

# USO DE SEMENTES DE ACEROLA COMO BIOSSORVENTE PARA REMOÇÃO DE Cr(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS

J. C. T. de REZENDE<sup>1</sup>, V. H. dos S. RAMOS<sup>1</sup>, D. D. A. NUNES<sup>1</sup>, E. N. dos REIS<sup>1</sup>, E. de JESUS<sup>1</sup>, J. A. PACÍFICO<sup>1</sup> e D. C. SILVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: jessik\_cristian@hotmail.com

**RESUMO** – Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de utilização de sementes de acerola (*Malpighia emarginata*) na adsorção de Cr(VI) de soluções aquosas. Na obtenção do bioissorvente foi utilizado tratamento térmico à temperatura de 170 °C e, em seguida, o bioissorvente foi triturado. A determinação de Cr(VI) foi feita por espectrofotometria UV-visível através da complexação com 1,5-difenilcarbazida, medindo a absorbância no comprimento de onda de 540 nm. Foram realizados experimentos variando o tempo de contato e o pH inicial. A eficiência da remoção de íons de Cr(VI) foi avaliada por espectroscopia de infravermelho. A remoção média do bioissorvente utilizado foi de 66%.

## 1. INTRODUÇÃO

A acerola (*Malpighia emarginata*) tem grande importância nutricional por ser fonte natural de vitamina C. Aliado ao aspecto nutricional e funcional do fruto, a acerola apresenta uma elevada produção e é bastante utilizada na região Nordeste do Brasil na fabricação de polpa de fruta, sorvete e suco, apresentando forte potencial para industrialização. Ressalta-se que as cascas e as sementes possuem pouco aproveitamento, contribuindo desta forma para a geração de resíduos sólidos (MELO *et al.*, 2009).

Os processos convencionais para remoção de metais pesados apresentam custos elevados o que vem favorecendo o aparecimento de novas tecnologias e métodos de redução/eliminação dos poluentes. Uma dessas alternativas é a bioissorção que consiste na remoção de poluentes dos efluentes utilizando materiais de origem biológica, que após podem ser utilizados, por exemplo, em fornos de cimentos como forma de tratamento do resíduo. Este processo pode torna-se vantajoso, uma vez que combina boa eficiência de remoção dos poluentes com custos de implantação e operação reduzidos (PINA, 2011).

O cromo hexavalente, Cr(VI), é tóxico e carcinogênico por causa do elevado potencial de oxidação e por sua elevada capacidade de penetrar em membranas biológicas. Excessiva exposição ao Cr(VI) pode causar várias doenças, incluindo danos ao fígado, rins, sistema circulatório, tecidos nervosos e sistema sanguíneo (MELO, 2008). Atualmente, existem fortes restrições governamentais relativamente à deposição de águas residuais. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)

através da Resolução N° 20, de 18 de julho de 1986, estabeleceu os valores máximos permissíveis de alguns metais em que para Cr(III) e Cr(VI) são, respectivamente, 1,0 mg L<sup>-1</sup> e 0,5 mg L<sup>-1</sup>.

Diante do exposto, este trabalho buscou avaliar a potencialidade do uso de sementes de acerola na remoção de Cr(VI). O estudo foi realizado em batelada visando identificar o percentual de remoção e o comportamento cinético da adsorção de Cr(VI) pelo bioissorvente.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Preparação do bioissorvente**

As sementes de polpas de frutas foram cedidas pela indústria Pomar do Brasil Indústria e Comércio de Alimentos Ltda, localizada no bairro Distrito Industrial, em Aracaju-SE. As sementes foram coletadas em sacos plásticos e levadas ao Laboratório de Química Industrial (LQI) da Universidade Federal de Sergipe, onde foram devidamente lavadas com água para eliminação de restos de polpa. As sementes foram secas em mufla (GP Científica) a 170 °C, sendo em seguida trituradas em um processador de alimentos. A granulometria do bioissorvente foi feita utilizando peneiras de 4, 9, 12, 32, 100 e 200 mesh e classificador granulométrico da Bertel.

### **2.2. Determinação de acidez**

1,0 g do pó do bioissorvente 12 mesh foi misturado em 50 mL de água destilada. A mistura foi agitada utilizando agitador magnético durante 24 horas. Logo após, a mistura foi filtrada, sendo 10 mL do filtrado titulado com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, utilizando fenolftaleína como indicador segundo procedimento do Instituto Adolfo Lutz (2008).

