocupação não só em relação à biota no ambiente receptor, mas ao ecossistema em geral (ARAÚJO et al., 2010).

Os metais pesados representam um dos maiores contaminantes de solos, plantas e animais no ecossistema. A importância de estudos relacionados aos metais pesados deve-se aos seus efeitos tóxicos ao homem e outros seres vivos, assim como pela sua ampla liberação no ambiente (Silva et al., 2014).

Existem várias tecnologias para a remoção de metais pesados do meio ambiente (Conceição et al., 2014), sendo que as tecnologias convencionais apresentam custos demasiado elevados, o que tem levado ao aparecimento de novas tecnologias e métodos de redução/eliminação dos poluentes. Uma dessas alternativas é a bioadsorção que consiste na remoção de metais pesados de águas contaminadas utilizando materiais de origem biológica, materiais naturais, resíduos agroindustriais, entre outros. O processo da bioadsorção, que emprega adsorventes de origem natural, surge como uma tecnologia promissora e em atual expansão em sua aplicação no tratamento de águas contendo metais (Banat et al., 2003; Robinson et al., 2002), possuindo vantagens como alta seletividade e eficiência, além do baixo custo do bioadsorvente (Dallago et al., 2005). Para o êxito da técnica de bioadsorção, é necessário um conhecimento mais abrangente do processo; essa visão mais ampla pode ser disponibilizada por um modelo matemático adequado que possibilita uma predição, a partir de condições estabelecidas durante a realização dos experimentos, de condições operacionais não testadas (Silva et al., 2014).

O mesocarpo de maracujá é um resíduo da agroindústria, podendo ser utilizado como bioadsorvente para remoção de chumbo de águas contaminadas, tendo este trabalho caráter estabelecido pela sustentabilidade, que é o aproveitamento dos resíduos gerados pelos processos químicos. Para otimização do processo de remoção de chumbo utilizando resíduos de maracujá como bioadsorvente, avaliou-se o potencial de remoção para o chumbo, bem como a determinação da influência dos parâmetros de tempo de contato e pH no processo de adsorção e a cinética de reação envolvida no processo.

2 METODOLOGIA

2.1. Preparação do bioadsorvente

O maracujá-amarelo in natura foi coletado na cidade de Maringá- PR, em junho de 2015. Em seguida, foi lavado com água no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá. O mesocarpo é

¹Acadêmica do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química Universidade Estadual de Maringá- UEM, Fundação Araucária/ Capes. fernandaoliveiratavares@gmail.com

Maringá- PR. Bolsista



apresentado conforme mostrado na Figura 1. Em seguida, foram secos em estufa à 60 °C por 24 horas. Após a secagem, foram trituradas com posterior padronização da granulometria a 32 mesh. O pó obtido do peneiramento foi utilizado como bioissorvente.



Figura 1 – Mesocarpo de maracujá in natura
Fonte: Costa et al. 2015

2.2 Ensaio de adsorção usando o mesocarpo de maracujá como bioissorvente

As soluções de chumbo foram preparadas através do nitrato de chumbo a concentração de 10 mg/L. Os experimentos foram realizados em triplicata, em batelada, em Banho de agitação modelo Dubnoff 304 TPA, com a finalidade de se avaliar a eficiência do bioissorvente para remoção de chumbo de águas contaminadas. A concentração de metal em solução foi analisada por meio de espectrometria por absorção atômica (AAS espectros, Varian AA, 55 Austrália).

Para estimar o percentual de remoção do íon metálico a partir da solução aquosa, utilizou-se a Equação 1.

$$\text{Remoção \%} = ((C_o - C_f) / C_o) * 100 \quad (1)$$

Nesta equação, C_o é a concentração inicial do metal (mg/L) e C_f é a concentração residual de metal final após o período de adsorção.

2.2.1. Influência do tempo de contato nos ensaios de adsorção usando o mesocarpo de maracujá como bioissorvente

O estudo da influência do tempo de contato foi realizado a partir de 50 mL de solução de metal a 10 mg/L, com o tempo variando de 5 a 240 minutos, submetidas a uma agitação de 200 rpm, temperatura de 25°C e 0,1g de bioissorvente. Após, foram filtradas em membrana de 0,45 µm. Para estimar o efeito do tempo de contato na remoção do metal avaliado utilizou-se a Equação 1.

