

ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE CHUMBO, CÁDMIO E CROMO EM CASCA DE PEQUI POR MEIO DE ISOTERMAS

Diana Lara Freitas Mota¹, Carlos José da Silva Filho², Araceli Aparecida Seolatto³

Instituto de Química – Universidade Federal de Goiás

¹diana.lalie@gmail.com;²carlos.filho_@hotmail.com;³araceliseolatto@gmail.com

Palavras-chave: adsorção, pequi, isotermas, cádmio, chumbo, cromo.

INTRODUÇÃO

Resíduos aquosos produzidos por muitas indústrias contêm metais pesados que poluem o meio ambiente. Essa contaminação implica sérios danos à saúde de humanos e animais, uma vez que esses metais pesados tendem a permanecer no ambiente indefinidamente. Métodos de tratamento de efluentes contaminados com metais pesados geralmente consistem em precipitação química, extração por solvente, diálise, extração eletrolítica, osmose reversa, métodos evaporativos, troca iônica, adsorção por carvão ativado e diluição. Nos últimos anos, entretanto, houve um significativo aumento na procura de novos métodos de remoção desses metais e métodos biológicos se mostraram bastante vantajosos (Volesky, 1995).

Processos de acúmulo de metais pesados por células biológicas são agrupados sob o termo genérico “biossorção”. Os mecanismos de biossorção podem envolver captação e armazenamento intracelular através de sistemas ativos de transporte catiônico, vínculo superficial e outros mecanismos ainda indefinidos. As características biológicas e químicas desses processos de captação são importantes não apenas para ajudar na compreensão da função de íons metálicos em atividades celulares básicas, mas também para serem usados na aplicação de biomassa para desintoxicação de efluentes poluídos (Acosta, Valdman, et. al., 2005).

O chumbo é encontrado na natureza acumulado em minas como resultado dos processos de diferenciação que ocorreram durante a evolução do planeta, e seus

Revisado pela orientadora.

¹Orientada PIVIC.

²Orientado PIBIC.

³Orientadora.

resíduos são classificados pelas normas brasileiras como perigosos. A exposição pode levar a distúrbios de praticamente todas as partes do organismo - sistema nervoso central, sangue e rins – culminando com a morte. Em doses menores, acarreta alteração na produção de hemoglobina e em processos bioquímicos cerebrais causando alterações psicológicas e comportamentais. As indústrias nas quais o chumbo é utilizado são, principalmente, mineração, cerâmica, baterias e pintura (Ferreira, Silva, Alsina, et al., 2007).

A produção de compostos de cromo pela indústria química no mundo é da ordem de 107 toneladas por ano, sendo 60-70% usado em ligas, incluindo aço inoxidável, e 15% usado em processos químicos industriais como curtimento de couro, pigmentos e eletroquímica. O seu amplo uso tem transformado o cromo em um sério poluente do ar, solo e água (Veit et al., 2008). Segundo (Schneider et al., 2005), o cromo pode causar efeitos graves em seres humanos, tanto no sistema psíquico quanto biológico e quando a concentração aproxima-se de 0,1 mg/g de peso corporal, pode ser letal.

O cádmio é um metal pensado muito tóxico de ampla aplicação industrial. Cerca de 34% do consumo total desse elemento é em revestimentos metálicos, principalmente nas indústrias automobilística, espacial e de telecomunicações; aproximadamente 23% do consumo destina-se à produção de pigmentos para tintas, vernizes e plásticos com base de sulfeto e sulfoselenito de cádmio; outras aplicações vão desde a indústria de PVC e plásticos afins (cerca de 15%) até produção de cabos de alta condutividade (Albertini, Carmo e Prado Filho, 2001). O cádmio é considerado um elemento carcinogênico ou altamente indutor de carcinogênese e produz efeitos tais como lesão dos tubos proximais dos rins, efeitos fetotóxicos, degradação do DNA, hipertensão, ruptura de sistemas enzimáticos complexos), entre outros (Pietrobelli, 2002).