### **2.3. Determinação de Cr(VI)**

A solução concentrada de Cr(VI) foi preparada a partir de dicromato de potássio (Merk) dissolvendo 2,829 g em 1000 mL de água destilada, formando assim, uma solução de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Cr(VI). Foram obtidas, por diluições, soluções nas concentrações padrões de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mg L<sup>-1</sup> para determinação da curva de calibração, segundo procedimento de determinação de Cr(VI) por complexação 1,5-difenilcarbazida em meio ácido (Morita e Assumpção, 2007). A absorbância foi medida no espectrofotômetro (UV-VIS da VARIAN) no comprimento de onda igual a 540 nm. A concentração de Cr(VI) após a adsorção foi determinada usando o valor da absorbância da amostra. A porcentagem de cromo hexavalente removida foi determinada pela Equação 1.

$$\% \text{ Remoção de Cr(VI)} = \left[ \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \right] \times 100 \quad (1)$$

O estudo do efeito do tempo de contato na remoção de Cr(VI) foi realizado na concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L<sup>-1</sup>, quantidade de biossorvente 0,1 g (12 mesh); temperatura 25 ± 1°C e pH 2. A concentração de Cr(VI) adsorvido foi medida na faixa de tempo de 10 a 140 min.

O estudo da influência do pH na remoção do Cr(VI) foi realizada com ajuste do pH inicial da solução em 2, 5, 7 e 8, concentração de Cr(VI) de 5 mg L<sup>-1</sup>, massa do biossorvente 0,1 g (12 mesh) e tempo de equilíbrio de 120 min.

## 2.4. Cinética de adsorção

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como, reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são o pseudoprimeira ordem e o pseudosegunda ordem. O modelo pseudoprimeira ordem é representado pela Equação 2:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (2)$$

em que  $k_1$  é a constante de adsorção de pseudoprimeira ordem (min<sup>-1</sup>),  $Q_e$  e  $Q_t$  são as quantidades adsorvidas por grama de biossorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente (mmols g<sup>-1</sup>). Integrando a Equação 1 de  $Q_t = 0$  em  $t=0$  a  $Q_t=Q_e$  em  $t=t$  obtém-se a Equação 3:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

O valor de  $k_1$  e de  $Q_e$  não experimental podem ser obtidos do gráfico  $\ln(Q_e - Q_t)$  versus  $t$ .

O modelo pseudosegunda ordem é representado na Equação 4:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (4)$$

em que  $k_2$  é a constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>).

Integrando a Equação 4 nos moldes da Equação 2 e linearizado-a tem-se a Equação 5:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \quad (5)$$

De acordo com Weber e Moris se a difusão intrapartícula for fator determinante da velocidade de adsorção, os dados cinéticos experimentais devem seguir a Equação 6:

$$Q_t = k_{\text{dif}} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (6)$$

sendo  $Q_t$  a quantidade de Cr(VI) adsorvida ( $\text{mmols g}^{-1}$ ),  $t$  o tempo de adsorção (min),  $C$  ( $\text{mmols g}^{-1}$ ) uma constante relacionada com a resistência à difusão intrapartícula e  $k_{\text{dif}}$  é o coeficiente de difusão intrapartícula ( $\text{mmols g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ). Este modelo fornece informações sobre os mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção, por exemplo, se ocorre difusão intrapartícula, se há ou não formação de camada limite externa.

## 2.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

As amostras foram analisadas na forma de pastilhas de KBr utilizando o equipamento Nicolet, modelo i-10 FTIR, com acessório SMART-OMNI, na região compreendida entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A acidez média de 12% obtida para as sementes de acerola é decorrente de ácidos carboxílicos. A Figura 1 do espectro FTIR do pó de sementes de acerola indicam a presença destes ácidos no biomaterial. As análises FTIR foram realizadas no bioissorvente antes e depois da adsorção. Nota-se pelo espectro que provavelmente todos os grupos da superfície do biomaterial estiveram envolvidos na adsorção, havendo aumento na transmitância no comprimento de onda dos grupos identificados, talvez em decorrência da interação com a espécie metálica. As bandas largas e fortes em 3450,2 e 3416,1  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas ao grupo hidroxila (-OH), provavelmente de ácidos carboxílicos, o que pode indicar que este último grupo foi fortemente envolvido na bioissorção (BARBOSA, 2008).

