

“Adsorção de íons Pb(II) utilizando casca e polpa de Baru (*Dipteryx alata*) quimicamente tratada como material adsorvente”

Gabriella Gonçalves Machado¹(IC)*, Cleide S. T Araújo²(PQ), Cleciane S. Sales³(PG), Roberta Signini⁴(PQ), Hélen Cristine Rezende⁵(PQ)

¹gabriellamachado31@hotmail.com

Universidade Estadual de Goiás^{1,2,3,4}, Universidade Federal de Goiás⁵

Atividades industriais têm contribuído significativamente para o aumento do impacto meio ambiente especialmente nos corpos hídricos devido à presença de íons metálicos dentre eles o Pb(II), que é nocivo à saúde humana ainda que em baixas concentrações. Nesse contexto a busca por alternativas limpas para o tratamento de águas contaminadas com metais tóxicos vem ganhando grande campo de estudo. Vários tipos de metodologias para remoção destes contaminantes em efluentes industriais têm sido utilizadas, sendo que uma das alternativas promissoras é a adsorção, inclusive com o uso de materiais adsorventes naturais, pois são de fácil acesso e baixo custo. O presente trabalho avaliou a potencialidade da casca e polpa triturdadas de Baru (*Dipteryx alata*) quimicamente tratadas como adsorvente natural na remoção de íons Pb(II) em águas. A Capacidade Máxima de Adsorção (CMA) foi obtida através da construção da isoterma de adsorção, determinando-se graficamente a quantidade máxima (mg) do adsorvato que pode ser adsorvido em uma dada massa de adsorvente (g). A isoterma foi linearizada utilizando os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, sendo que o modelo com melhor ajuste foi o de Langmuir apresentando coeficiente de correlação linear de 0,9929 e o valor da CMA de íons Pb(II) pelo adsorvente foi de 67,84 mg g⁻¹, sugerindo a monocamada. A caracterização do material foi realizada pela técnica de Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}). Os resultados obtidos sinalizaram que o material apresenta potencialidade na remoção de íons Pb(II) em águas.

Palavras-chave: Caracterização. Isotherma. Adsorção. Chumbo.

Introdução

A água é um recurso natural de extrema relevância para a manutenção da vida, com grande capacidade em dissolver substâncias, tais como sais minerais, além de garantir o desenvolvimento de diferentes atividades com a produtividade econômica e o bem-estar social (RIBEIRO et al., 2012).

Diversas substâncias, ainda que em baixas concentrações, podem contaminar o ambiente aquático, entre eles íons metálicos. Esses contaminantes ameaçam a saúde humana, pois podem se tornar citotóxicos e carcinogênicos, quando há acúmulo nos tecidos, pois o organismo humano não é capaz de metabolizar ou eliminar metais (MÓDENES et al, 2013).

O chumbo é um elemento amplamente utilizado em vários setores industriais, o que justifica a sua presença em efluentes especialmente na forma ionizada Pb(II), o que provoca danos dos seres vivos (GONÇALVES JÚNIOR, 2013). Interfere no funcionamento das membranas celulares e enzimas, forma complexos estáveis com ligantes contendo enxofre, fósforo, nitrogênio ou oxigênio, inibe a ação do cálcio, interage com proteínas, traz comprometimentos às questões respiratórias e circulatórias e causa distúrbios no sistema nervoso central (MOREIRA & MOREIRA, 2004).

Neste contexto, metodologias alternativas para a remediação química de ambientes contaminados têm sido investigadas, especialmente aquelas que utilizam processos adsorptivos. O fenômeno de adsorção é atualmente definido como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial devido ao não balanceamento de forças (GREGG; SING, 1962). Este projeto teve como objetivo avaliar o uso das cascas e polpa trituradas de Baru, espécie arbórea presente no cerrado brasileiro, como material biossorvente dos íons Pb(II), através da construção de isotermas de adsorção.

Material e Métodos

Os frutos do Baru (*Dipteryx alata*) foram obtidos no pátio Universidade Estadual de Goiás - UEG, Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo – CCET. As cascas e polpa foram separadas das amêndoas e secas em estufa com circulação de ar modelo MA-035 (Marconi, Piracicaba, SP) por um período de 48 horas, à 40 °C e trituradas em moinho de facas TE-650 (Tecnal, Piracicaba, SP). A granulometria foi definida em peneiras Tyler (Bertel - Ind. Metalúrgica Ltda, Caieiras, SP) com tamanhos entre 100 a 115 mesh.