O Brasil é o país que possui a maior diversidade biológica do planeta, abrigando, aproximadamente, 30% das espécies de plantas e de animais existentes no mundo. Possui seis grandes biomas, dentre os quais o Cerrado, cujas áreas são encontradas nos estados de Goiás, Tocantins e Distrito Federal, principalmente. O cerrado típico é constituído por árvores relativamente baixas (até 20 metros), esparsas, disseminadas em meio a arbustos, subarbustos e uma vegetação baixa constituída, em geral, por gramíneas. A vegetação apresenta troncos tortuosos, de baixo porte, ramos retorcidos, cascas espessas e folhas grossas. Os frutos dessas espécies se destacam pela diversidade, por seu valor nutricional e pelos atrativos sensoriais (Deus, 2008).

O pequiizeiro é um dos maiores símbolos de Goiás e é considerado uma espécie de interesse econômico, principalmente devido ao uso de seus frutos na culinária como fonte de vitaminas e na extração de óleos para fabricação de cosméticos (Deus, 2008). No entanto, sua casca é pouco utilizada e, em geral, descartada, vindo a se tornar resíduo.

A avaliação quantitativa da adsorção pode ser feita através de isotermas, que mostram a quantidade de um determinado soluto adsorvido por uma superfície de adsorvente em função da concentração de equilíbrio do soluto. São necessários ensaios com diferentes concentrações iniciais de soluções, à temperatura constante e pH inicial fixado, para determinar em cada caso a quantidade adsorvida. O comportamento gráfico da isoterma pode apresentar-se de diversas formas e fornece informações importantes sobre o mecanismo de adsorção através de parâmetros de ajustes obtidos de modelos matemáticos (Ferreira *et al*, 2007).

Os modelos apresentados nesse trabalho serão Langmuir (**Equação 1**) e Freundlich (**Equação 2**). O primeiro assume que as forças atuantes na adsorção são, em natureza, semelhantes àquelas que envolvem uma reação química e que a sorção se resume a uma única camada de molécula da substância sobre a superfície das partículas sólidas, sendo as forças atrativas desenvolvidas entre o sorvente e o sorvido, essencialmente, de curta duração; e o segundo corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção (Ferreira *et al*, 2007). A principal diferença entre esses dois modelos é que Freundlich não prevê a saturação do adsorvente, enquanto Langmuir o faz. Essas duas equações se ajustam à maioria dos sistemas, mas a suposição de Freundlich representa melhor os sistemas reais.

$$\frac{q_{eq}}{q_m} = \frac{KC_f}{1 + KC_f} \text{ (Equação 1)}$$

$$q = KC_i^{1/n} \text{ (Equação 2)}$$

Em que, na **Equação 1**, q_{eq} é a capacidade de adsorção no equilíbrio, q_m é a capacidade máxima de adsorção, K é a constante de equilíbrio relacionada com a energia livre de adsorção, correspondente à afinidade entre o adsorvente e o soluto e C_f a concentração no equilíbrio. Na **Equação 2**, K e n são constantes que dependem de fatores experimentais relacionados à distribuição de sítios ativos. (Ferreira *et al*, 2007 e Pietrobelli, 2002)

A quantificação da adsorção pode ser feita, também, através da capacidade de adsorção (**Equação 3**).

$$q = \frac{(C_f - C_i)V}{m_a} \text{ (Equação 3)}$$

Em que q é a capacidade de adsorção, C_f é a concentração final ou de equilíbrio, C_i é a concentração inicial, V é o volume da solução e m_a é a massa de adsorvente utilizada.

OBJETIVOS

Nesse trabalho, serão analisados os processos de adsorção dos metais pesados cádmio, cromo e chumbo na casca do pequi por meio de valores de capacidade de adsorção e construção de isothermas para modelagem segundo as teorias de Langmuir e Freundlich.

