



APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS COMO BIOSORVENTES NA REMOÇÃO DE CHUMBO

Fernanda de Oliveira Tavares¹, Laura Adriane de Moraes Pinto², Ana Paula Meira³, Jacqueline Ferandin Honorio⁴, Paulo Odone Reginato Berto⁵, César Augusto Canciam⁶

RESUMO: O descarte inadequado de resíduos, causa a contaminação dos solos e dos corpos hídricos (superficiais e subterrâneos), gerando grandes impactos econômicos, sociais e ambientais, assim, técnicas de recuperação de águas tem se tornando comum nos dias atuais. Deste modo, este trabalho teve por objetivo avaliar o aproveitamento de resíduos de cascas de coco e da banana como biossorventes na remoção do chumbo. Além disso, a influência do tempo de contato no processo de remoção foi avaliada. Como resultado, ambos adsorventes mostraram grande potencial para a remoção de chumbo, podendo ser verificado através do elevado percentual de remoção obtido, sendo estes de 83,3 para a casca de coco e de 80,5 para a casca de banana. O tempo de contato requerido para que o equilíbrio fosse atingido foi de 60 e de 180 minutos para o coco e a banana, respectivamente. De acordo com os estudos cinéticos, ambos biossorventes testados seguem cinética de reação de pseudo-segunda ordem.

PALAVRA-CHAVE: biossorção; casca de coco; casca de banana, chumbo.

1 INTRODUÇÃO

A poluição das águas superficiais e subterrâneas causada por atividades humanas e industriais, acarretou grandes problemas no contexto global (SATYA et al., 2011). De acordo com os relatórios elaborados pelas Nações Unidas, 1,1 bilhão de pessoas ainda não têm acesso ao fornecimento seguro de água potável; a maioria está entre os países mais pobres do mundo em desenvolvimento (ALFARRA et al., 2014).

Milhares de substâncias químicas são lançadas direta e indiretamente nos corpos de água sem tratamento adicional para a eliminação dos compostos nocivos incluídos. Os metais pesados são, sem dúvida, considerados como perigosos e nocivos, uma vez que eles se acumulam no tecido de organismos vivos (RAO et al., 2010). O lançamento de metais nas águas em quantidade muito maior do que seria natural, pode causar muitas doenças e sérios riscos à saúde. (TAGLIAFERRO et al., 2011).

Aliado ao lançamento de substâncias químicas nos corpos hídricos, no Brasil, toneladas de resíduos são despejados diariamente em lixões ou vazadouros a céu aberto sem qualquer cuidado ou técnica especial de tratamento do lixo. A forma inadequada de descarte, causa a contaminação dos solos e dos corpos hídricos, gerando grandes impactos econômicos, sociais e ambientais. Diante dessa realidade, processos alternativos de tratamento dos corpos hídricos têm surgido (LIMA, 2013).

A biossorção tem sido explorada como uma biotecnologia promissora devido à sua simplicidade (BILAL et al., 2013). O processo de biossorção descreve qualquer sistema que inclui um sorbato (um átomo, molécula, um íon molecular) que trabalha em conjunto com um biossorvente (uma superfície sólida de uma matriz biológica), resultando numa acumulação na interface sorbato-biossorvente, e, portanto, uma diminuição da concentração em sorvente a solução (SASAKI et al., 2013). O processo de biossorção configura-se como tecnologia limpa, eficiente e de baixo custo para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas (RATHINAM et al., 2010). De acordo com GAUTAM et al., (2014), como este processo utiliza materiais de baixo custo pode ser considerado alternativa viável e promissora. ALOMÁ et al. (2012) destacam que, torna-se crucial o desenvolvimento de adsorventes alternativos, viáveis e de baixo custo para a remoção de íons metálicos a partir de soluções aquosas, uma vez que o material mais conhecido usado comumente em processos adsorptivos é o carvão ativado, conhecido por sua eficiência, porém é classificado como um adsorvente de alto custo.

