

## USO DE MESOCARPO DE MARACUJÁ COMO BIOSSORVENTE DE Cr(VI)

D. D. A. NUNES<sup>1</sup>, J. C. T. REZENDE<sup>1</sup>, E. N. dos REIS<sup>1</sup>, E. de JESUS<sup>1</sup>, A. S. SILVA<sup>2</sup>, R. L. PAGANO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Matemática

E-mail para contato: denner.deda@hotmail.com

**RESUMO** - Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de utilização do mesocarpo de maracujá (*Passiflora edulis*) na adsorção de Cr(VI) de soluções aquosas. Na obtenção do biomaterial, o mesocarpo do maracujá passou por tratamento térmico a 400 °C, seguido de trituração e classificação granulométrica. A determinação de Cr(VI) foi feita por espectrofotometria UV-visível através da complexação com 1,5-difenilcarbazida, medindo a absorbância no comprimento onda 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 biomaterial utilizado foi de 68%.

### 1. INTRODUÇÃO

A atividade humana, em seus múltiplos aspectos, se reflete em uma crescente diversidade e contínua produção de resíduos, sendo necessário assegurar a sua destinação adequada para minimizar os impactos negativos sobre a saúde e meio ambientes (BERNARDO, 2011). As indústrias a exemplo das metalúrgicas e químicas produzem grandes quantidades de metais pesados em águas residuais a cada ano. Parte disso é derramada em corpos d'água sem tratamento adequado ou sem tratamento, o que resulta em poluição do ambiente aquático, pois os metais pesados não são eliminados do meio ambiente (XU e FANG, 2006).

O Cr(VI) é geralmente produzido por processos industriais, sendo resultante de processos como cromagem, fabricação de corantes e pigmentos, curtimento de couro, madeira e preservação (RUSSEL, 2004). A toxicidade do cromo para a vida aquática é dependente de fatores como a temperatura, pH, espécie, estado de oxidação e concentração de oxigênio (KLAASSEN e WATKINS, 2001). O Cr(III) é essencial do ponto de vista nutricional, não tóxico e pobremente absorvido no organismo, enquanto o cromo hexavalente afeta os rins e o sistema respiratório (HELLER e PÁDUA, 2010).

Muitos métodos físico-químicos foram desenvolvidos para a remoção de metais pesados de soluções aquosas, como a extração, troca iônica, precipitação química e processos de separação por membrana. Esses métodos têm diversas desvantagens como altos custos operacionais, baixa seletividade, remoção incompleta, e produção de grande quantidade de rejeitos. Outro método popular para a remoção de metais pesados de soluções aquosas é a

adsorção. Parâmetros têm que ser levados em consideração na escolha de adsorventes apropriados, como: a capacidade de adsorção, habilidade de reutilização, parâmetros cinéticos, preço e mercados disponíveis. Rejeitos de vários processos industriais e materiais biológicos – biossorventes – são também usados. A biossorção é a capacidade natural da biomassa que imobiliza componentes dissolvidos, íons de metais pesados, na sua superfície. A biomassa é composta em sua maioria por polissacarídeos, proteínas e gorduras, e tem muitos grupos funcionais que são capazes de capturar íons metálicos (WITEK-KROWIAK *et al.*, 2011).

Este trabalho tem como finalidade estudar a capacidade de utilização do mesocarpo de maracujá como biossorvente na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas visando contribuir com um novo método alternativo para ser aplicado na recuperação de águas contaminadas com Cr(VI).

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Preparação do Biossorvente**

O mesocarpo de frutos de maracujá foi removido e finamente dividido. Em seguida passou por tratamento térmico em mufla (GP Científica) a 400°C durante 20 minutos. Em seguida, o material foi triturado.