METODOLOGIA

A casca do pequi foi obtida em feiras livres de Goiânia e é oriunda de cidades do interior do estado de Goiás. Foi picada e seca em estufa a 50°C por 24 horas, e em seguida triturada em moinho. Através de peneiramento, obtiveram-se duas faixas de diâmetro do material: uma com média de 0,715 milímetros e uma com média 0,375 milímetros.

Foram feitos ensaios com as duas granulometrias de casca de pequi em soluções de sais de chumbo, cádmio e cromo em seis diferentes concentrações: 50, 100, 150, 200, 300 e 400 mg/L. As soluções de chumbo e cádmio tiveram seus valores de pH corrigidos para 4 e a solução de cromo teve seu valor de pH corrigido para 3 para garantir que os metais não precipitassem.

Os ensaios foram colocados em agitação de 150 rpm, à temperatura constante de 26°C por um período de 24 horas. As soluções finais foram filtradas e diluídas para leitura em espectroscopia de absorção atômica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de capacidade de adsorção para cada metal podem ser encontrados nas Tabelas 1, 2 e 3.

Tabela 1 – Valores de capacidade de adsorção de chumbo para uma mesma massa de casca de pequi de menor granulometria (-) e maior granulometria (+) para diferentes concentrações iniciais de solução metálica à temperatura constante de 25°C.

Ci (mg/L)	q (-) (mg/g)	q (+) (mg/g)
50	5,242105263	4,286842105
100	11,66842105	10,20789474
150	17,01315789	15,74210526
200	21,57631579	21,48947368
300	29,26578947	28,67368421
400	34,63421053	34,63421053

(-)Menor granulometria (0,375mm) (+)Maior granulometria (0,715mm)

Tabela 2 – Valores de capacidade de adsorção de cromo para uma mesma massa de casca de pequi de menor granulometria (-) e maior granulometria (+) para diferentes concentrações iniciais de solução metálica à temperatura constante de 25°C.

Ci	q (-) (mg/g)	q (+) (mg/g)
50	1,02631579	0,23684211
100	5,47105263	6,43421053
150	6,18157895	11,8815789
200	10,0973684	11,4631579
300	10,6973684	12,2763158

400	12,1815789	14,8657895
-----	------------	------------

(-)Menor granulometria (0,375mm) (+)Maior granulometria (0,715mm)

Tabela 3 – Valores de capacidade de adsorção de cádmio para uma mesma massa de casca de pequi de menor granulometria (-) e maior granulometria (+) para diferentes concentrações iniciais de solução metálica à temperatura constante de 25°C.

Ci	q (-) (mg/g)	q (+) (mg/g)
100	3,963157895	6,576315789
150	5,921052632	6,355263158
200	7,010526316	6,797368421
300	7,271052632	7,973684211
400	7,934210526	7,910526316

(-)Menor granulometria (0,375mm) (+)Maior granulometria (0,715mm)

Comparativamente, o chumbo obteve uma capacidade de adsorção melhor que os outros dois metais nos dois tamanhos de partícula. O cádmio mostrou sofrer pouca influência do aumento da concentração da solução, mantendo um valor de capacidade de adsorção semelhante em praticamente todos os casos. O cromo teve valores intermediários de capacidade de adsorção e, de forma similar ao chumbo, foi fortemente influenciado pela concentração inicial da solução.

