



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

“Caracterização da macrófita *Salvinia natans* após bioremoção de Pb^{2+} presente em efluente”

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

29/09 a 02/10 de 2013 – Universidade Severino Sombra - Vassouras – RJ – Brasil

CARACTERIZAÇÃO DA MACRÓFITA AQUÁTICA *Salvinia natans* APÓS BIOREMOÇÃO DE Pb^{2+} PRESENTE EM EFLUENTE

J. F. L. Silva¹; L. K. S. Lima²; M. G. C. Silva³ e M. G. A. Vieira³

⁽¹⁾ Bolsista de Iniciação Científica – PIBIC - SAE - UNICAMP; ⁽²⁾ Doutoranda – LEPA/DDPP/FEQ/UNICAMP; ⁽³⁾ Docente – DDPP/FEQ/UNICAMP
Laboratório de Engenharia de Processos Ambientais
Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP
Av. Albert Einstein, 500, Cidade Universitária Zeferino Vaz – Campinas, SP – CEP 13083-852
e-mail: melissagav@feq.unicamp.br

RESUMO - As técnicas tradicionais de remoção de metais de tóxicos de efluentes industriais são conhecidas por grande produção de lama química tóxica e por seu elevado custo. Buscam-se hoje novas tecnologias para efetuar este processo que contornem tais problemas. Neste trabalho investigou-se a viabilidade do uso da macrófita *Salvinia Natans* na remoção de Pb^{2+} presente em efluente industrial. A macrófita foi caracterizada antes e após a remoção de Pb^{2+} utilizando métodos convencionais para determinar condições de operação para o processo. Os resultados mostraram que a macrófita é um potencial bioadsorvente de metais tóxicos devido a sua resistência mecânica e capacidade de adsorção observada de 0,386 mmol de adsorbato por grama de adsorvente segundo o modelo de pseudo-segunda ordem.

Palavras-chave – adsorção, metal tóxico, macrófita.

INTRODUÇÃO

A descarga de metais pesados oriundos de processos industriais é conhecida por proporcionar efeitos adversos ao meio-ambiente. Tecnologias convencionais de remoção de metais tóxicos em solução aquosa não são viáveis economicamente e geram uma grande quantidade de lodo de esgoto (Ahluwalia e Goyal, 2007). As tecnologias de tratamento convencionais conhecidas incluem precipitação química, filtração por membrana, troca iônica, adsorção por carvão ativado, coprecipitação/adsorção, osmose reversa e extração por solvente. (Ahalya *et al.*, 2005; Bailey *et al.*, 1999). Os processos de precipitação e troca iônica são vastamente utilizados para a descontaminação do efluente.

Porém, estes métodos são incapazes de alcançar os padrões de lançamentos requeridos para cada íon metálico contaminante (Al-Degs *et al.*, 2006). Devido a estes fatores, considerável atenção é dada recentemente ao campo da bioadsorção (Ahalya *et al.*, 2005).

Na bioadsorção, o poluente fica retido na superfície do material biológico (Niyogi *et al.*, 1998), e esta é uma propriedade encontrada em biomassa não-viva (Ahluwalia *et al.*, 2005). Diversos materiais podem ser usados no processo de bioadsorção, como macrófitas, fungos, leveduras, bactérias, lã, arroz, palha, turfa, fibra de coco, cortiça e cascas de diversos materiais como coco, arroz, semente de algodão, entre outros (Ahalya *et al.*, 2005).

O caso da macrófita se destaca devido ao fato desta ser renovável, biodegrável e possuir

alta afinidade por íons metálicos (Axtell *et al.*, 2003). Macrófitas são plantas que se desenvolvem em ambientes aquáticos ou solos extremamente úmidos. São compostas, principalmente, de complexos orgânicos, íons alcalinos e grupos funcionais tais como amino, ácido carboxílico e fosfato, que tem a capacidade de fazer ligações com íons metálicos (Rakhsae *et al.*, 2009; Biudes e Camargo, 2008; Saygideger *et al.*, 2005;).

Frente a necessidade e a oportunidade de estudar o uso de macrófita como tecnologia alternativa para o tratamento de efluentes, este trabalho busca caracterizar a espécie *Salvinia natans* como potencial adsorvente para o chumbo. O trabalho inclui análises de estrutura e composição, bem como o estudo da cinética de adsorção.