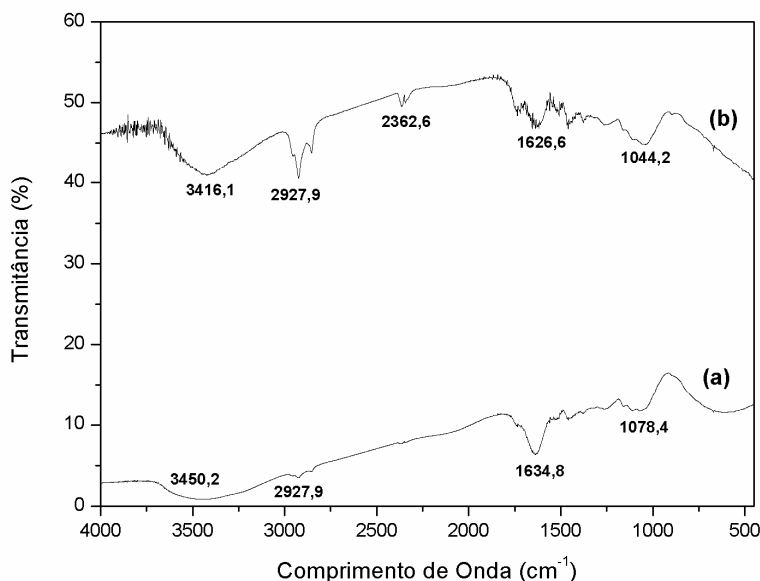


Figura 1: Espectro FTIR para o bioadsorvente (pó de acerola), sendo (a) antes da adsorção e (b) após à adsorção.

O pico em  $2927,9 \text{ cm}^{-1}$  indica o estiramento de ligações C-H de alcanos ou grupo alquila (BARBOSA, 2008). As bandas de  $1634,8$  e  $1626,6 \text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas à vibração da carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos (BARBOSA, 2008). Os picos em  $1078,4$  e  $1044,2 \text{ cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento de ligações C-O, provavelmente de ácidos carboxílicos (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). Nota-se que, após à adsorção, surgiu um novo pico de  $2362,6 \text{ cm}^{-1}$  que pode indicar a presença de interações Cr-CO (SHUKLA, 2012).

A Figura 2 mostra que o tempo de equilíbrio foi de 120 minutos, sendo este o tempo de contato utilizado para se determinar qual o melhor pH inicial para a remoção de Cr(VI). O equilíbrio na remoção de Cr(VI) pode ser explicado pela utilização de todos os sítios ativos do biomaterial. Durante a adsorção, o cromo hexavalente se impregna na superfície do adsorvente até que toda a superfície esteja coberta de íons do metal. Neste ponto a concentração de Cr(VI) deixa de diminuir e se mantém em equilíbrio com o adsorvente em solução. Com isso, o tempo de equilíbrio da adsorção varia de acordo com a superfície do adsorvente utilizado (RAMOS *et al.*, 2013).

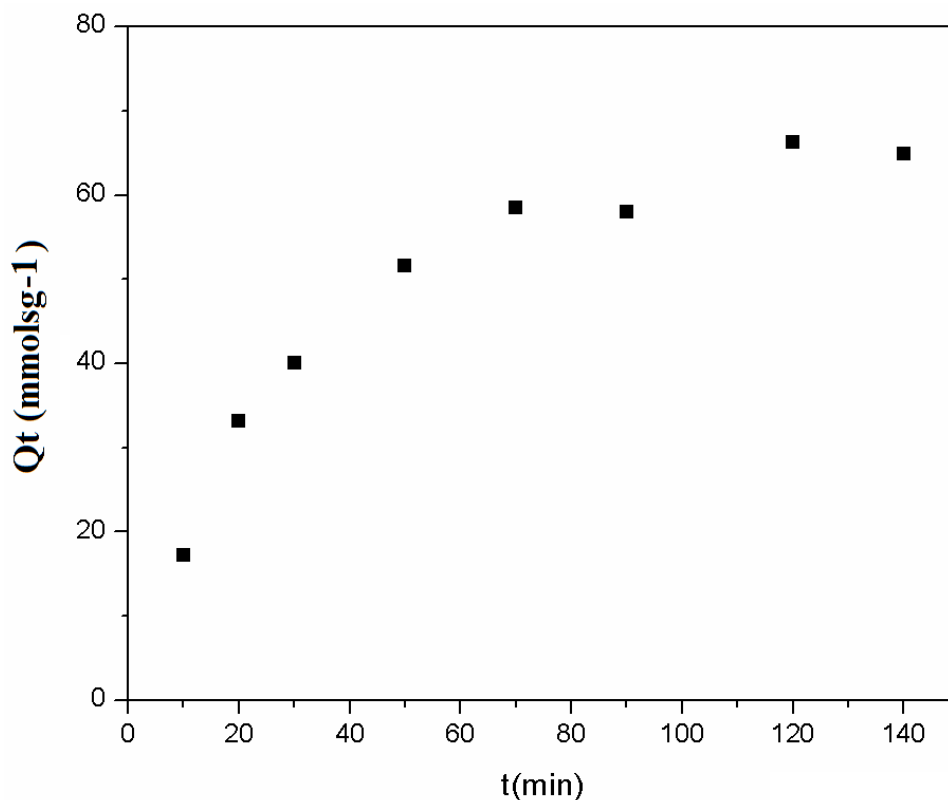


Figura 2: Efeito do tempo de contato na remoção de Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L<sup>-1</sup>; volume do meio, 100 mL; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1 °C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2 para o pó da semente de acerola.