### **2.2. Determinação do Cromo(VI)**

A solução estoque 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 mgL<sup>-1</sup> de Cr(VI). Foram obtidas, por diluições, soluções nas concentrações padrões de 0,2; 0,4; 0,8 e 1,0 mg.L<sup>-1</sup>. Segundo Morita e Assumpção (2007) a cor roxo-violeta desenvolvida na reação entre Cr(VI) e 1,5-difenilcarbazida em meio ácido. Para as análises de Cr(VI) foram utilizados 25 mL de ácido sulfúrico (IMP) 0,01 molL<sup>-1</sup> e 2 mL de complexante 1,5-difenilcarbazida, alíquota da solução a ser analisada e completado o volume de 100 mL com água destilada. A absorbância foi medida no espectrofotômetro (UV-VIS da VARIAN) no comprimento de onda de 540 nm. As concentrações de Cr(VI) desconhecidas após o início da adsorção foram determinadas usando o valor da absorbância da amostra. A porcentagem de Cr(VI) removida foi determinada pela Equação 1.

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

### 2.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho foi realizada no bioissorvente antes e depois da adsorção. As análises foram realizadas utilizando espectrômetro modelo iS-10 FT-IR da Nicolet e utilizando pastilhas de KBr.

### 2.4. Efeito do pH

No estudo do efeito do pH na adsorção do biomaterial foi utilizada solução 5 ppm de Cr(VI); 0,1 g do bioissorvente, pH inicial de 2, 5, 7 e 8; tempo de contato foi de 120 minutos. Os testes em batelada foram realizados em mesa orbital Nova Ética modelo 109 a 150 rpm.

### 2.5. Efeito do Tempo de Contato

No estudo do efeito do tempo de contato foi utilizada solução de Cr(VI) a 5 ppm; 0,1g de bioissorvente, pH inicial 2, velocidade de 150 rpm. O tempo variou de 10 a 140 min.

### 2.6. Cinética de Adsorção

O estudo cinético é importante para identificar a forma que ocorre a transferência de massa do adsorbato para o adsorvente. Os modelos de pseudoprimeira ordem e de pseudosegunda ordem são geralmente utilizados nesta análise. 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 ( $\text{min}^{-1}$ ),  $Q_e$  e  $Q_t$  são as quantidades adsorvidas por grama de bioissorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mmols g}^{-1}$ ). 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 descrito pela 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 ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

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

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

O modelo intrapartícula de Weber e Moris (Equação 6) fornece informações sobre o fator determinante da velocidade de adsorção, sendo  $Q_t$  a quantidade de Cr(VI) adsorvida de ( $\text{mmols g}^{-1}$ ),  $t$  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 possibilita identificar os mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção.

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

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A remoção de Cr(VI) foi melhor no pH 2 com remoção de 68%; estudos como o de Pehlivan et al. (2012) e Altun (2012) e Pehlivan (2012) também apontam tal pH como o ótimo para a adsorção de Cr(VI). A variação de pH provoca mudanças nas características das espécies de Cr(VI) e na superfície do biomaterial. A baixa remoção em pH inicial elevado pode ser em decorrência da concorrência entre OH e as espécies de Cr(VI) pela superfície do bioissorvente (CONCEICAO, 2014).

A Figura 1 mostra a quantidade de remoção de Cr(VI) adsorvida com tempo. A quantidade removida é crescente até o momento em que o bioissorvente e o meio entram em equilíbrio de adsorção. O tempo de equilíbrio encontrado para este experimento foi de 120 minutos após o início da adsorção. O equilíbrio na remoção de Cr(VI) pode ser explicado pela utilização de todo o sítio ativo do pó de maracujá. Durante a adsorção, o Cr(VI) se impregna na superfície do adsorvente até que toda a superfície esteja coberta de íons, 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, 2013).