MATERIAL E MÉTODOS

A macrófita *Salvinia natans* foi fornecida pelo curso de Engenharia de Pesca da Universidade Estadual do Oeste do Paraná. A macrófita foi lavada com água destilada e submetida a secagem a 55 °C por 24 h. Partículas com diâmetro médio de 0,855 mm foram obtidas por trituração e peneiração.

Através da Microscopia Óptica (MO), microscópio óptico Leica DMLM, foram obtidos detalhes morfológicos da macrófita. Com a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), obtiveram-se imagens da superfície do material usando o microscópio *Suptter Coater*, BAL/TEC SCD 050. Para a identificação dos grupos funcionais presentes na macrófita e ocorrência de modificações químicas na biomassa após a adsorção, foram realizadas análises de espectroscopia na região do I.V. (FTIR) antes e depois do processo.

A titulação potenciométrica foi realizada colocando-se em contato a biomassa com solução de acetato de amônio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ [0,1 mol.L⁻¹]), na concentração de 10 g.L⁻¹, até o pH estabilizar. Dessa maneira, as amostras foram tituladas com ácido acético (CH_3COOH) (0,3/0,5 mol.L⁻¹) e hidróxido de amônio (NH_4OH) (0,3/0,5 mol.L⁻¹).

Foi utilizada a análise termogravimétrica (TGA) para medir a variação de massa em função da temperatura. Além disso, foi realizada a calorimetria exploratória

diferencial (DSC), que mediu as temperaturas e o fluxo de calor associado às transições de materiais em função do tempo e da temperatura. Estas técnicas foram realizadas usando o equipamento Shimadzu TGA-50 sob as condições de vazão de N_2 de 50 mL.min⁻¹, da temperatura até 1000 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As soluções de Pb^{2+} foram preparadas a partir de nitrato de chumbo, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (marca Vetec), em concentrações de 0,025 mmol.L⁻¹ a 4 mmol.L⁻¹. Soluções 0,1 mol.L⁻¹ de HNO_3 e 0, 1 mol.L⁻¹ de NaOH foram usadas para o ajuste do pH de acordo com o pH ideal para a realização dos ensaios, considerando resultados obtidos para a especiação do Pb^{2+} no software Vminteq 3.0.

Os ensaios de adsorção avaliaram a remoção de Pb^{2+} pela *S. Natans*, usando 250 mL de solução de Pb^{2+} 2 mmol.L⁻¹ em contato com 0,5 g da macrófita. Em tempos pré-determinados, foram retiradas alíquotas para posterior leitura da concentração de Pb^{2+} no Espectrofotômetro de Absorção Atômica – AA 100 – Perkin Elmer. Os resultados das cinéticas foram ajustados de acordo com os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudo-segunda ordem.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A quantidade de mols removida por massa de adsorvente no equilíbrio, q_{eq} , que é definida como na Equação 1.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{W} \quad (1)$$

No ajuste dos dados para análise da cinética de adsorção, são considerados modelos de pseudoprimeira e segunda ordem e difusão intrapartícula. O modelo de pseudoprimeira ordem (Lagergren, 1898), representado pela Equação 2, supõe que o número de íons metálicos supera o número de sítios de adsorção. O modelo de pseudo-segunda ordem (Ho e McKay, 1999), descrito na Equação 3 baseia-se na capacidade de adsorção no equilíbrio. Já o modelo de difusão intrapartícula foi proposto por Weber e Morris (1962) e considera que a concentração de adsorbato na fase sólida é proporcional a raiz quadrada do tempo, Equação 4.

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1 (q_{eq} - q(t)) \quad (2)$$

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2 (q_{eq} - q(t))^2 \quad (3)$$

$$q(t) = K_{in} t^{1/2} + C \quad (4)$$

Através da linearização das Equações 2 a 4, determina-se qual modelo descreve melhor o conjunto de dados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudo morfológico

A Figura 1 mostra a imagem obtida através da MO da macrófita *Salvinia natans*. É possível verificar a presença de alguns cristais na superfície da biomassa, que podem ser atribuídos à deposição de sais minerais. As Figuras 2 e 3 mostram as imagens da macrófita obtida através da técnica MEV. É possível visualizar a irregularidade superficial da *S. natans*, além de pontos atribuídos aos sais cristalinos. Observa-se na comparação das Figuras 2 e 3 que a adsorção de Pb^{2+} não provocou alterações estruturais na superfície da macrófita.