O pH é um dos parâmetros que interferem no potencial de adsorção. O pH afeta não só a carga superficial de biossorvente, mas também o grau de ionização durante a reação. No pH inicial 2,0 houve remoção de 66% de Cr(VI) da solução aquosa, enquanto no pH inicial 5, 7 e 8 não houve remoção. A literatura mostra resultados semelhantes na remoção de metais em pH ácido, a exemplo de folhas de Araucária secas (SHUKLA, 2012), casca de nozes (ALTUN e PEHLIVAN, 2012), carvão ativado granular (SOUZA *et al.*, 2009), casca de coco (PINO, 2005), algas marinhas (PINA, 2012), raízes de jacinto e folhas de nim (SINGHA e DAS, 2010), pó de quiabo (CONCEIÇÃO *et al.*, 2014), casca e polpa de laranja Osage (PEHLIVAN, 2012).

No estudo cinético, verificou-se que o melhor ajuste foi utilizando o modelo pseudosegunda ordem (Figura 3), em que se obteve R<sup>2</sup> = 0,9823, valor de k<sub>2</sub> de 0,3958 g mmols<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> e Q<sub>e</sub> calculado de 0,0787 mmols g<sup>-1</sup>. Utilizando o modelo de adsorção de Weber e Moris obteve-se R<sup>2</sup> igual a 0,9200, k<sub>dif</sub> de 0,0063 mmols g<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup> e C igual a 0,0018 mmols g<sup>-1</sup>. Como o valor de C foi diferente de zero e os dados experimentais pouco se ajustaram ao modelo intrapartícula de Weber e Morris, sugere-se que o mecanismo de transferência de massa durante a adsorção do Cr(VI) provavelmente é

dominado pela formação de uma camada limite externa (Rocha *et al.*, 2012), não excluindo contudo outros mecanismos.

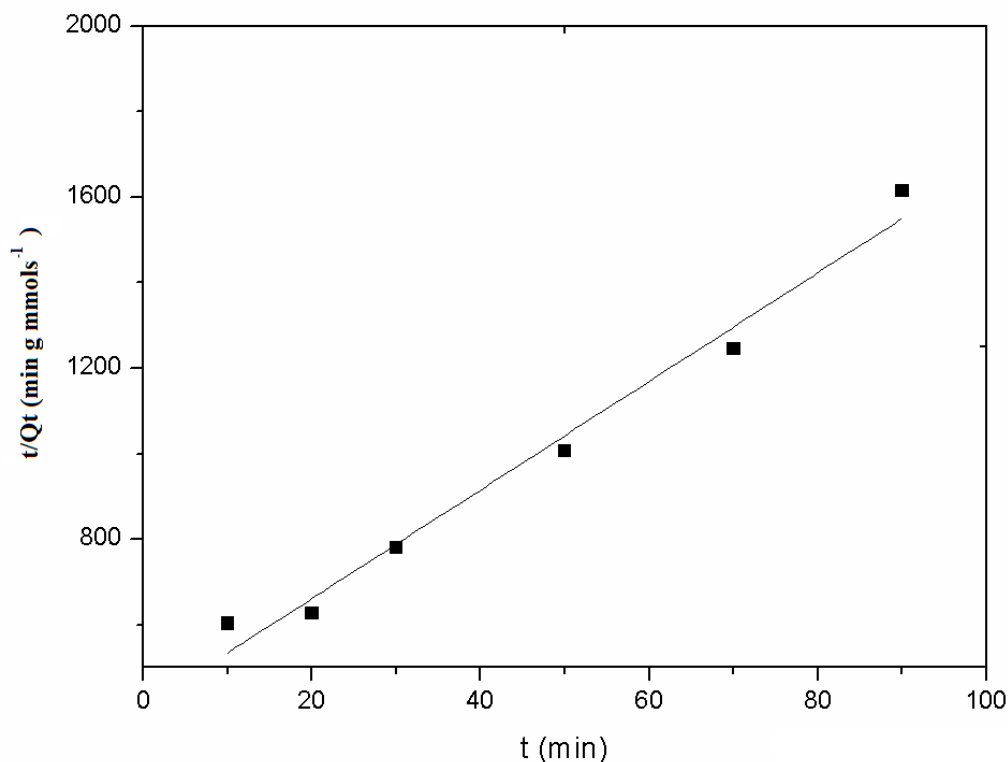


Figura 3: Cinética de adsorção pseudosegunda ordem (Equação 5).