Atenção tem sido dada a diferentes adsorventes, que têm capacidades de ligação a metais e são capazes de remover metais pesados indesejados da água contaminada a um baixo custo. Resíduos agrícolas e industriais exigem pouco processamento para aumentar a sua capacidade de sorção. Geralmente estes resíduos são gerados como sub-produtos, uma vez que estes materiais são localmente disponível em grandes quantidades, e conseqüentemente apresentam baixo custo (BABEL et al., 2003).

Resíduos como as cascas de alimentos, tornam-se um problema ambiental tanto na área rural, como em grandes centros e praias devido ao volume de lixo descartado. O coco por exemplo, tem de 80-85% do seu peso bruto destinado ao descarte de lixo. (CORRANDINI et al., 2009). Já a banana, a cada tonelada, 440 kg de cascas

¹ Universidade Estadual de Maringá - UEM



são descartadas como resíduo (SOUZA, 2010). Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o aproveitamento de resíduos de alimentos, usando cascas de coco e de banana como bioadsorventes naturais na remoção de chumbo de águas contaminadas, além de avaliar a influência do tempo de contato na adsorção, bem como determinar a cinética de reação envolvida.

2 METODOLOGIA

2.1. Preparação do bioadsorvente

Os cocos verdes foram doados por uma empresa local que comercializa água de coco *in natura*, enquanto que as cascas de banana nanica foram doadas por um restaurante. Para a preparação do coco como bioadsorvente, primeiramente a polpa e a casca foram separadas e em seguida lavadas e cortadas em quadrados de aproximadamente 3x3 cm. Já as cascas de banana foram cortadas em quadrados de aproximadamente 2x2 cm. Ambos materiais foram secos a partir do módulo experimental representado pela figura 1.

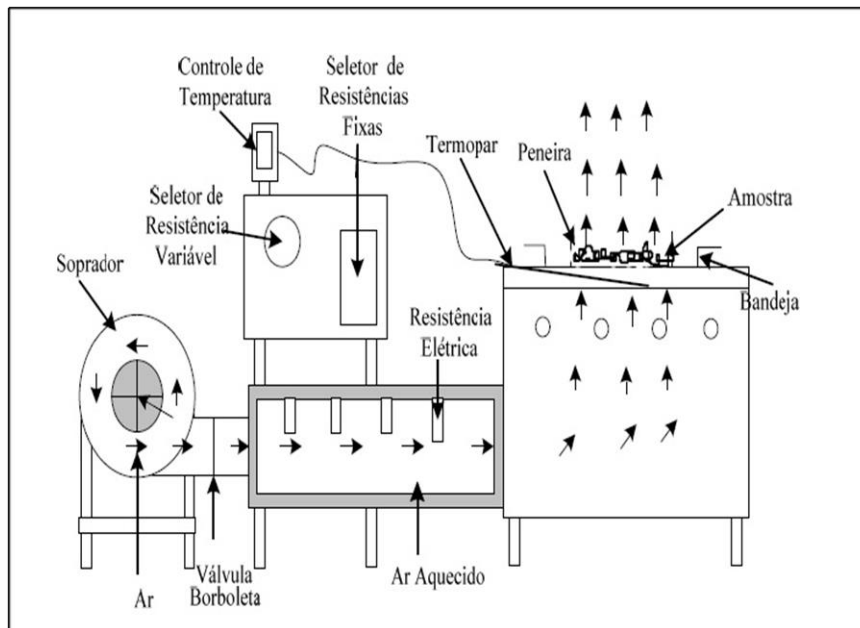


Figura 1 – Módulo experimental de secagem convectiva
Fonte: Luz et al. (2006)

O módulo consiste em um secador convectivo de fluxo de ar ascendente, aquecido por meio de resistências elétricas, com vazão ajustada. A bandeja é de fundo telado com dimensões 46x46 cm. O ar aquecido passa pela amostra em sentido perpendicular a mesma, conforme ilustrado na Figura 1. A secagem dos materiais foi realizada com velocidade de ar constante de $(1,3 \pm 0,2) \text{ m.s}^{-1}$ e a temperatura do ar aquecido foi de 70°C. Durante a secagem, as amostras foram pesadas, em balança analítica com precisão de 0,01g. O tempo total de secagem para o coco foi de 2h e 20 min; enquanto que para as cascas de banana nanica foi de 2h. Em seguida, as cascas foram trituradas e submetidas ao processo de separação granulométrica para a padronização do material. O mesh escolhido foi de 32. O pó obtido foi utilizado como adsorvente na remoção de metais.

2.2. Influência do efeito do tempo de contato nos ensaios de adsorção usando as cascas de coco e de banana como bioadsorvente

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 dos bioadsorventes 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 (Australi).

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_0 é a concentração inicial do metal (mg/L) e C_f é a concentração residual de metal final após o período de adsorção.

Os ensaios de adsorção utilizando coco verde como bioissorvente, seguiram metodologia proposta por Nascimento et al. (2007); já para os ensaios utilizando a banana, a metodologia seguida foi a de Boniolo et al. (2010). Para ambos estudos, utilizou-se 50 mL de solução de metal a 10 mg/L, velocidade de rotação de 200 rpm, temperatura de 25°C e 0,1g de bioissorvente. Para o coco, o tempo avaliado foi de 5 a 180 minutos e para a banana, de 5 a 240 minutos.. Após foram filtradas em membrana de 0,45 μm . Para estimar o efeito do tempo de contato na remoção do metal avaliado em relação aos dois bioissorventes testados, utilizou-se a Equação 1.

2.3 Estudo Cinético

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 (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 (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 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Influência do tempo de contato nos ensaios de adsorção utilizando cascas de coco e banana como bioissorvente

Os gráficos 1 e 2 correlacionam os tempos avaliados no ensaio com o percentual de remoção obtido utilizando como bioissorvente cascas de coco e de banana, respectivamente.

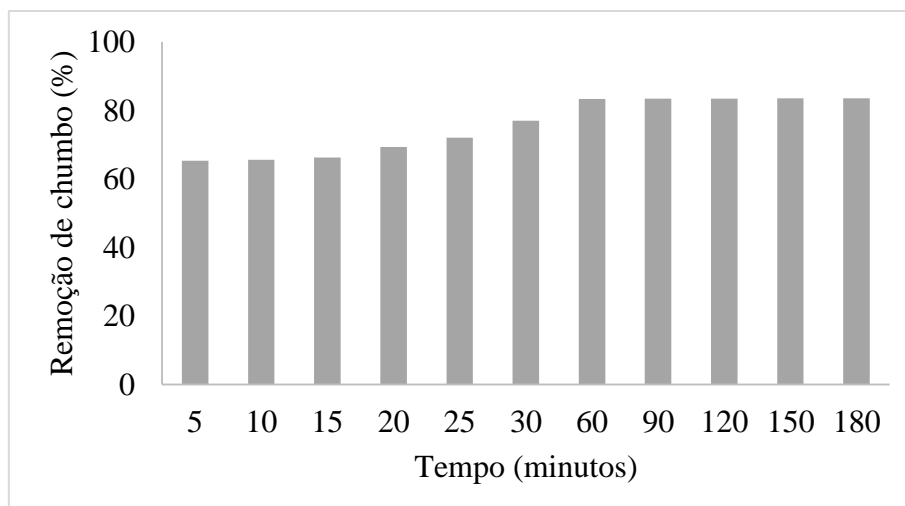


Gráfico 1 – Percentual de remoção de chumbo em função dos tempos avaliados, utilizando como biossorbente cascas de coco.

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 consideravelmente ao longo do período de tempo avaliado. Durante os primeiros 5 minutos, o percentual de remoção foi de 65,3%, enquanto que ao atingir 60 minutos, o percentual foi elevado a 83,5%. Para tempos acima de 60 minutos, o percentual de remoção manteve-se constante ao nível de 83,5%. 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, sendo necessário para que o processo entre em equilíbrio 60 minutos ao utilizar-se o coco como biossorbente.

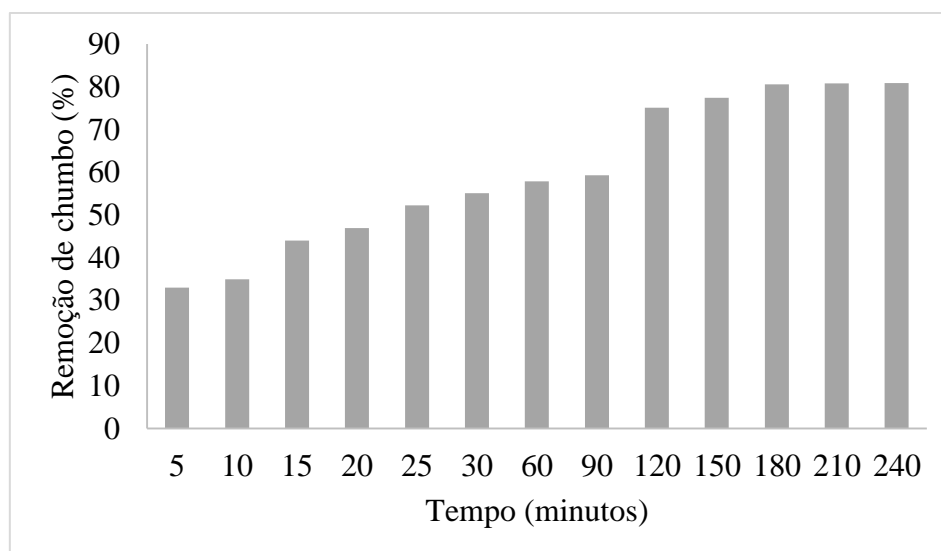


Gráfico 2 – Percentual de remoção de chumbo em função dos tempos avaliados, utilizando como biossorbente cascas de banana.

A partir do gráfico 2, é possível verificar que a biossorção aumentou significativamente ao longo do período de tempo avaliado, em que aos primeiros 5 minutos, o percentual de remoção verificado foi de 33,0%, enquanto que ao atingir o equilíbrio em 180 minutos, o percentual foi elevado a 80,5%.

3.2. 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
Casca de coco	R ²	0,9596	0,9910
	q	3,8943	4,1447
	K	17,1269	6,6574
Casca de banana	R ²	0,9385	0,9861
	q	3,4948	3,9052
	k	3,7820	1,3049

No estudo cinético, verificou-se que o melhor ajuste para ambos biossorventes se dá pelo modelo de pseudo-segunda ordem conforme mostrado na tabela 1 e pelas Figuras 2 e 3, em que

se obteve R² = 0,9910 para o coco como biossorvente e de 0,9861 para a casca de banana. Os valores de k₂ encontrados foram de 6,6574 mg g⁻¹ min^{-1/2} e de 1,3049 mg g⁻¹ min^{-1/2} para as cascas de coco e de banana, respectivamente. Utilizando o modelo de adsorção de Weber e Moris obteve-se R² igual a 0,8268 para casca de coco e 0,9429 para a casca de banana, e os dados de k_{dif}, que foram de 0,0947 e de 0,1841 mg g⁻¹ min^{-1/2}, respectivamente. Os valores de C encontrados foram de 3,1138 mg g⁻¹ para as cascas de coco e de 1,4615 mg g⁻¹ para as cascas de banana, ou seja, em ambos os casos diferentes de zero, indicando que a reta do gráfico q_t x 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.