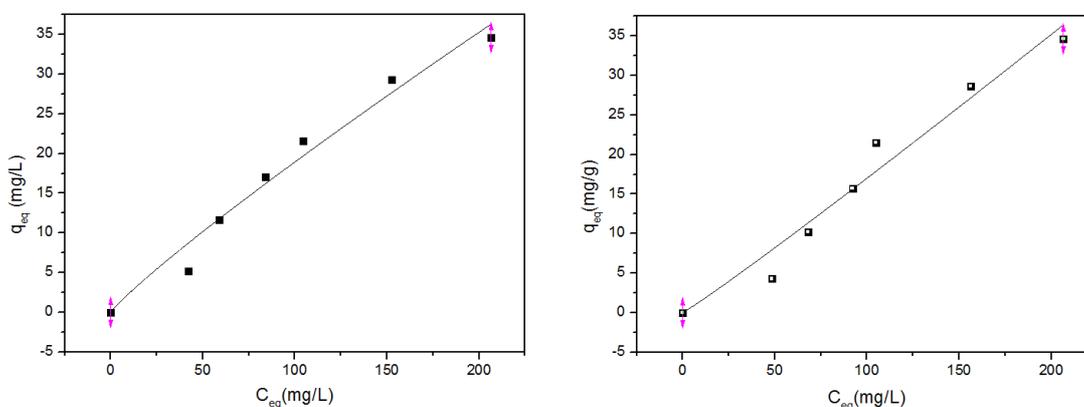
Os tamanhos de partículas se mostraram relevantes quando em baixas concentrações de metal e sua influência variou de acordo com o metal estudado. O cádmio, por exemplo, mostrou uma capacidade de adsorção melhor para o maior tamanho de partícula; o chumbo, por sua vez, teve um melhor desempenho com a menor granulometria de biossorvente em todas as concentrações.

O estudo de equilíbrio (isoterma de adsorção) dos três metais estudados foi feito para uma quantidade fixa de 0,475 gramas de biomassa, tanto de menor tamanho de partícula quanto de maior tamanho de partícula. O sistema em batelada foi mantido às

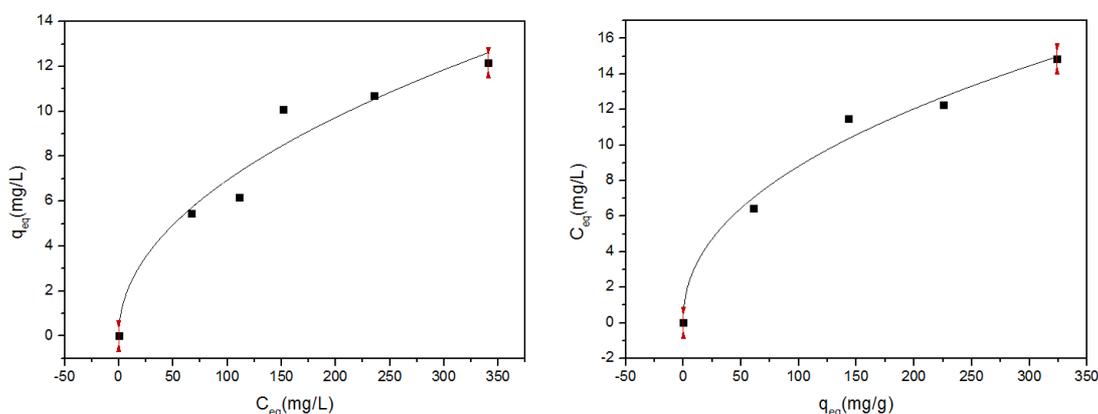
condições de pH, temperatura e quantidade de rotações por minuto explicitadas na metodologia.

O modelo de Langmuir não ajustou os dados obtidos, uma vez que este modelo prevê saturação do adsorvente e verificou-se que o modelo não obteve convergência pois os valores de capacidade de adsorção continuaram aumentando conforme foi aumentada a concentração do metal. Isso indica que pode ser necessário realizar ensaios com maiores concentrações iniciais.

O modelo de Freundlich permitiu uma boa modelagem para todos os metais, uma vez que não prevê saturação e os dados obtidos de capacidade de adsorção continuaram aumentando até o ponto estudado. A modelagem pode ser observada nas **Figuras 1, 2, 3, 4, 5 e 6**.