Identificação de grupos funcionais

Através dos espectros de infravermelho da macrófita antes e depois do ensaio de bioadsorção, foi possível determinar quais são os grupos funcionais presentes na amostra. Conforme o esperado, observou-se após a adsorção do Pb^{2+} na superfície da macrófita uma diferença na intensidade dos picos referentes aos grupos funcionais ligantes. Assim, picos correspondentes a fosfonato e C-X não foram observados no espectro de I.V. da biomassa após o processo, conforme apresentado na Tabela 1.

Titulação potenciométrica (pH_{ZPC})

A Figura 4 apresenta o resultado da titulação potenciométrica da *S. natans*. O pH cuja carga superficial da macrófita é nula é igual a 6,9. Quando o pH do meio em que a biomassa está presente é superior ao de carga nula sua superfície possui carga líquida negativa. Já quando o pH do meio é inferior ao pH_{ZPC} da macrófita, sua carga superficial líquida é positiva. A importância desse resultado é que esses valores de pH determinam a interação iônica entre o

bioadsorvente e o chumbo, propiciando ou prejudicando a adsorção.

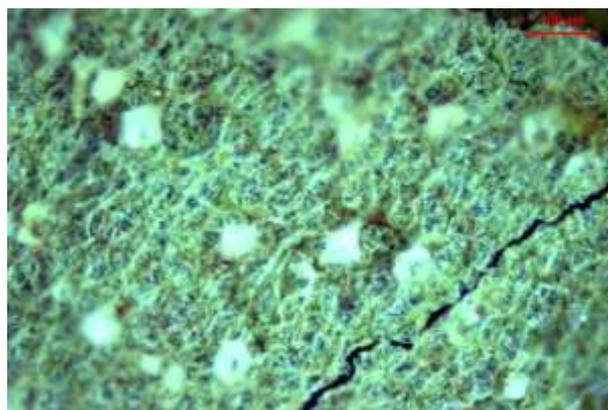


Figura 1 - Micrografia de microscopia óptica da amostra de *S. natans* com aumento de 100x.

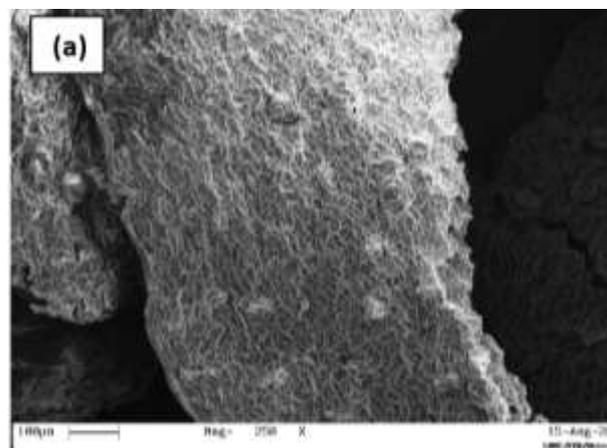


Figura 2 - Micrografia referente à MEV da *S. natans* com aumento de 250x mostrando a macrófita antes do ensaio de adsorção.

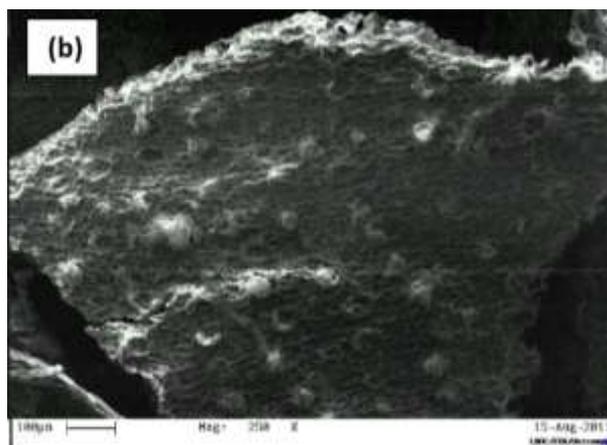


Figura 3 - Micrografia referente à MEV da *S. natans* com aumento de 250x da macrófita após o ensaio. Os pontos verdes indicam a presença de Pb^{2+} na amostra.