Para a modificação do material, foram pesados 50g da casca *in natura*, triturada na granulometria definida, inserida em coluna de vidro e percolados 250mL de HNO₃ 0,3 mol L⁻¹, seguida pela percolação de 900 mL em água destilada/deionizada. Posteriormente à percolação, a referida massa foi transferida para um béquer e misturada com 1000 mL de solução de NaOH 0,75 mol L⁻¹ por uma hora sob agitação magnética. Após esta etapa do procedimento, 16 alíquotas de 500 mL de água destilada/deionizada foram adicionadas ao material e agitado por 10 minutos a fim de eliminar o excesso de NaOH, até o pH final da solução ser ajustado próximo a

7,0. Por fim, o material foi seco em estufa de circulação de ar ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) até peso constante.

O acondicionamento do material foi feito em frascos de polietileno à temperatura ambiente. Para estudos de adsorção e caracterização foram utilizadas soluções padrões de Pb(II), de grau analítico e concentração 1000 mg L^{-1} para os ensaios adsortivos (Dinâmica Química Contemporânea Ltda., Diadema - SP). As vidrarias foram colocadas em molho de solução de ácido nítrico (HNO_3) a 10 % por um período de 24 horas, enxaguadas com água destilada e seca à temperatura ambiente. Para a otimização do sistema, foram estudadas as variáveis pH da solução, tempo de agitação (minutos) e massa do adsorvente (mg) utilizando o método uni variado.

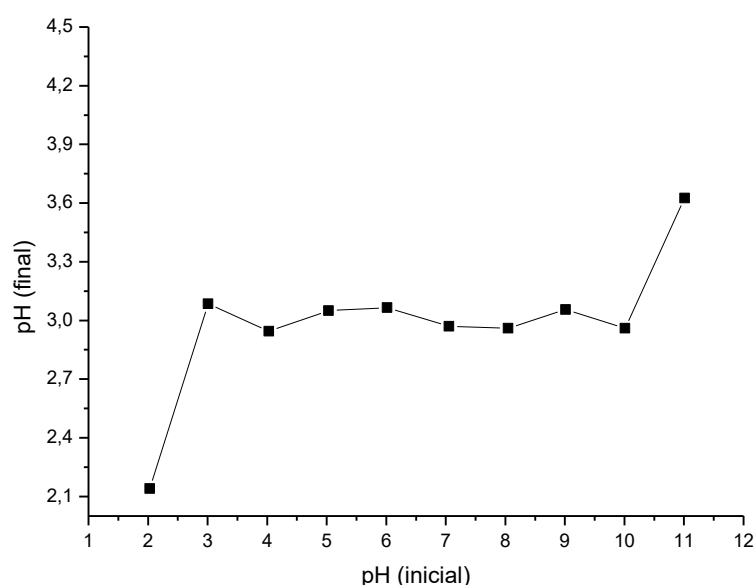
Para se obter a Capacidade Máxima Adsorativa (CMA) do adsorvente natural em estudo para íons Pb(II), foi construída a isoterma de adsorção e posteriormente aplicado aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich. Este procedimento permitiu verificar graficamente a quantidade máxima do adsorvato, no caso os íons Pb(II), que pode ser adsorvida numa dada massa de adsorvente. Neste experimento, 25,0 mg do adsorvente dispostos em frascos de polietileno devidamente limpos e secos, a temperatura ambiente, foram agitados com 15,0 mL de solução de Pb(II), em concentrações crescentes de 5 a 70 mg L^{-1} . Os valores de pH igual a 7,0 e tempo de agitação de 20 minutos foram utilizados para a construção da isoterma. Posteriormente, o sobrenadante foi filtrado e analisado por Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama – FAAS Analyst 400. O tratamento matemático dos dados foi realizado utilizando o software Origin 8.0 Professional, e os resultados experimentais foram ajustados ao modelo através da regressão linear.