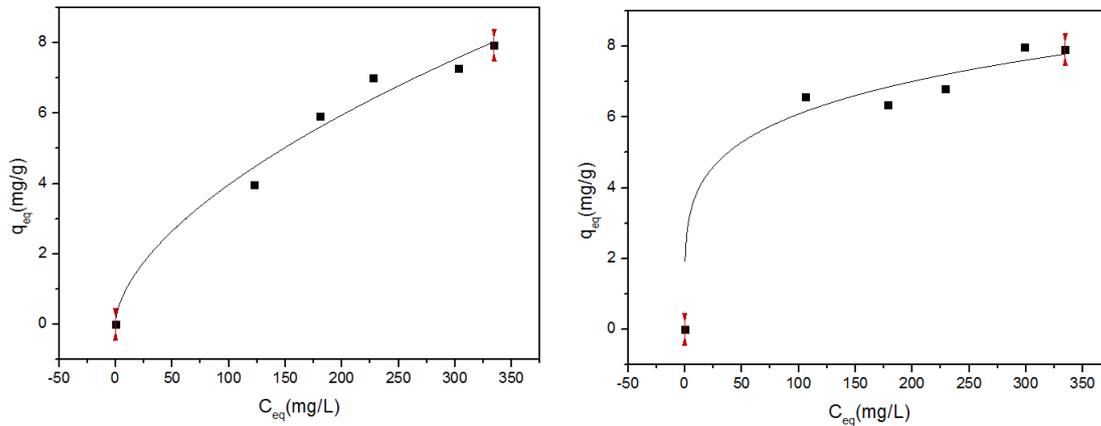


Figuras 1 e 2 – Isothermas de adsorção do chumbo ajustadas pelo modelo de Freundlich (valores experimentais em preto e modelagem em azul) utilizando a casca do pequi, para temperatura de 25°C e pH igual a 4. À esquerda, a isoterma para a menor granulometria e à direita para a maior granulometria.



Figuras 3 e 4 – Isothermas de adsorção do cádmio ajustadas pelo modelo de Freundlich (valores experimentais em preto e modelagem em azul) utilizando a

casca do pequi, para temperatura de 25°C e pH igual a 4. À esquerda, a isoterma para a menor granulometria e à direita para a maior granulometria.



Figuras 5 e 6 – Isotermas de adsorção do cromo ajustadas pelo modelo de Freundlich (valores experimentais em preto e modelagem em azul) utilizando a casca do pequi, para temperatura de 25°C e pH igual a 4. À esquerda, a isoterma para a menor granulometria e à direita para a maior granulometria.

Os valores das constantes do modelo de Freundlich podem ser observados na **Tabela 4** e mostram, através do coeficiente de correlação, que a modelagem foi satisfatória para os dados obtidos, com exceção apenas do cromo de maior granulometria, que apresentou uma correlação (R^2) de 0,58221.

Tabela 4 – Constantes obtidas na modelagem de Freundlich para o chumbo, o cádmio e o cromo.

	K	n	R²
Pb (-)	0,30338	1,114	0,95422
Pb (+)	0,13545	0,95298	0,93535
Cd (-)	1,10514	2,05099	0,92756
Cd (+)	0,73478	2,21832	0,84233
Cr (-)	0,26873	1,71042	0,8876
Cr (+)	2,38683	4,9177	0,58221

(-)Menor granulometria (+)Maior granulometria

Os valores de K e n presentes na **Tabela 4** podem ser usados para comparar o desempenho da bioadsorção uma vez que refletem a natureza da relação entre o adsorvente e os íons metálicos.

Quanto maior o valor de $1/n$, maior a tendência ao ajuste de Freundlich, isto é, maior a intensidade pela qual o bioadsorvente adsorve os íons metálicos. No chumbo, nota-se que o valor de n próximo de 1 indica uma forte afinidade entre o metal e o bioadsorvente. Essa forte afinidade permite inferir que a saturação do adsorvente ainda não está próxima e que, portanto, em uma solução de maior concentração inicial, a capacidade de adsorção pode ser ainda maior.