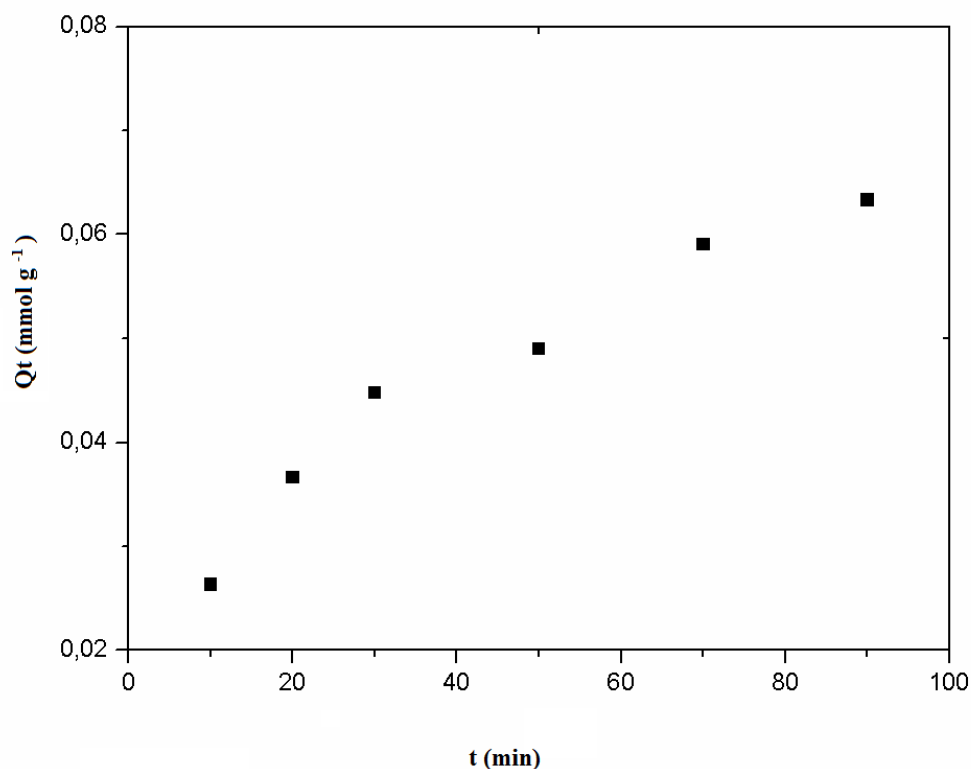


Figura 1. Efeito do tempo de contato na remoção de Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L<sup>-1</sup>; volume do meio, 100 mL; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1 °C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2 para o pó do mesocarpo de maracujá.

A análise FTIR do biossorvente antes e depois da adsorção é mostrada na Figura 2. A banda larga e forte em 3400 cm<sup>-1</sup> foi atribuída ao grupo hidroxila (-OH) de ácidos carboxílicos (PEHLIVAN *et al.*, 2012). O pico em 2922 cm<sup>-1</sup> indica a vibração do C-H do grupo -CH<sub>2</sub> (PEHLIVAN *et al.*, 2012). A banda de aproximadamente 1600 cm<sup>-1</sup> foi atribuída à vibração da carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos (BARBOSA, 2008). A banda em 1380 cm<sup>-1</sup> pode ser referida à ligação N-O em compostos alifáticos. Observando os espectros percebe-se que houve uma mudança na transmitância dos grupos identificados, pois o Cr(VI) ao interagir com estes grupos provavelmente modifica a capacidade de absorção de energia dos mesmos.