2.2.2. Influência do pH nos ensaios de adsorção usando o mesocarpo de maracujá como bioissorvente

O estudo da influência do pH foi realizado a partir de 50 mL de solução de metal a 10 mg/L em diferentes pHs (3, 5, 7 e 10), submetidas a uma agitação de 200 rpm por 3 horas, temperatura de 25°C e 0,1g de bioissorvente. Após o término do ensaio, foram filtradas em membrana de 0,45 µm. Para estimar o efeito do pH na remoção dos metais avaliados utilizou-se a Equação 1 anteriormente apresentada.

2.3 Modelagem Cinética

As cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de pseudoprimeira-ordem (Lagergren, 1898), de pseudo-segunda-ordem (Ho et al., 1996), e de difusão intrapartícula (Weber et al., 1963) para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorbato.



A forma linear da equação da pseudo-primeira ordem é dada pela equação:

$$\log (q_e - q) = \log q_e - k_1 t / 2,303 \quad (2)$$

onde q_e e q são as quantidades de chumbo adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo $t(\text{min})$, respectivamente; k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}). A constante k_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log(q_e - q)$ versus t .

O modelo linear de pseudo-segunda-ordem pode ser representado por:

$$1/q = 1/ k_2 q_e^2 + (1/q_e)t \quad (3)$$

onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e e q são as quantidades de chumbo adsorvida (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo $t(\text{min})$. A partir da reta do gráfico de t/q versus t , os valores das constantes k_2 e q_e podem ser calculados.

A constante k_2 é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), para t_0 , como segue:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (4)$$

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado. De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) pode ser definido pela equação:

$$q_t = k_{\text{dif}} t^{1/2} + C \quad (5)$$

onde q_t é a quantidade de chumbo adsorvida (mg g^{-1}), t é o tempo de agitação (min) e C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de k_{dif} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$.

3 DISCUSSÃO

3.1 Influência do tempo de contato nos ensaios de adsorção usando o mesocarpo de maracujá como biossorvente

O gráfico 1 correlaciona os tempos avaliados no ensaio com o percentual de remoção obtido, utilizando o mesocarpo do maracujá na biossorção.

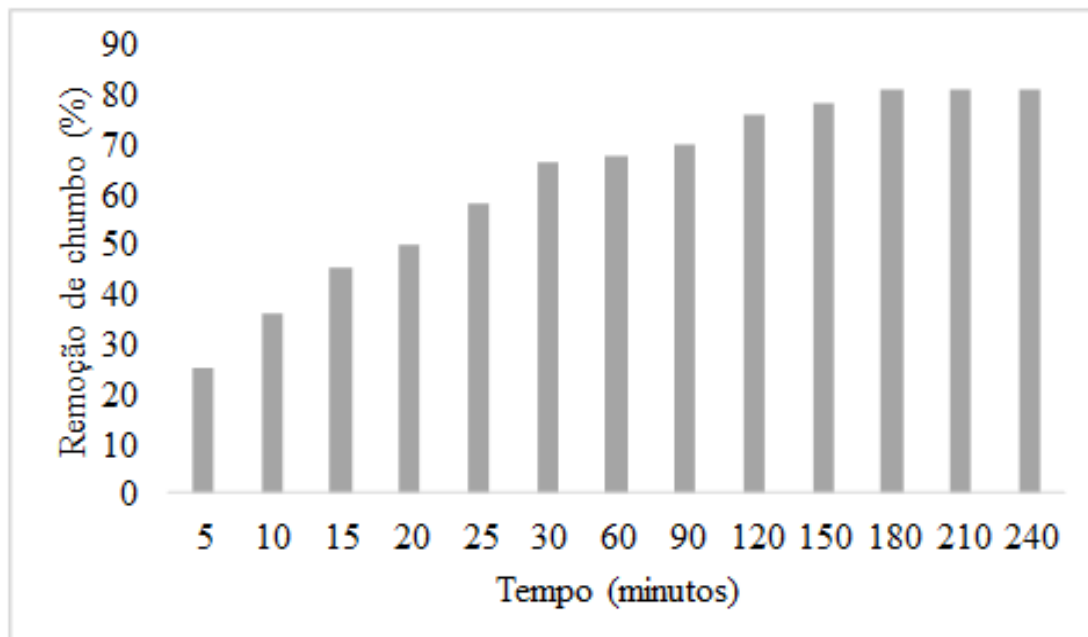


Gráfico 1 – Influência do tempo de contato na biossorção de chumbo.



Analisando o gráfico 1 e levando-se em consideração a concentração de metal estudada de 10 mg/L, é possível verificar que a biossorção aumentou significativamente ao longo do período de tempo avaliado. Durante os primeiros 5 minutos, o percentual de remoção foi de 25,1%, enquanto que ao atingir 180 minutos, o percentual foi elevado a 80,9%. Para tempos acima de 180 minutos, o percentual de remoção manteve-se constante ao nível de 5%. O tempo de contato necessário para que o sistema atinja o equilíbrio depende da natureza do biossorbente e da quantidade de locais de adsorção disponíveis.

Resultados semelhantes ao encontrado neste estudo foram obtidos por Costa et al. (2015) em seu trabalho utilizando mesocarpo de maracujá como biossorbente para a remoção de Cr (VI), que determinou como tempo de equilíbrio para a remoção de chumbo 3 horas. Já Nunes et al. (2014) em seu trabalho utilizando também o maracujá como biossorbente, determinou um tempo estimado em 2 horas para que o equilíbrio fosse atingido.

3.2. Influência do pH nos ensaios de adsorção usando o mesocarpo de maracujá como biossorbente

O gráfico 2 correlaciona o percentual de remoção de chumbo sob influência de diferentes pHs atuando no processo de biossorção.

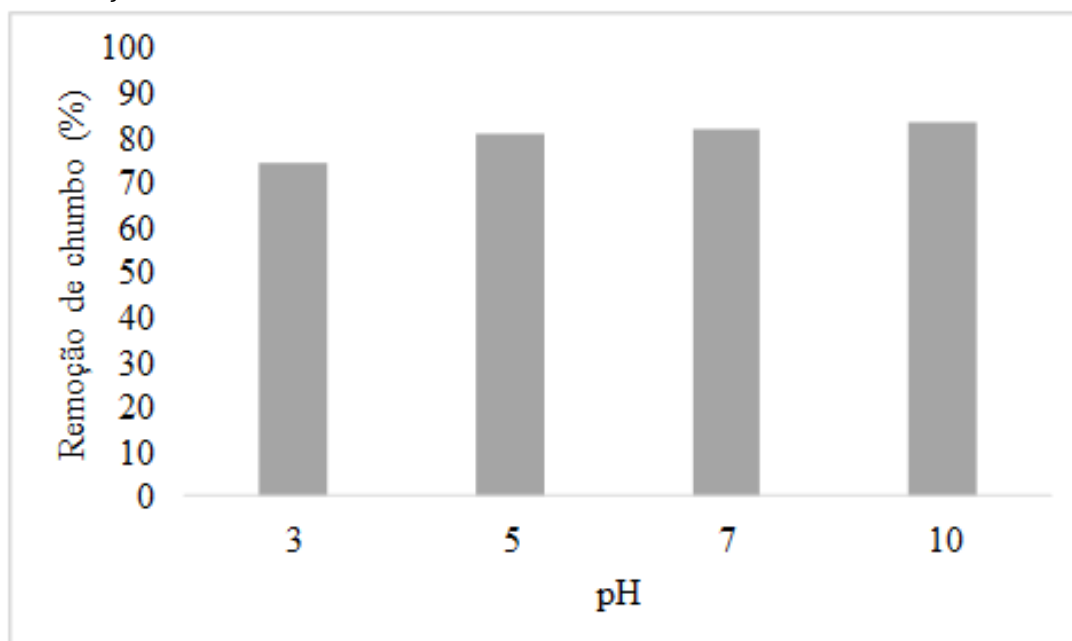


Gráfico 2 – Influência do pH na biossorção de Chumbo.

A partir do gráfico 2, conclui-se que o uso de pH 3 foi o que mais afetou a remoção de chumbo, com um alcance de percentual de remoção de 74,1%. O aumento do pH para valores entre 5- 10 conforme apresentado no gráfico 2, apresenta a faixa de remoção máxima obtida neste estudo, variando entre 80,9 a 83,3%. Embora a diferença no percentual obtido não seja significativa, a escolha pelo pH 5 justifica-se pelo pH natural da solução (pH 5,5), não havendo necessidade de ajuste para promover máxima remoção.

Resultados similares aos encontrados neste trabalho foram obtidos por Costa et al. (2015). Gurgela et al. (2008) também investigaram a influência do pH na adsorção do Pb(II), porém utilizando o bagaço de cana como biossorbente, e concluíram que a eficiência da remoção aumentava quando o pH aumentava de 2 a 6, apresentando máxima remoção em pH em torno de 5.

3.3 Cinética de adsorção

A Tabela 1 contém os parâmetros obtidos para cada modelo cinético.

Tabela 1 – Parâmetros obtidos no estudo cinético

	Pseudo- primeira ordem	Pseudo- segunda ordem
R ²	0.9883	0.9934
Q	3.7607	4.2066
K	3.7232	1.1666



No estudo cinético, verificou-se que o melhor ajuste foi utilizando o modelo de pseudo-segunda ordem conforme mostrado na tabela 1 e pela Figura 2, em que se obteve $R^2 = 0,9934$, valor de k_2 de $1,1666 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$. Utilizando o modelo de adsorção de Weber e Moris obteve-se R^2 igual a $0,8277$, e os dados cinéticos foram tratados para determinar se a taxa de difusão intrapartícula é limitante, além de encontrar o parâmetro para difusão intrapartícula k_{dif} , que foi de $0,1824 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$. O valor de C de $1,6218 \text{ mg g}^{-1}$, diferente de zero, indicou que a reta do gráfico q_t vs $t^{1/2}$ não passou pela origem para o sistema em estudo. Portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade no processo de adsorção.

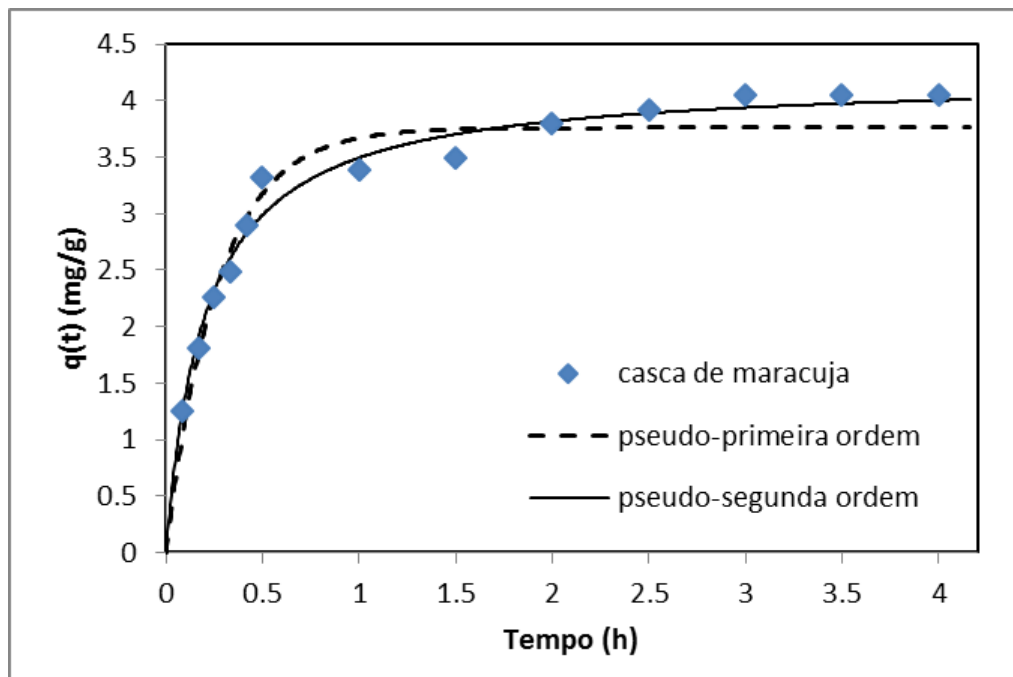


Figura 2 – Cinética da biossorção de chumbo

Costa et al. (2015) utilizando mesocarpo de maracujá como biossorvente, assim como neste estudo, obteve como resultado para cinética de pseudo-segunda ordem. Diversos estudos de biossorção alcançaram o mesmo resultado cinético, como por exemplo Lasheen et al. (2012) utilizando casca de laranja para a remoção de chumbo e Reddy et al. (2010) utilizando casca de *Moringa oleífera*.

4 CONCLUSÃO

Os resíduos de maracujá utilizados neste estudo como biossorvente, exibe alto potencial de remoção para o chumbo de águas contaminadas. De acordo com a variação do tempo de contato, pôde-se concluir que este parâmetro influi de maneira significativa na remoção de chumbo à concentração de 10 mg/L , uma vez que o percentual de remoção variou de $25,1$ para $80,9\%$ para a faixa de tempo de contato testada até que o equilíbrio fosse atingido. Em relação ao pH, em que este foi variado em $3, 5, 7$ e 10 , é possível concluir que este parâmetro não influenciou de maneira significativa no processo adsorptivo para pHs acima de 5 , uma vez que o percentual de remoção variou de $80,9$ para $83,3$ quando o pH variou de 5 a 10 . De acordo com os dados obtidos, conclui-se que o estudo cinético de remoção de chumbo utilizando maracujá como biossorvente, segue cinética de reação de pseudo-segunda ordem. Diante dos resultados apresentados com alto potencial de remoção chumbo pelo biossorvente avaliado, pode-se dizer que o aproveitamento de resíduos de maracujá como biossorventes é uma opção viável no tratamento de águas contaminadas.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, C. S. T.; MELO, E. I.; ALVES, V. N.; COELHO, N. M. M., Moringa oleífera Lam. Seeds as a Natural Solid Adsorbent for Removal of Ag in Aqueous Solutions. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 1727-1732, 2010.

BANAT, F., AL-ASHEH, S., AL-MAKHADMEH, L. Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing Waters. **Proc. Biochem**, v. 39, p. 193- 202, 2003.



CARVALHO, R. S. SANTOS FILHO, J. S.; SANTANA, L. O. G.; GOMES, D. A.; MENDONÇA, L. C.; FACCIOLI, G. G. Influência do reuso de águas residuárias na qualidade microbiológica do girassol destinado à alimentação animal. **Revista Ambiente & Água – An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, n. 8, p. 157-167, 2013.

CONCEIÇÃO, J. do C.; RAMOS, V. H. S.; SANTOS, E. de J.; SILVA, A. S.; COSTA, A. W. M. de C. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions using chemically modified okra powder. **J. of Basic & Applied Sciences**, v. 10, p. 73-79, 2014.

DALLAGO, R. M., SMANIOTTO, A., OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos Sólidos de Curtumes como Adsorventes para a Remoção de Corantes em Meio Aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

HO, Y. S., WASE, D. A. J., FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology**, v. 17, p. 71-77, 1996.

LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. **Handlingar Band**, v. 24, p. 1-39, 1898.

MODENES, A. N. ; QUIÑONES, F. R. E. ; LAVARDA, F. L. ; COLOMBO, A. ; BORBA, C. E. ; LEICHTWEIS, W. A. ; MORA, N. D. Remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de biossorção utilizando a macrófita *Eichhornia crassipes*. **REM: R. Esc. Minas**, n. 66, v. 3, p. 355-362, 2013.

PINA, F. D. S. **Tratamento de águas contaminadas com crômio(VI) por bioadsorção em algas marinhas**. 65f. Tese (Mestre em Engenharia do Ambiente), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2011.

ROBINSON, T., CHANDRAN, B., NIGAM, P. From an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncorb and barley husk, **Environ. Int**, v.28, p. 29-33, 2002.

SILVA, J. L. B. C., PEQUENO, O. T. B. L., ROCHA, L. K. S., ARAÚJO, E. C. O., MARCIEL, T. A. R., BARROS, A. J. M. Biossorção de metais pesados: uma revisão. **Revista saúde e ciência on line**, v.3, n. 3, p. 137-149, 2014.

WEBER, W. J., MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering, Division ASCE**, v. 89, p. 31 – 60, 1963.