Uma análise cuidadosa das isotermas permite notar a ausência de grandes curvaturas nas **Figuras 1 e 2**, o que justifica os pequenos valores de K obtidos, bem como os maiores obtidos na **Figura 6**.

Os maiores valores de capacidade de adsorção obtidos para o chumbo foram por volta de 34,63 mg/g, enquanto, para o cromo, esses valores se mantiveram entre 12,1 e 14,8 mg/g.

Para o cádmio essa capacidade foi menor, permanecendo por volta de 7,9 mg/g, o que pode ser justificado pela forma de ligação desse metal que, segundo (McBride, 1994) ocorrem principalmente por meio das forças eletrostáticas das partículas negativamente carregadas. Os valores de n obtidos para esse metal pela modelagem de Freundlich também indicam uma menor afinidade entre ele e a casca do pequi. Um tratamento prévio da biomassa de forma a potencializar as suas cargas superficiais poderia favorecer essas ligações.

CONCLUSÃO

A casca do pequi se mostrou um bom bioadsorvente para os três metais, com ênfase para o chumbo, com o qual, segundo os parâmetros obtidos pela modelagem de Freundlich, possui considerável afinidade.

A diferença de granulometria mostrou pouca influência na adsorção em soluções de altas concentrações e, no entanto, uma maior influência na adsorção em soluções de menores concentrações. Considerando a necessidade do uso de adsorção especialmente em casos de baixas concentrações, quando outros métodos não são eficazes, é

importante que sejam feitos mais estudos da influência do tamanho da partícula no processo de biossorção.

A impossibilidade de modelagem pela teoria de Langmuir leva a crer que estudos em maiores concentrações de solução são necessários para maiores conclusões sobre a capacidade máxima de adsorção, bem como do comportamento do biossorvente.

Não existem trabalhos na literatura que permitam uma comparação dos parâmetros encontrados, o que ressalta a necessidade de maiores estudos na área de adsorção de metais pesados pela casca do pequi.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOSTA, M. P., VALDMAN, LEITE, S. G. F.; BATTAGLINI, F.; RUZAL, S. M.; *Biosorption of copper by Paenibacillus polymyxa cell and their exopolysaccharide*. World Journal of Microbiology & Biothechnology, 21, 1157-1163, 2005.

ALBERTINI, S.; CARMO, L. F. do; PRADO FILHO, L. G. do; *Isotermas de adsorção de cádmio por Saccharomyces cerevisiae*; Ciência e Tecnologia de Alimentos, volume 21, nº2, maio/agosto, 2001.

DEUS, T. N. de; *Extração e caracterização do óleo do pequi (Caryocar brasiliensis Camb.) para o uso sustentável em formulações cosméticas óleo/água (O/A)*. Dissertação de Mestrado – Universidade Católica de Goiás, 2008.

FERREIRA, J. M.; da SILVA, F. L. H.; ALSINA, O. L. S.; et al. *Estudo do Equilíbrio e Cinética de Biossorção do Pb^{2+} por Saccharomyces cerevisiae*. Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, PB – Brasil, 2007.

McBRIDE, M.B. “Environmental chemistry of soils” New York, Oxford University Press, 1994. 406p.

PIETROBELLI, J. M. T. de A.; *Avaliação do potencial de biossorção dos íons Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pela macrófita Egeria Densa*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2002.

SCHNEIDER, R. M.; CAVALIN, C. F.; BARROS, M. A. S. D. de; TAVARES, C. R. G.; *Otimização das condições operacionais na remoção de cromo em coluna de carvão*; 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, II-241, 2005.

VEIT, M. T.; SILVA, E. A. da; FAGUNDES-KLEN, M. R.; TAVARES, C. R. G.; GONÇALVES, G. da C.; *Biossorção de cromo(III) em coluna de leito fixo*. Estudos Tecnológicos – Vol. 4, nº 2:88-104 (mai/ago 2008).

VOLESKY, B.; HOLAN Z.R. 1995 *Biosorption of heavy metals*. Biotechnology Progress 11, 235–250.