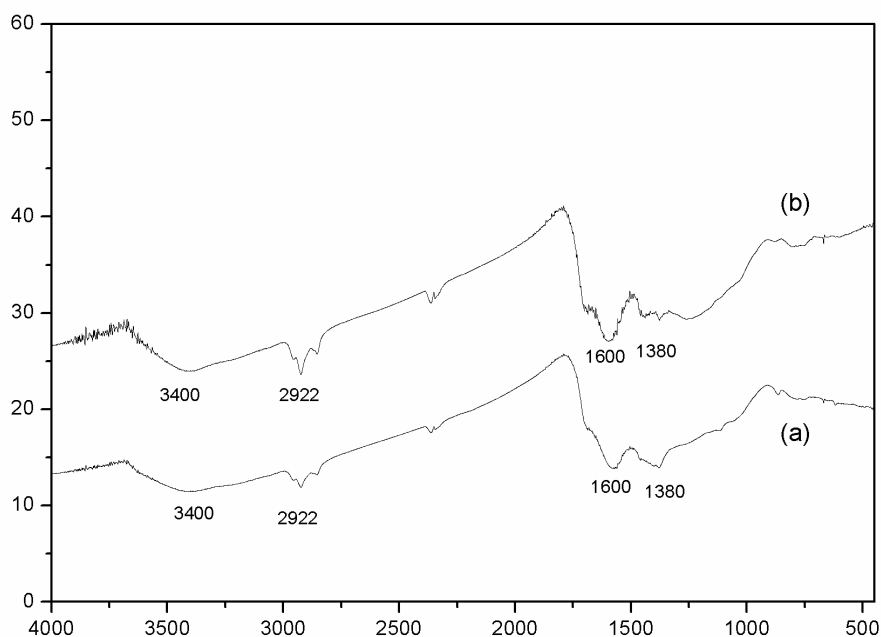


Figura 2 – Análise de Espectroscopia de Absorção para o biossorvente. O (a) representa o antes do processo adsorptivo e o (b) representa o depois do mesmo processo.

No estudo cinético, verificou-se que o melhor ajuste foi utilizando o modelo pseudosegunda ordem (Figura 3), em que se obteve  $R^2 = 0,99$ , valor de  $k_2$  de  $0,5634 \text{ g mmols}^{-1} \text{ min}^{-1}$  e  $Q_e$  calculado de  $0,0770 \text{ mmols g}^{-1}$ . Utilizando o modelo de adsorção de Weber e Moris obteve-se  $R^2$  igual a  $0,9800$ ,  $k_{\text{dif}}$  de  $0,0057 \text{ mmols g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$  e  $C$  igual a  $0,0104 \text{ mmols g}^{-1}$ . Como o valor de  $C$  foi próximo de zero e os dados experimentais 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 tanto por mecanismo intrapartícula como mecanismo de formação de camada limite externa (ROCHA *et al.*, 2012).

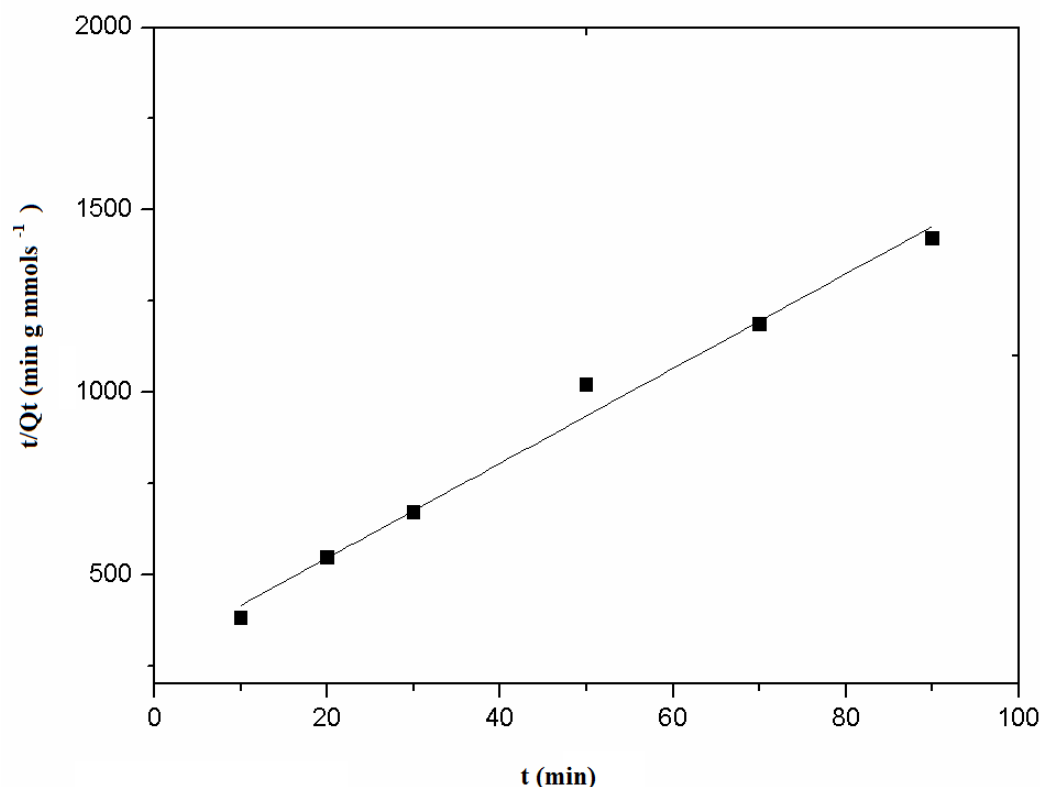


Figura 3: Cinética de adsorção pseudosegunda ordem (Equação 5).

## 4. CONCLUSÃO

O tempo de equilíbrio encontrado foi de 120 minutos e a porcentagem de remoção encontrada foi de aproximadamente 68% neste tempo no pH. 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. A porcentagem de remoção do íon depende do tempo de contato e pH. A maior remoção de Cr(VI) foi de 68% utilizando 0,1 g de biossorvente 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 pelo fator difusional intrapartícula como pela formação de camada limite externa. Sendo assim, outros estudos estão sendo desenvolvidos para se determinar a capacidade de adsorção do mesocarpo de maracujá tratado termicamente na remoção de Cr(VI).

## 5. REFERÊNCIAS

- ALTUN, T.; PEHLIVAN, E. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells. *Food Chemistry*, v. 132, p. 693-700, 2012
- BARBOSA, L. C. A.; *Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Editora UFV, 1º reimpressão. Viçosa, MG: UFV, 2008.

- BERNARDO, M. M. S. Physico-chemical characterization of chars produced in the co-pyrolysis of wastes and possible routes of valorization. *Tese de Mestrado*, 2011.
- CONCEICAO, J. C.; RAMOS, V. H. S.; JESUS, E.; SILVA, A. S.; COSTA, A. W. M. C. C. Biosorption of Cr(VI) from Aqueous Solutions using Chemically Modified Okra Powder. *Journal of Basic & Applied Sciences.*, v.10, p. 73-79, 2014.
- DERMIBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *Jornal of Hazardous Materials.*, v.167, p. 1-9, 2009.
- DING, Y.; JING, D.; GONG, H.; ZHOU; YANG, X.; Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw. *Bioresource Technology.*, v. 114, p. 20-25, 2012.
- FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; FERREIRA, M. E. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination.*, v.249, p. 267-272, 2009.
- GONZALES, M. H.; ARAUJO, G. C. L.; PELIZARO, C. B.; MENEZES, E. A.; LEMOS, S. G.; SOUSA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A.; Coconut coir as biosorbent for Cr(VI) removal from laboratory wastewater. *Journal of Hazardous Materials.*, v.159, p. 252-256, 2008.
- HELLER, L.; PÁDUA, V. L.; *Abastecimento de água para consumo humano*. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2010.
- HOSSAIN, M. A.; NGO, H. H.; GUO W. S.; NGUYEN, T. V.; Biosorption of Cu(II) From Water by Banana Peel Based Biosorbent: Experiments and Models of Adsorption and Desorption. *Journal of Water Sustainability.*, v. 2, p. 87-104, 2012.
- KLAASSEN, C. D.; WATKINS, J. B. *Casarett & Doull, Manual de toxicologia*. México: Editora Mc Graw-Hill Interamericana., 2001.
- 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.*, v. 133, p 1478-1484, 2012.
- PINO, G. A. H.; MESQUITA, L. M. S.; TOREM, M. L.; Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*). *Dissertação de Mestrado*, 2005.
- RAMOS, V. H. S.; CONCEICAO, J. C.; JESUS, E.; SILVA, A. S.; SILVA, D. C. Remoção de cromo hexavalente por biossorção usando pó de quiabo. *XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*, 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. *Química Nova.*, vol. 35, No. 7, p. 1369-1374, 2012.
- RUSSEL, J.B. *Química Geral.*, 2ª Ed ,Vol 1, Editora : Pearson Education, 2004.
- WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination.*, v. 265,p.126-134, 2011.
- XU,Y.; FANG, Z. Experimental research on heavy metal wastewater treatment with dipropyl dithiophosphate. *Journal of Hazardous Materials.*,v. B137, p. 1636–1642, 2006.