Para a determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}), foram adicionados em frascos fechados de polietileno com tampas devidamente limpos e secos, 50 mL de solução de NaCl 0,01 M e o pH de cada frasco foi ajustado para valores entre 2 e 11 com soluções de HCl 0,1 M ou NaOH 0,1 M e em seguida uma porção de 0,2 g do adsorvente foram adicionados a cada frasco. Os frascos agitaram-se por 48h à temperatura ambiente, filtrou-se em papel de filtro qualitativo e o pH final foi medido. O pH_{pcz} é o ponto onde o valor entre $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}} = 0$ (RIBEIRO et al., 2012).

Ponto de Carga Zero

O pH no Ponto de Carga Zero, pH_{pcz} traz informações relevantes sobre o potencial no qual a carga superficial do adsorvente é nula. A importância do estudo do pH no processo de adsorção, está relacionado aos grupos funcionais superficiais que compõe o adsorvente tem uma variação com o pH, esta variação no pH irá determinar a carga que se formará na parte superior do adsorvente. Então, a escolha do pH ideal para o processo dependerá qual a carga do material adsorvido. Definido o valor de pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}), pode-se fazer algumas observações sobre as condições experimentais. Em valores de pH abaixo do pH_{pcz} , a superfície do material terá um comportamento de cargas superficiais positivas favorecendo a interação com espécies carregadas negativamente, enquanto que para valores de pH acima do pH_{pcz} , o material terá cargas superficiais negativas favorecendo a interação com espécies carregadas positivamente (VAKROS,2002).

Figura 1 - Determinação do Ponto de Carga Zero do material quimicamente



tratado.

Condições: $[Pb(II)] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{adv} = 0,2 \text{ g}$, $V_{sol} = 50,0 \text{ mL}$, $t_{agit} = 48 \text{ horas}$.

A Figura 1 mostra que o valor encontrado no gráfico revela que o pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) é entorno de 3,0. Apresentando interações com metais (carga superficial positiva) teremos valores acima deste, e se apresentar valores abaixo deste, a superfície será carregada negativamente.

Capacidade máxima de adsorção (CMA) do material

A capacidade máxima adsorviva (CMA) da casca e polpa trituradas de Baru quimicamente tratadas para a espécie Pb(II) foi estimada através da construção da isoterma de adsorção. Este procedimento permitiu verificar graficamente a quantidade máxima do adsorvato que pode ser adsorvida numa dada massa de adsorvente, utilizando as condições ótimas de pH da solução, massa do adsorvente e tempo de contato definidas no estudo das variáveis na capacidade de remoção.

A massa do metal adsorvido foi calculada subtraindo-se o valor da concentração da solução de trabalho antes e após o procedimento de remoção e multiplicando-se o valor obtido pelo volume da solução, em litros (L), dividindo pela massa do adsorvente, em gramas (g), como representa a equação.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m}$$

Sendo:

Q_e é a quantidade de metal adsorvido na superfície do adsorvente em (mg g^{-1});

C_0 e C_f são as concentrações em mg L^{-1} inicial e no equilíbrio;

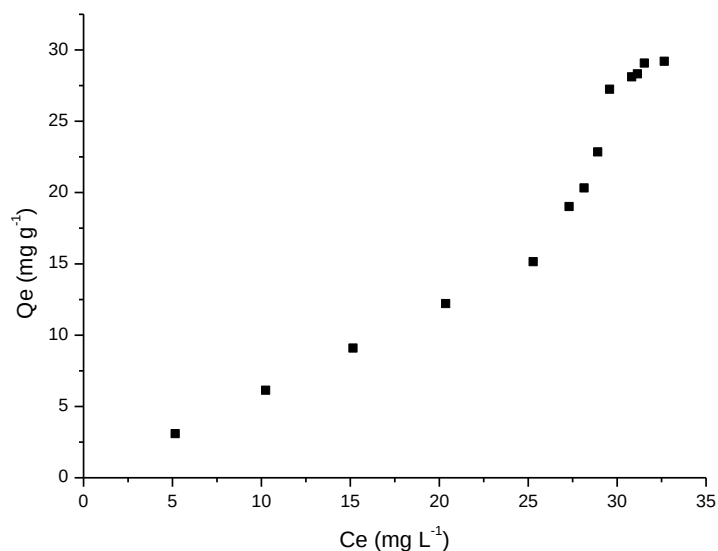
V_s é o volume da solução (0,015 L);

m é a massa do adsorvente (0,025 g).

