

## II-528 - AVALIAÇÃO DO pH DE SOLUÇÕES AQUOSAS VISANDO A UTILIZAÇÃO DE BIOMASSAS NA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS

**Mellina Raysa Silva Praxedes<sup>(1)</sup>**

Graduanda em Química Industrial pela Universidade Federal de Pernambuco.

**Letícia de Paula Silva Oliveira<sup>(2)</sup>**

Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco.

**Beatriz Loura Muniz<sup>(3)</sup>**

Graduanda em Química Industrial pela Universidade Federal de Pernambuco.

**Joan Manuel Rodríguez-Díaz<sup>(4)</sup>**

Professor Titular da Universidad Técnica de Manabí

**Marta Maria Menezes Bezerra Duarte<sup>(5)</sup>**

Professora Associada I do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Professor Arthur de Sá, s/n – Cidade Universitária – Recife - PE - CEP: 50740-521 - Brasil - Tel: (31) 2126-8711 - e-mail: [mellpraxedes@gmail.com](mailto:mellpraxedes@gmail.com)

### RESUMO

A evolução tecnológica tem acarretado nas últimas décadas o aumento gradativo de resíduos tóxicos presentes no solo e nos corpos hídricos, com destaque para os metais pesados, que têm sido considerados um dos principais responsáveis pela contaminação ambiental, já que estão presentes na maioria dos compartimentos eletrônicos utilizados atualmente. Dentre os diversos métodos utilizados para a remoção de metais presentes em águas residuais, a adsorção é apontada como a mais indicada devida à sua eficácia, viabilidade de aplicação e custo/benefício, pois, existe um crescente interesse na produção de adsorventes provindos de biomassas em substituição ao adsorvente sintético já que grande parte dos resíduos não possuem utilidade no mercado, mas poderiam servir de matéria prima para obtenção de adsorventes. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade do uso de biomassas de resíduos agroindustriais como adsorvente para metais pesados presentes em efluentes industriais tendo como base o pH da solução. Foi realizada uma comparação dos valores do ponto de carga zero da superfície do material com os diagramas de precipitação de metais em função do pH, obtidos pelo software *HYDRA*. Os resultados apontaram que para cobre(II), chumbo(II) e níquel(II), as biomassas utilizadas não são viáveis, já que não obtiveram faixa compatível a ambos os métodos estudados. Já para o manganês(II), todos os adsorventes estudados mostraram potencial para a remoção. Para o cádmio(II), cobalto(II), ferro(II) e zinco(II), apenas alguns dos adsorventes, conforme o íon metálico, obtiveram um intervalo de pH favorável para o processo adsorptivo. Conclui-se, desta forma, que a realização prévia deste estudo pode promover uma melhor orientação inicial no planejamento de um estudo adsorptivo, indicando de forma simples a viabilidade do uso de certos adsorventes para remoção de determinados metais.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, Biomassa, Metais Pesados, pH.

### INTRODUÇÃO

A degradação dos recursos hídricos pela ação do homem é um problema que tem comprometido a qualidade das águas, tornando-as, por vezes, impróprias para o consumo ou mesmo dispendiosas com relação à captação, transporte, tratamento e distribuição (VEIT *et al.*, 2009). Os processos industriais que utilizam grandes demandas de água contribuem de forma significativa com a contaminação dos corpos d' água (FREIRE *et al.*, 2000).

Os efluentes industriais provindos de refinarias, indústrias químicas e petroquímicas, papel e celulose, farmacêuticas, tintas, plásticos, siderúrgicas e pesticidas frequentemente contêm elevados teores de compostos orgânicos e metais pesados que devido a seu alto nível de periculosidade à saúde humana e ao meio ambiente, a legislação atua rigorosamente (CAVALCANTI, 2012; GIRALDO; MORENO-PIRAJÁN, 2014; LIU *et al.*, 2010; VEIT *et al.*, 2009).

Com o avanço tecnológico, vários tipos de tratamentos de efluentes podem ser empregados para a remoção de metais, como floculação, eletro-floculação/coagulação, filtração, precipitação, entre outros (LI *et al.*, 2017). Porém, de acordo com Okoye, Ejikeme e Onulwuli (2010), dentre estes, a adsorção é um dos métodos mais fácil, seguro e eficaz para a remoção de metais em baixas concentrações (até  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Segundo Abbasi *et al.* (2013), Cruz *et al.* (2009), Gupta; Balomajumder (2015a) e Paschoal; Souza; Dragunski (2010), no processo de adsorção a utilização de adsorventes sintéticos é uma das formas mais empregadas para uma eficiente remoção de contaminantes em meio aquoso, porém, apesar da eficiência e disponibilidade no mercado, esses adsorventes possuem custos elevados, o que inviabiliza a utilização em larga escala, principalmente se tratando de uma aplicabilidade no tratamento de efluentes industriais.

Baseado nestas desvantagens, um crescente interesse na produção de adsorventes provindos de biomassas tem sido demonstrado, pois, existe uma grande geração de resíduos que não possuem utilidade no mercado, mas que podem servir de matéria prima para obtenção de adsorventes (ABBASI *et al.*, 2013; GUPTA; BALOMAJUMDER, 2015b; PASCHOAL; SOUZA; DRAGUNSKI, 2010; VIEIRA *et al.*, 2011).

Porém, além do tipo de adsorvente utilizado, a eficiência do processo de adsorção também depende do pH do meio (FURLAN, 2008). O estudo deste parâmetro mostra-se relevante, pois, de acordo com Lara (2008), as espécies metálicas em solução precipitam com o aumento do pH, portanto, faz-se necessária avaliar a faixa de pH em que as espécies iônicas permaneçam solúveis na presença do adsorvente para garantir que o processo avaliado seja apenas o adsorativo evitando que haja a coexistência de precipitação química do metal, o que promove a superestimação dos valores da capacidade adsorptiva.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi o estudo do pH através da obtenção do ponto de carga zero das biomassas provindas de resíduos agroindustriais de goiaba e abacaxi, oriundas dos processos de produção de polpa de fruta congelada e da biomassa do sabugo de milho oriunda de espigas cruas e cozidas, juntamente com a elaboração dos diagramas de precipitação dos metais em função do pH para os principais metais encontrados em efluentes industriais, através do software *HYDRA*.

## METODOLOGIA

### PREPARAÇÃO DO MATERIAL

Para o estudo do pH, foram utilizados os resíduos agroindustriais: cascas de abacaxi, cascas e sementes de goiaba, milho verde cru e cozido, provenientes de uma indústria de polpas de fruta e estabelecimentos alimentícios respectivamente, ambos pertencentes à região metropolitana de Recife, Pernambuco, Brasil.

Os resíduos foram separados, lavados em água corrente, cortados em pedaços, secos a  $105^\circ\text{C}$  em estufa de secagem (Marca Splabor), triturados, lavados em água destilada, secos novamente em estufa por 1 hora a  $60^\circ\text{C}$ . Estes foram posteriormente armazenados em recipientes plásticos para utilização.

### PONTO DE CARGA ZERO ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

Os ensaios para a determinação do ponto de carga zero de cada material foram realizados colocando-se 0,1 g do adsorvente em contato com água destilada, ajustando o pH numa faixa de 2 a 10 (utilizando NaOH e HCl, ambos na concentração de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e colocando-os sob agitação constante de 300 rpm. Após 24 horas, o pH foi medido novamente e em seguida, foi construído o gráfico ( $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ ) *versus*  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ . O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  é o valor de pH em que a curva intercepta o eixo do  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ , conforme Regalbutto (2016).

### DIAGRAMA DE PRECIPITAÇÃO DE METAIS

O programa *HYDRA* desenvolvido por Ignasi Puigdomenech (2004) foi utilizado para a obtenção de diagramas que estimam os valores teóricos do pH da solução em que pode começar a ocorrer a precipitação do metal, além da identificação das diferentes espécies que os íons metálicos podem formar em meio aquoso em função do pH do meio. Os diagramas das principais espécies metálicas encontradas em efluentes industriais foram obtidos na faixa de concentração para a leitura do Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Chama (AAC) (Marca Varian, Modelo SpectrAA 220 FS) em seu respectivo comprimento de onda, dispostos na Tabela 1.

**Tabela 1: Metais pesados utilizados no estudo do pH.**

METAIS	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	FAIXA DE CONCENTRAÇÃO (mg·L <sup>-1</sup> )
Cd <sup>+2</sup>	228,8	0,02 – 3
Co <sup>+2</sup>	240,7	0,05 – 15
Cu <sup>+2</sup>	324,7	0,03 – 10
Fe <sup>+2</sup>	248,3	0,06 – 15
Mn <sup>+2</sup>	279,5	0,02 – 5
Ni <sup>+2</sup>	232,0	0,1 – 20
Pb <sup>+2</sup>	217,0	0,1 – 30
Zn <sup>+2</sup>	213,9	0,01 – 2

## RESULTADOS OBTIDOS

### PONTO DE CARGA ZERO (pH<sub>pcz</sub>)

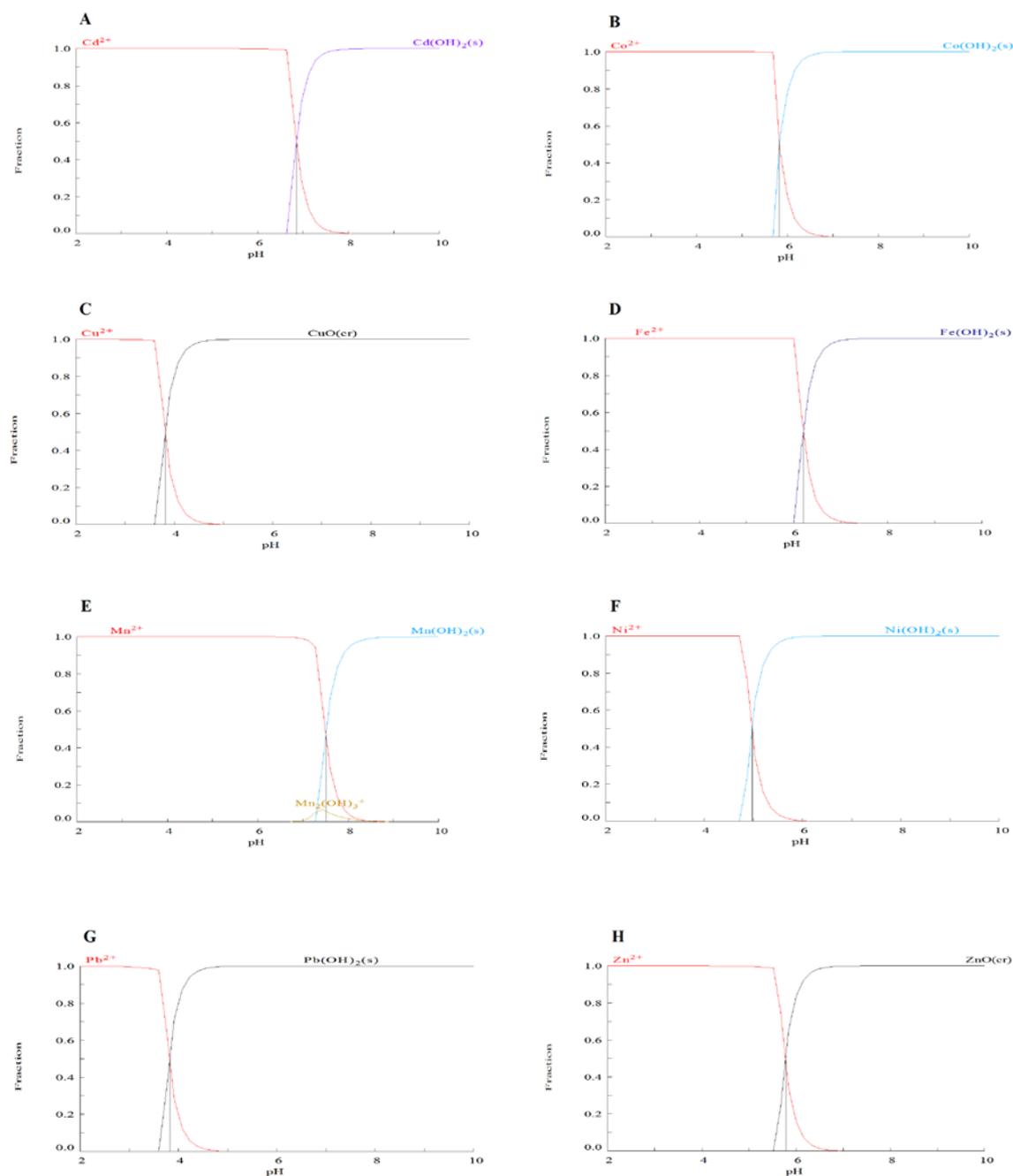
O pH<sub>pcz</sub> da biomassa de abacaxi (A), de goiaba (G), de sabugo de milho verde cru (M.cru) e sabugo de milho verde cozido (M.coz) obtidos estão dispostos na Tabela 2.

**Tabela 2: Pontos de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) obtidos.**

BIOMASSA	pH <sub>pcz</sub>
ABACAXI (A)	5,3
GOIABA (G)	5,2
SABUGO DE MILHO VERDE CRU (M.cru)	6,9
SABUGO DE MILHO VERDE COZIDO (M.coz)	6,0

### DIAGRAMA DE PRECIPITAÇÃO DE METAIS

Os diagramas obtidos pelo software *HYDRA* com os dados utilizados da Tabela 1 estão apresentados na Figura 1.



**Figura 1: Diagramas de precipitação e especiação química em função do pH do A) Cádmi (II); B) Cobalto (II); C) Cobre (II); D) Ferro (II); E) Manganês (II); F) Níquel (II); G) Chumbo (II) e H) Zinco (II).**

## ANÁLISE DOS RESULTADOS

A análise do ponto de carga zero permite a determinação da faixa em que o adsorvente favorece o processo adsorptivo através das interações químicas. A presença de cargas negativas na superfície do material favorece a interação com cátions, enquanto que a presença de cargas positivas contribui para que haja atração pelos ânions. O ponto em que o número de cargas negativas na superfície do adsorvente é igual ao número de cargas positivas é dado pelo ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ), e os valores de pH maiores ( $pH > pH_{pcz}$ ) determinam um

predomínio das cargas negativas no adsorvente, assim como os valores menores ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ ) determinam o predomínio de partículas carregadas positivamente (LARA, 2008). Desta forma, por tratar-se de um estudo para a remoção de metais (cátions), a faixa de trabalho desejada é aquela em que a superfície do adsorvente encontra-se negativa, portanto, na região de pH maior do que os valores dados pela Tabela 2.

Já a análise dos diagramas dados pelo software *HYDRA*, além de proporcionar conhecimento dos possíveis compostos químicos presentes nas dissoluções aquosas dos metais em função do pH, permite também o conhecimento do valor no qual passa a existir a precipitação do metal. Portanto, os valores acima do ponto onde as curvas do gráfico se cruzam (dada pelo decaimento da concentração do íon em solução e a formação do composto) não devem ser utilizados, afim de evitar valores de adsorção equivocados.

Portanto, através de uma análise conjunta dos resultados obtidos, pôde-se chegar à faixa descrita na Tabela 3.

**Tabela 3: Faixa de pH indicada para processo adsorativo dos metais em biomassa de abacaxi (A), goiaba (G), sabugo de milho verde cru (M.cru) e sabugo de milho verde cozido (M.coz).**

METAL	BIOMASSA	pH	METAL	BIOMASSA	pH
$\text{Cd}^{+2}$	A	5,3 – 6,9	$\text{Co}^{+2}$	A	5,3 – 5,9
	G	5,2 – 6,9		G	5,2 – 5,9
	M.cru	-		M.cru	-
	M.coz	6,0 – 6,9		M.coz	-
$\text{Cu}^{+2}$	A	-	$\text{Fe}^{+2}$	A	5,3 – 6,2
	G	-		G	5,2 – 6,2
	M.cru	-		M.cru	-
	M.coz	-		M.coz	6,0 – 6,2
$\text{Mn}^{+2}$	A	5,3 – 7,5	$\text{Ni}^{+2}$	A	-
	G	5,2 – 7,5		G	-
	M.cru	6,9 – 7,5		M.cru	-
	M.coz	6,0 – 7,5		M.coz	-
$\text{Pb}^{+2}$	A	-	$\text{Zn}^{+2}$	A	5,3 – 5,8
	G	-		G	5,2 – 5,8
	M.cru	-		M.cru	-
	M.coz	-		M.coz	-

De acordo com a Tabela 3, os adsorventes analisados não demonstraram potencial para a remoção do cobre, níquel e chumbo. Observou-se também que o sabugo de milho, tanto cru quanto cozido, mostrou desvantagem em comparação às outras duas biomassas para o cádmio, cobalto, ferro, manganês e zinco, pois, quando viável, apresentou uma faixa de trabalho muito restrita. Já o manganês foi o metal que apresentou a melhor faixa de trabalho, indicando que a utilização destes resíduos, em sua forma natural, é promissora para a remoção deste metal em soluções aquosas.

A viabilidade da utilização dos adsorventes pode ser alcançada com a realização de algum tipo de pré-tratamento, como a ativação ácida, que possibilite a diminuição do valor do ponto de carga zero, aumentando ou mesmo possibilitando a faixa de trabalho.

## CONCLUSÕES

Nem todas as biomassas estudadas na sua forma *in natura* demonstraram viabilidade para serem utilizadas no processo adsorativo, pois não apresentaram pH da solução compatível quando foi comparado o ponto de carga zero das biomassas ao diagrama de precipitação do metal em função do pH e da concentração da solução metálica. No entanto, no caso do manganês(II), todos os adsorventes estudados mostraram-se potencialmente viáveis para o processo adsorativo, sendo indicados como sugestão para trabalhos futuros.

De toda forma, a realização deste estudo de forma prévia mostra-se importante, pois restringe a faixa de pH que deve ser analisada mais detalhadamente, mostrando-se uma ferramenta eficaz no planejamento inicial de experimentos.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, PIBIC/UFPE e NUQAAPE/FACEPE

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABBASI, Z.; ALIKARAMI, M.; NEZHAD, E. R.; MORADI, F.; MORADI, V. Adsorptive Removal of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  by Peels of Banana from Aqueous Solution. *Universal Journal of Chemistry*. v. 1, n. 3, p. 90–95, 2013.
2. CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de Tratamento de Efluentes Industriais. 2a. ed. Ampliada São Paulo, 2012.
3. FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 504–511, ago. 2000.
4. FURLAN, F. R. Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis. Dissertação de Mestrado. Florianópolis, SC: UFSC, 2008.
5. GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Study of adsorption of phenol on activated carbons obtained from eggshells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 106, p. 41–47, mar. 2014.
6. GUPTA, A.; BALOMAJUMDER, C. Simultaneous adsorption of Cr(VI) and phenol onto tea waste biomass from binary mixture: Multicomponent adsorption, thermodynamic and kinetic study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015b.
7. GUPTA, A.; BALOMAJUMDER, C. Simultaneous removal of Cr(VI) and phenol from binary solution using *Bacillus sp.* immobilized onto tea waste biomass. *Journal of Water Process Engineering*, v. 6, p. 1–10, 2015a.
8. LARA, M. M. Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. 345 Doctorado (Programa de Doctorado). Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada. 2008.
9. LI, X.; CHEN, G.; LIU, C.; MA, W.; YAN, B.; ZHANG, J. Hydrodeoxygenation of lignin-derived bio-oil using molecular sieves supported metal catalysts: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 71, p. 296–308, 2017.
10. LIU, Q.-S.; ZHENG, T.; WANG, P.; JIANG, J.-P.; LI, N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, n. 2-3, p. 348–356, 2010.
11. OKOYE, A. I.; EJIKEME, P. M.; ONUKWULI, O. D. Lead removal from wastewater using fluted pumpkin seed shell activated carbon: Adsorption modeling and kinetics. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 7, n. 4, p. 793–800, 2010.
12. PASCHOAL, E. C.; SOUZA, J. V. T. M.; DRAGUNSKI, D. C. Biossorção de cobre pela casca de banana modificada. In: 33a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. Anais...Águas de Lindóia: 2010.
13. PUIGDOMENECH, I. Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software. KTH Royal Institute of Technology, 2004. Software gratuito disponível em: <https://sites.google.com/site/chemdiagr/download>.
14. REGALBUTO, J. Catalyst preparation. Science and engineering, 1 ed. New York: CRC Press, 2016.
15. VEIT, M. T.; DA SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; TAVARES, C. R. G.; GONÇALVES, G. C. Biossorção de níquel e cromo de um efluente de galvanoplastia utilizando alga marinha pré-tratada em coluna. *Acta Scientiarum - Technology*, v. 31, n. 2, p. 175–183, 2009.
16. VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A.; CHAVES, J. A. P.; DE MELO, J. C. P.; SILVA FILHO, E. C. DA; AIROLDI, C. Epicarp and Mesocarp of Babassu (*Orbignya speciosa*): Characterization and Application. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, n. 1, p. 21–29, 2011.