## 4. CONCLUSÃO

Considerando os resultados apresentados, pode ser concluído que a remoção de Cr(VI) aumenta com o aumento do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato até atingir um tempo de equilíbrio, sendo este 120 minutos para as sementes de acerola. A maior remoção de Cr(VI) foi de 66% utilizando 0,1 g de bioissorvente (12 mesh) com pH inicial igual a 2. Verificou-se uma cinética rápida, sendo que em 120 min foi atingido equilíbrio. A transferência de massa durante a adsorção foi dominada pela formação de camada limite externa.

Por se tratar de material de baixo custo, considerado como resíduo da agroindústria, as sementes de acerola apresentam-se como uma alternativa viável no tratamento de contaminação por Cr(VI).

## 5. REFERÊNCIAS

- ALTUN, T.; PEHLIVAN, E.: Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnuts shells. *Food Chemistry*, Vol.132(2), pp.693-700, 2012.
- BARBOSA, L. C. A.; *Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Editora UFV, 1º reimpressão. Viçosa, MG: UFV, 2008.
- CONAMA, Resolução N° 20, de 18 de julho de 1986, in: MOTA, S.: *Preservação e Conservação de Recursos Hídricos*. Rio de Janeiro: ABES, 1995.
- CONCEIÇÃO, J. C.; RAMOS, V. H. S.; JESUS, E.; SILVA, A. S.; COSTA, A. W. M. C.: Biosorption of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Chemically Modified Okra Powder. *Journal of Basic & Applied Sciences*, 10, 73-79, 2014.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, IV edição, 1ª Edição Digital. São Paulo, 2008. P. 25-26.
- MELO, K. R. O.; *Estudo da digestão de sedimento de curtume visando a extração de cromo por microemulsão*. Tese (Doutor em Engenharia Química). Natal, RN: UFNR, 2008.
- MELO, E. A.; CAETANO, A. C. S.; LIMA, V. L. A. G.; MACIEL, M. I. S.; ARAÚJO, C. R.: Extração de antioxidantes de resíduos agroindustriais de acerola. *Brazilian Journal Food Technology*, v. 12, n. 2, p. 155-160, abr./jun. 2009.
- MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V.; *Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação com indicadores de segurança e de descarte de produtos químicos*. São Paulo: Editora Blucher, 2007.
- PEHLIVAN, E.; PEHLIVAN, E.; TUTAR, H.K.; Hexavalent chromium removal by Osage Orange. *Food Chemistry*, Vol.133(4), p. 1478-1484, 2012.
- PINA, F. D. S.; Tratamento de águas contaminadas com crômio(VI) por bioadsorção em algas marinhas. 2011. 65f. Tese (Mestre em Engenharia do Ambiente), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2011.
- PINO, G. A. H.; *Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera)*. Tese (Mestre em Engenharia Metalúrgica). Rio de Janeiro, RJ: PUC-Rio, 2005.
- RAMOS, V. H. S.; CONCEIÇÃO, J. C.; JESUS, E.; MARQUES, J. J.; SILVA, A. S.; SILVA, D. C.: *Remoção de cromo hexavalente por biossorção usando pó de quiabo*. XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. Universidade Federal de Alagoas. Maceió-AL, 2013.
- ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B.: Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Quim. Nova*, Vol. 35, No. 7, 1369-1374, 2012.
- SHUKLA, D.; VANKAR, P.; Efficient biosorption of chromium(VI) ion by dry Araucaria leaves. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol.19(6), pp.2321-2328, 2012.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.: *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wilwy & Sons, Seventh Edition. State University of New York, 2005.
- SINGHA, M., DAS, S.; Cr(VI) adsorption – mechanistic approach for biosorption from aqueous solutions. *The Bioscan: Special issue*, Vol. 2; 509-514. Índia, 2010.
- SOUZA, R. S.; CARVALHO, S. M. L.; GARCIA JÚNIOR, M. L. R.; SENA, R. S. F.; Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. *ACTA Amazonica*, vol. 39(3), 661 – 668, 2009.