A isoterma de adsorção descreve como os adsorventes interagem com o material adsorvido, portanto, de grande importância para a compressão dos processos adsorvivos. A isoterma de adsorção de íons Pb(II) em casca e polpa trituradas de Baru quimicamente tratadas, foi obtida lançando-se no eixo da abcissa a concentração do sobrenadante, ou seja, a concentração de equilíbrio do adsorvato – C_e (mg L^{-1}), e no eixo da ordenada a quantidade do metal adsorvido (mg) pela massa do adsorvente – Q_e (mg g^{-1}). A Figura 2 apresenta a isoterma de

adsorção de íons Pb(II) em casca e polpa trituradas de Baru quimicamente tratadas.

Figura 2 - Isoterma de adsorção de íons Pb(II).



Condições: pH = 7,0; [Pb(II)] = 5 a 70 mg L⁻¹; t_{agit} = 20 min; m = 25,0 mg.

Os dados experimentais apresentados na Figura 2 foram aplicados aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, através das equações linearizadas dos modelos, respectivamente, com o intuito de obter um modelo matemático para fornecer informações sobre o mecanismo de adsorção e propriedades superficiais, bem como a afinidade do adsorvente pelo adsorvato. A Figura 3 e Figura 4 apresenta os ajustes lineares de íons Pb(II) sobre a casca e polpa trituradas de Baru quimicamente tratado.

Figura 3 - Linearização segundo o modelo de Langmuir.

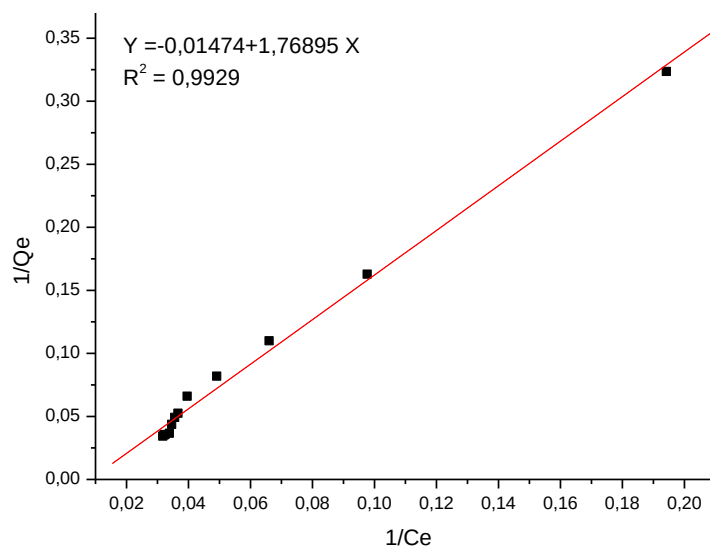
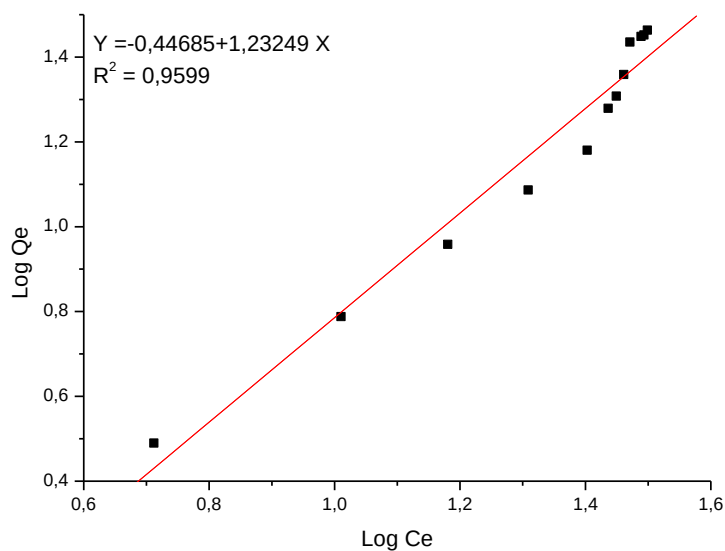


Figura 4 - Linearização segundo o modelo de Freundlich.



A Tabela 1 apresenta as constantes de Langmuir e Freundlich e os valores do coeficiente de correlação a partir da isoterma para fins de comparação e determinação do melhor R^2 .

Tabela 1 – Parâmetros de adsorção aplicada ao modelo de Langmuir e Freundlich.

Modelo	Parâmetros	Valores Encontrados
Langmuir	$Q_{\text{máx}}(\text{mg g}^{-1})$	67,84
	b	0,01474
	R^2	0,9929
Freundlich	K_F	0,3498
	n	0,81
	R^2	0,9599

Fonte: A autora.

Analisando os coeficientes de correlação das linearizações temos que o modelo de Langmuir apresentou um coeficiente linear de 0,9929, enquanto que a linearização segundo o modelo de Freundlich apresentou coeficiente linear de 0,9599. O resultado experimental apresentou melhor ajuste ao modelo de Langmuir o que pode ser observado pela Tabela 1, pois foi a isoterma que apresentou coeficiente de correlação mais próximo de 1. Considerando o embasamento teórico que estabelece o modelo de Langmuir, a boa correlação dos dados indica que o processo ocorre em mono camada e não existe interação entre as moléculas de adsorvato adjacentes.

O valor de $Q_{\text{máx}}$ de 67,84 mg g^{-1} obtido a partir da equação linearizada dos dados experimentais em relação a equação de Langmuir, sinaliza a potencialidade das cascas e polpa trituradas de Baru quimicamente tratadas em remover íons Pb(II) em sistemas aquosos.

Considerações Finais

De acordo com os dados experimentais na construção das isotermas de adsorção, para o Baru, quimicamente tratado, o modelo de Langmuir foi mais bem ajustado na avaliação da capacidade máxima de adsorção de íons Pb(II) pelo adsorvente apresentando coeficiente e correlação linear de 0,9929. A CMA encontrada foi de 67,84 mg g⁻¹ indicando que a casca e polpa trituradas de Baru quimicamente tratadas tem potencialidade na adsorção de íons Pb(II), pois apresentam interações favoráveis em se ligar aos sítios ativos do adsorvente.

Os resultados preliminares obtidos, evidenciaram que a casca e polpa trituradas de Baru quimicamente tratadas constituem uma alternativa em potencial para remoção de íons Pb(II), uma vez que o procedimento proposto é simples, de baixo custo, trazendo melhoria da qualidade de águas e tratamento alternativo para efluentes, superando então as expectativas dos resultados, pois a realização do tratamento sugere que o tratamento químico no material adsorvente promove a maior abrasividade deixando as fibras mais disponíveis com potencialidade para a adsorção do contaminante.

Agradecimentos

- ✓ À UEG pela infraestrutura;
- ✓ Ao Programa de Concessão da Bolsa de Incentivo ao Pesquisador (BIP), Instituído pela Lei Estadual n.18332/2013;
- ✓ A bolsa concedida pelo CNPq

Referências

- CONAMA. Resoluções do CONAMA: Resoluções vigentes publicadas entre setembro de 1984 e janeiro de 2012. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, p. 1 – 1126, 2012.
- GONÇALVES JÚNIOR, A. C. Descontaminação e monitoramento de águas e solos na região amazônica utilizando materiais adsorventes alternativos, visando a remoção de metais pesados tóxicos e pesticidas. Inc. Soc., Brasília, v.6, p.105-113, 2013
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. Nova York: Academic Press, v.1, p.61-84, 1962.

HASSAN, A. F.; ABDEL-MOHSEN, A. M.; ELHADIBY, H. Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, n.68, p.125-130, 2014.

MÓDENES, A. N. et al. Remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de bioadsorção utilizando a macrófita *Eicchornia crassipes*. **Revista Escola de Minas**. Ouro Preto, v. 93, n. 3, p. 355-362, 2013.

RIBEIRO, E. V.; JUNIOR, A. P. M.; HORN, A. H.; TRINDADE, W. M. Metais pesados e qualidade da água do rio São Francisco no segmento entre Três Marias e Pirapora – MG: Índice de contaminação. **Revista Geonomos**, v. 20, n. 1, 2012.b

SOUZA, M. C. B.; MANCEBO, A. C. A.; SANTOS, H. C. N.; COSTA, A. L. R.; TAITSON, P.; MOREIRA, M. F. R. Fatores ambientais e reprodução: metais. *Jornal Brasileiro de Reprodução Assistida*, v.14, p.38-42, 2010.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. 244 p.

VAKROS, J.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. Potentiometric mass titrations: a quick scan for determining the point of zero charge. *Chem. Commun*, n. 17, p. 1980-1981, 2002.