Tabela 1 - Resumo dos grupos funcionais identificados no espectro de infravermelho.

ν do pico (cm^{-1}) e sua característica		Descrição
<i>S. natans</i> antes do ensaio	<i>S. natans</i> após o ensaio	
679, forte	679, forte	C-Cl de cloroalcanos
914, médio	-	C-X
1030, forte	1040, forte	álcool
1240, fraco	1240, fraco	C-O de ésteres e éteres
1640, médio	1640, médio	C=O de amida
2340, fraco	-	Fosfonato
2360, fraco	-	Fosfonato
2850, fraco	2850, fraco	C-H de cadeia alifática
2920, fraco	2920, fraco	C-H de cadeia alifática
3200-3500, largo	3200-3500, largo	O-H

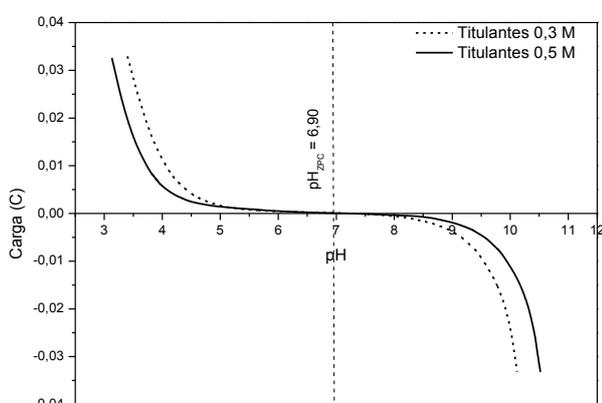


Figura 4 - Titulação potenciométrica da macrófita *S. natans* para determinação do pH_{ZPC} .

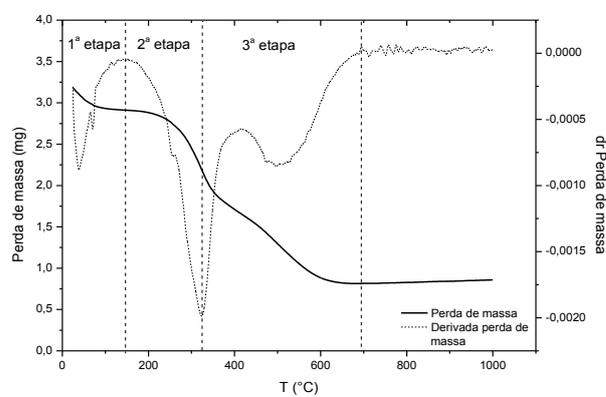


Figura 5 - Análise termogravimétrica (TGA) da *S. natans*.

Temperaturas de perda de massa e degradação térmica

A Figura 5 mostra a análise termogravimétrica da biomassa. Nela foi possível estabelecer a perda mássica em função da temperatura e dividi-la em três etapas, de acordo com os principais máximos e mínimos da derivada da curva da perda de massa. Os motivos para que ocorra a perda de massa devem-se, entre outros fatores, à dessorção de gases e vapores, vaporização de líquidos, decomposições químicas e sublimação de sólidos (Chen e McKeever, 1997).

Com o auxílio do gráfico, foi possível determinar a perda de massa total, que foi de 72,94%. A Tabela 2 mostra as porcentagens de perda de massa para cada uma das três etapas, bem como as razões para cada uma dessas perdas.

Tabela 2 - Resumo das perdas mássicas nas diferentes etapas da análise termogravimétrica.

Temperatura (°C)	Perda mássica (%)	Motivo
25-150	8,57	Perda de água e matéria orgânica
150-325	24,52	Perda de hidroxilas
325-700	60,79	Descarbonatação

Estudo cinético de bioadsorção

Através da análise dos dados das Figuras 6 e 7 e da Tabela 3, pode-se observar que o modelo de pseudosegunda ordem demonstrou melhor ajuste ao dados do que os modelos de pseudoprimeira ordem e difusão intrapartícula. Observa-se também que o equilíbrio é alcançado após aproximadamente uma hora de ensaio.