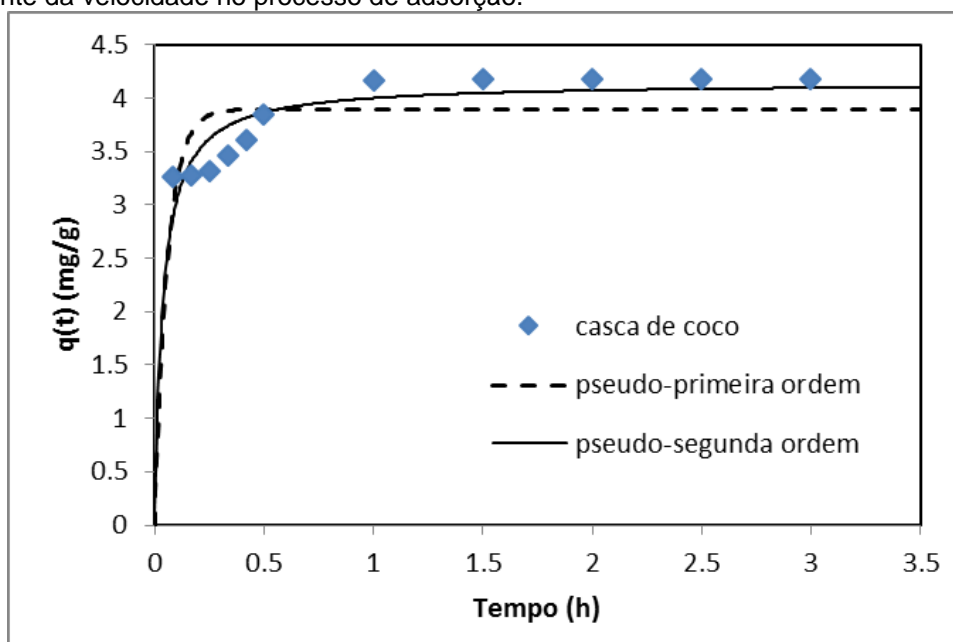


Figura 2 – Cinética da biossorção de chumbo utilizando como biossorvente a casca de coco.

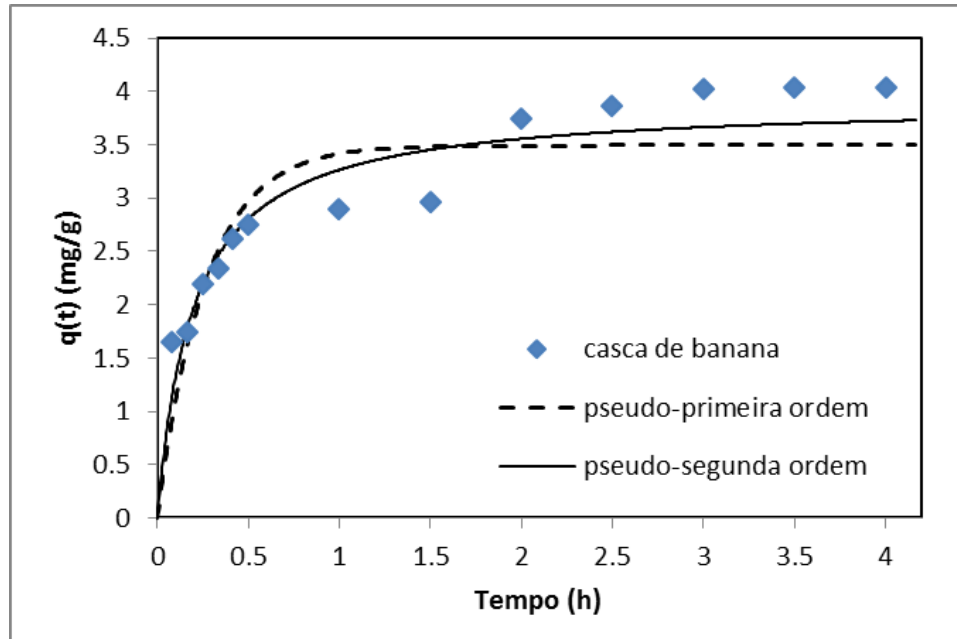


Figura 3- Cinética da biossorção de chumbo utilizando como biossorvente a casca de banana.

Monteiro et al. (2009) obtiveram como resultado do estudo cinético utilizando casca de coco como biossorvente, melhor ajuste pelo modelo de pseudo-segunda ordem. O mesmo foi obtido por Boniolo et al. (2008) ao utilizar as cascas de banana como biossorvente. Além dos resultados já relatados, Guo et al. (2009) utilizando cascas de laranja como biossorvente e Costa et al. (2015) utilizando o mesocarpo do maracujá, obtiveram resultado de acordo com esta pesquisa.

4 CONCLUSÃO

Os resíduos de coco e de banana utilizados neste estudo como biossorvente, exibem 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 65,3 para 83,3% e de 33,0 para 80,5%, para as cascas de coco e de banana, respectivamente, para a faixa de tempo de contato testada até que o equilíbrio fosse atingido. De acordo com os estudos cinéticos desenvolvidos, ambos biossorventes avaliados se ajustam ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Mais estudos ainda são necessários para se elucidar completamente o mecanismo de adsorção de chumbo pelos biossorventes testados, porém diante dos resultados apresentados, grande potencial de remoção foi demonstrado pelos biossorventes. Dessa forma, além da diminuição do volume de lixo gerado pelos resíduos, o aproveitamento destes como biossorventes é uma opção viável no tratamento de águas contaminadas.

REFERÊNCIAS

- ALFARRA, R. S., ALI, N. E., YUSOFF, M. M. Removal of heavy metals by natural adsorbent: review. **International Journal of Biosciences**, v. 4, n. 7, p. 130-139, 2014.
- ALOMÁ, I. et al. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, p.275-281, 2012.
- BABEL, S., KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals up take from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v.97, p. 219–243, 2003.
- BILAL, M., SHAH, J. A., ASHFAQ, T., GARDAZI, S. M. H., TAHIR, A.A., PERVEZ, A., HAROON, H., MAHMOOD, Q. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater- A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, p. 322-322, 2013.
- BONIOLO, M.R. et al. Biomassa residual para remoção de íons urânio. **Química Nova**, v. 33, n.3, p. 547-551, 2010.



CORRANDINI, ELISANGELA; ROSA, M. F. et al. Composição Química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 31, n.3, p. 837- 846, 2009.

GAUTAM, R. K. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 239–259, 2014.

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.

LIMA, D. T. **A gestão municipal de resíduos sólidos na cidade de Curitiba. 2013.** 47 p. Monografia de especialização. Universidade Tecnológica Federal do Paraná- PR, 2013.

LUZ, G.R., ANDRADE, C.M.G., JORGE, L.M.M., PARAÍSO, P.R. Coeficiente de transferência de massa na secagem do farelo de soja. In: Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, ENEMP, Maringá – PR, 2006.

NASCIMENTO, R. F. *et al.*, Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, v.30, n.5, p. 1153-1157, 2007.

RAO, K.S., MOHAPATRA, M., ANAND, S., VENKATESWARLU, P. Review on cádmium removal from aqueous solutions. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, v. 2, p. 81-103, 2010.

RATHINAM, A. et al. Biosorption of cadmium metal ion from simulated waste waters using *Hypneavalentiae* biomass: A kinetic and thermodynamic study. **Bioresource Technology**, v.101, p.1466-1470, 2010.

SASAKI, T., MICHIHATA, T., KATSUYAMA, Y., TAKE, H., NAKAMURA, S., ABURATANI, M., TOKUDA, K.,

KOYANAGI, T., TANIGUCHI, H., ENOMOTO, T. Effective removal of cadmium from fish sauce using tannin. **J Agric. Food Chem.**, v. 61, p.1184-8, 2013.

SATYA, N., OJHA, C. S. P., MISHRA, S. K., CHAUBE, U. C., SHARMA, P. K. Cadmium and Chromium removal by aquatic plant. **International Journal of Environmental Sciences**, p. 1-8, 2011.

SOUZA, O.; FEDERIZZI, M.; COELHO, B.; WAGNER, T. M.; WISBECK, E. Biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para a produção de biogás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, p.438-443, 2010.

TAGLIAFERRO, G. V., PEREIRA, P. H. F., RODRIGUES, L. A., SILVA, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Quim. Nova**, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

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.