O modelo de difusão intrapartícula é utilizado com o intuito de se identificar as etapas presentes no processo de adsorção. O ajuste do modelo de difusão intrapartícula foi realizado plotando o gráfico de q_t vs $t^{0,5}$. Observou-se o surgimento de múltiplas regiões lineares, e estas regiões representam as etapas do processo. Como a reta referente à etapa externa não passou pela origem, afirma-se que a difusão intrapartícula não é a etapa limitante deste processo de bioadsorção, ou seja, outras etapas participam.

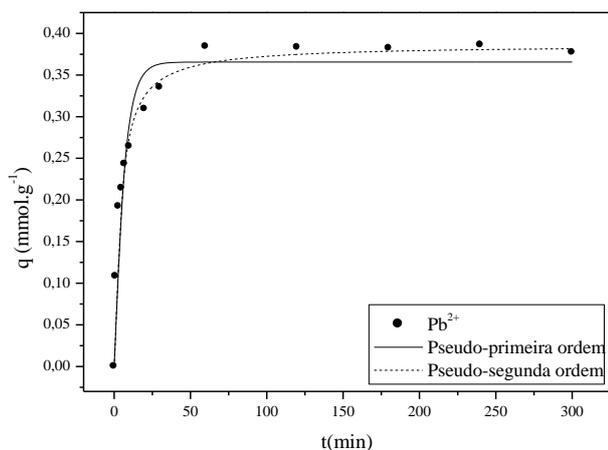


Figura 6 - Curva da cinética de adsorção e ajuste dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordens, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $C_0 = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$.

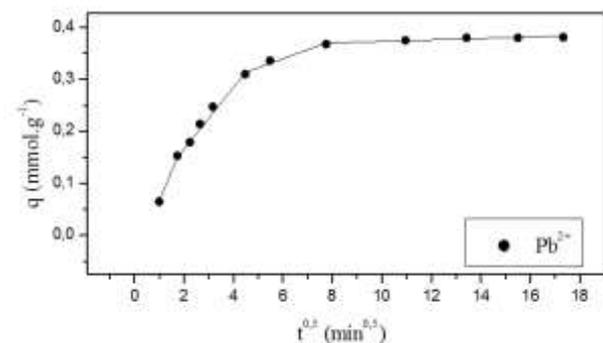


Figura 7 - Ajuste dos modelos de difusão intrapartícula para temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e concentração de 2 mmol.L^{-1} em banho finito.

O parâmetro C do ajuste do modelo de difusão intrapartícula está relacionado a espessura da camada limite mássica. Quanto maior o valor de C , maior a influência da difusão intrapartícula no processo (Kannan e Sundaram, 2001). Apesar do melhor ajuste ser para o modelo de pseudo-segunda ordem e que a difusão intrapartícula não controla o processo, é necessária uma análise mais

profunda para afirmar se a quimissorção é etapa que limita o processo.

Tabela 3 - Parâmetros obtidos através dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para a bioadsorção de Pb^{2+} em *S. natans*.

Pseudo-primeira ordem		
q (mmol.g^{-1})	k_1 (L.mmol^{-1})	R^2
0,366	0,173	0,942
Pseudo-segunda ordem		
q (mmol.g^{-1})	k_2 (L.mmol^{-1})	R^2
0,386	0,269	0,986
Difusão intrapartícula		
k_{in} ($\text{mmol.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$)	c (mmol.g^{-1})	R^2
0,031	0,153	0,965

CONCLUSÕES

Neste trabalho buscou-se estudar a viabilidade do uso da macrófita *Salvinia natans* como adsorvente para o Pb^{2+} . O estudo incluiu etapas de caracterização do adsorvente e estudo cinético da adsorção.

Micrografias antes e após o processo mostraram que a estrutura permaneceu praticamente intacta, e a MEV mostrou que a adsorção se dá de forma homogênea na superfície do material. A análise de infravermelho mostrou que os picos relacionados a carbono ligado a halogênio e fosfonatos não são observados na macrófita após o ensaio, sendo estes relacionados a formação dos complexos responsáveis pela adsorção do metal tóxico. O resultado de especiação metálica levou a escolher $\text{pH} = 4,0$ para a condução do ensaio, pois apesar de menor que $\text{pH}_{\text{ZPC}} = 6,9$, este solubiliza todo o chumbo. A análise termogravimétrica determinou que até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ a perda de massa foi de 72,94%, mas que entre 25 e $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ocorre apenas perda de água, representando apenas 8,57% da massa do adsorvente.

Através do estudo cinético, observou-se um melhor ajuste dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem, que em sua forma linearizada teve um coeficiente de correlação de 0,986. Através deste modelo, obteve-se que

quantidade de mols removida por massa de adsorvente no equilíbrio é 0,386 mmol/g. O equilíbrio foi alcançado dentro de 1 hora. Por fim, o ajuste dos dados ao modelo de difusão intrapartícula mostrou que esta não é a etapa limitante do processo.

NOMENCLATURA

- C_0 : concentração de Pb^{2+} antes do processo ($mmol.L^{-1}$);
- C_{eq} : concentração de Pb^{2+} no equilíbrio ($mmol.L^{-1}$);
- k_1 : constante de pseudoprimeira ordem (min^{-1});
- k_2 : constante de pseudo-segunda ordem ($g.mmol^{-1}.min^{-1}$);
- k_{in}, C : constantes de difusão intrapartícula ($mmol.g^{-1}.min^{-1/2}$);
- q : quantidade de material adsorvido por grama de adsorvente ($mmol/g$):
 - q_{eq} : no equilíbrio;
 - $q(t)$: em função do tempo.
- V : volume de solução no ensaio (L);
- W : massa de adsorvente (g).

REFERÊNCIAS

- AHALYA, N.; KANAMADI, R.D.; RAMACHANDRA, T.V.: "Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*)". *Electronic Journal of Biotechnology*. v. 8, n. 3, p. 258-264, **2005**.
- AHLUWALIA, S. S., GOYAL, D.: "Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater". *Bioresource Technology*. n. 98, p. 2243-2257, **2007**.
- AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTH, M. I.; ISSA, A.A.; KHRAISHEH, M. A.; WALKER, G. M.: "Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies". *Water Research*. v. 40, n. 14, p. 2645-2658, **2006**.
- AXTELL, N. R.; STERNBERG, S. P. K.; CLAUSSEN, K. "Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*". *Bioresource Technology*. v. 89, n. 1, p. 41-48, **2003**.
- BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D.: "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals." *Water Research*, v. 33, n. 11, p. 2469-2479, **1999**.
- BIUDES, J. F. V.; CAMARGO, A. F. M.: "Estudos dos fatores limitantes à produção primária por macrófita aquáticas no Brasil." *Oecologia Brasiliensis*, v.12, n. 1, p. 7-19, **2008**.
- CHEN, R.; MCKEEVER, S.W.S. "Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena", World Scientific Publishers, Singapore, **1997**.
- KANNAN, N., SUNDARAM, M.M.: "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study". *Dyes Pigments*, 25-40, **2001**.
- NIYOGI, S.; ABRAHAM, E.T. and RAMAKRISHNA, S.V. "Removal of chromium (VI) ions from industrial effluents by immobilized biomass of *Rhizopus arrhizus*". *Journal of Scientific and Industrial Research*. v. 57, n. 10-11, p. 809-816, **1998**.
- RAKSHAE, R.; GIAHI, M.; POURAHMAD, A. "Studying effect of cell wall's carboxyl-carboxylate ratio change of *Lemna minor* to remove heavy metals from aqueous solution". *Journal of Hazardous Materials*. v. 163, n. 1, p. 165-173, **2009**.
- SAYGIDEGER, S.; GULNAZ, O.; ISTIFLI, E. S.; YUCEL, N. "Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by *Lemna minor L.*: Effect of physicochemical environment. *Journal of Hazardous Materials*". v. 126, n. 1-3, p. 96-104, **2005**.

AGRADECIMENTOS

Ao SAE/Unicamp, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto.