



I-052 - ADSORÇÃO DE Zn (II) DE SISTEMAS AQUÁTICOS COM O USO DE PÓ DE SEMENTES DE *Moringa oleifera*

Monalisa Franco⁽¹⁾

Tecnóloga em Saneamento Ambiental pela Faculdade de Tecnologia da UNICAMP. Mestre em Engenharia Agrícola pela Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI/UNICAMP). Doutoranda na Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI/UNICAMP).

Jose Beltran Heredia Alonso

Professor Doutor no Departamento de Engenharia Química e Química Física na Faculdade de Ciências (UNIVERSIDADE DE EXTREMADURA-Espanha)

Jose Euclides Stipp Paterniani

Professor Doutor na Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI/UNICAMP)

Endereço⁽¹⁾: Av. Cândido Rondon, 501, Cidade Universitária – Cidade Universitária – Campinas – São Paulo – CEP: 13083 - 875 – Brasil – Tel: +55 (19) 3521-1029 - e-mail: monalisa.franco@feagri.unicamp.br

RESUMO

Metais pesados provenientes de atividades tecnológicas e lançados no meio ambiente tendem a ser persistentes, circular e acumular na cadeia alimentar, trazendo riscos para a saúde humana. A remoção destes metais da água pode ser realizada através da biorremediação, que consiste no uso de compostos naturais no processo de descontaminação. O uso *Moringa oleifera* como biomassa do processo de adsorção de metais pesados tem apresentado bons resultados de eficiência de remoção para vários metais estudados. Portanto este trabalho apresenta os resultados de adsorção de Zn (II), devido a aplicação do pó de sementes de *Moringa oleifera*. Foram realizados ensaios de cinética, influencia de pH, temperatura e aplicação do pó das sementes em coluna de adsorção. Os resultados apresentaram eficiência de cerca de 71% de remoção Zn(II). Na fase de aplicação de coluna de adsorção foram aplicados condições de recuperação do metal e uso da coluna por ciclos sucessivos. O uso da coluna de adsorção apresentou cerca de 91% de eficiência de remoção.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, *Moringa oleifera*, zinco, alginato.

INTRODUÇÃO

Metais são essenciais para a vida do ser humano, entretanto se tornam tóxicos quando suas concentrações ultrapassam os limites tolerados pelo organismo. Devido o grande volume de descargas de efluentes domésticos, agropecuários e industriais, sem tratamento nos mananciais, a concentração dos metais pesados tem se tornado uma grande preocupação do ponto de vista ambiental e de saúde pública. Alguns exemplos destes metais são cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), magnésio (Mg), manganês (Mn), níquel (Ni), prata (Ag) e zinco (Zn) (REDDY, et al., 2008).

As principais metodologias utilizadas no tratamento de remoção de metais são filtração, precipitação, coagulação, troca iônica e osmose reversa, entretanto elas estão, na maioria das vezes, associados a compostos químicos que encarecem o processo de tratamento. Pensando nisto, alternativas aos compostos químicos vêm sendo estudadas, e dentre elas está a biorremediação, que consiste no uso de compostos naturais na descontaminação dos corpos de água por metais pesados (SHARMA et al., 2006; SAJIDU et al. 2005).

Dentre os compostos naturais utilizados na biorremediação estão as sementes de *Moringa oleifera* que além de apresentarem atividade coagulante, farmacêutica, geração de óleo para biodiesel também tem demonstrado resultados satisfatório na biossorção de metais pesados. Na remoção de Cd, Pb, Fe e Mn, por exemplo, alcançaram respectivamente, valores de eficiência em torno de 85, 96, 78 e 59% com o uso de solução a partir de sementes de *Moringa oleifera* conforme SHARMA et al. (2007), BHATTI et al. (2007) e SAJIDU et al. (2005).

O mecanismo de bioadsorção varia de acordo com a espécie do metal e do biosorvente. Dentre os fatores que podem influenciar no processo de bioadsorção estão: pH, temperatura, força iônica, concentração inicial do metal e concentração do biosorvente (ARIEF *et al*, 2008). Por isso, é necessária a análise e estudo dos materiais disponíveis para bioadsorção antes de sua aplicação em escala real

Deste modo, o principal objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência do uso do pó de *Moringa oleifera* na remoção de Zn (II) em soluções aquosas.

MATERIAS E MÉTODOS

Preparo do pó das sementes de *Moringa oleifera*

As sementes de *Moringa oleifera* foram coletadas do campo experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola (UNICAMP) e no momento do uso as sementes foram trituradas por um triturador doméstico. O pó das sementes foi peneirado a 0,5mm e armazenado em frasco fechado em temperatura ambiente para uso posterior.

Isotermas de adsorção

As soluções metálicas foram preparadas previamente a partir do composto $N_2O_6Zn.H_2O$ e água destilada segundo concentrações iniciais desejadas.

Para a realização dos experimentos, variou-se a concentração inicial da solução metálica (7,0 – 25ppm) e a massa do pó das sementes de *Moringa oleifera* (0,05 g – 0,4 g). Sendo mantidos constantes o volume da solução metálica em 0,05 L, o tempo de contato em uma hora e a temperatura do experimento à 20°C.

A capacidade de adsorção foi calculada usando a Equação 1, onde V é o volume da solução metálica (L); C_o e C_e são concentração inicial e de equilíbrio ($mg.L^{-1}$), respectivamente; m é a massa da biomassa utilizada (g); e q_e é o total de íon metálico adsorvido por grama de biomassa ($mg.g^{-1}$):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para o tratamento dos dados.

Cinéticas de adsorção

Foram adicionados 0,25 g de pó da biomassa em 0,05 L da solução de Zn (II), com concentração inicial de 25 $mg.L^{-1}$. Para analisar a variação da concentração ao longo do tempo, amostras foram coletadas aos 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 e 1440 minutos de tratamento.

A capacidade de adsorção em um determinado tempo t foi calculado pela equação 2, onde C_t é a concentração do metal no tempo t .

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad (2)$$

Varição de pH e temperatura

Em solução de 25 $mg.L^{-1}$ de Zn (II), volume de 0,05 mL e 0,25 g de *Moringa oleifera* foram realizados ensaios com pH variando entre 2 e 5, e temperatura entre 10 e 40°C (a pH 5,5 – pH da amostra sem correção).

Coluna de adsorção (Regeneração da biomassa)

Uma pipeta de 10 mL foi utilizada como suporte para a montagem da coluna de adsorção. Nela foram adicionados 0,25 g de biomassa, sobre uma camada suporte de 0,1 g de fibra de vidro.

Dando início ao processo, 0,05 L de dissolução metálica com concentração inicial de 25 mg.L^{-1} passaram pela coluna com o pó das sementes de *Moringa oleifera* e recircularam pelo sistema pelo período de 15 horas.

Numa segunda etapa 0,05 L de ácido nítrico (0,01M) passaram de forma contínua pelo sistema para promover a recuperação do metal adsorvido, completando deste modo o ciclo de adsorção e recuperação do metal. Para análise da capacidade de coluna foram realizados três ciclos seguidos, sem troca da biomassa.

Análise da concentração do metal

A análise da concentração do metal foi realizada pelo método do espectrofotômetro. Em balão volumétrico de 25 mL foram adicionados 1 mL de amostra, 5 mL de solução tampão pH (borato sódico e carbonato sódico em volumes iguais, pH 10) e 2 mL de PAR (4-(2-piridilazo)-resorcinol). O balão volumétrico foi completado com água destilada até o menisco e a solução foi mesclada. Após 20 minutos de repouso foi feita a leitura com cubeta de vidro – 1 cm – com comprimento de onda 505nm (BELTRÁN-HEREDIA & SÁNCHEZ-MARTÍN, 2008).

Com exceção das amostras da coluna de adsorção, todas as demais foram submetidas ao processo de centrifugação a 3500 rpm por 4 minutos, para separação da fase sólida da líquida.

RESULTADOS

Isotermas de adsorção

A Figura 1 apresenta a isoterma de adsorção de zinco com o uso do pó das sementes de *Moringa oleifera*. Os valores de R^2 para as curvas são 0,96 e 0,92 para Freundlich e Langmuir, respectivamente. Baseado no valor de R^2 a curva se ajusta melhor ao modelo de Freundlich. Além disso, a curva demonstra a capacidade de adsorção variando entre 0,8 e $6,5 \text{ mg.g}^{-1}$ de *Moringa oleifera*.

A eficiência máxima de adsorção foi de 94%, durante os experimentos com concentração inicial de Zn(II) de $7,0 \text{ mg.L}^{-1}$, com 0,4g de biomassa.

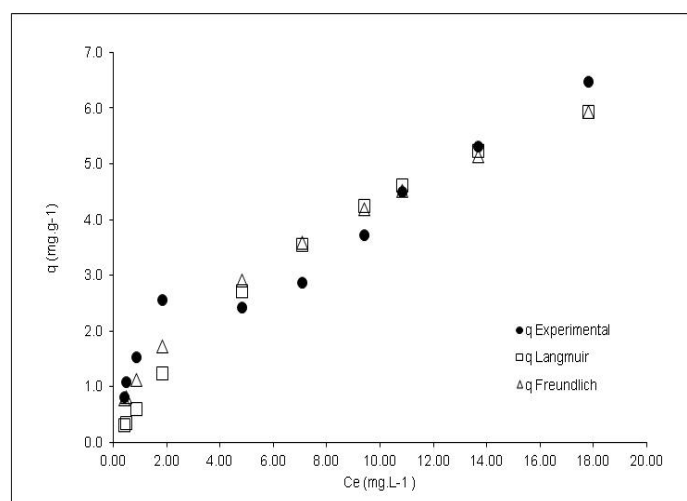


Figura 1. Isoterma de adsorção – Zn (II).

Cinética de adsorção

A cinética de adsorção obtida demonstra que a máxima capacidade de adsorção ocorre nos primeiros 30 minutos de tratamento. Na Figura 2 é possível observar que após esse período ocorre um decréscimo na eficiência do tratamento que se estabiliza a partir de 120 minutos com eficiência em torno de 40%. O máximo de eficiência atingida para a concentração inicial de 25 mg.g^{-1} de Zn^{+2} com 0,25 g de pó de *Moringa oleifera* foi de 71%.

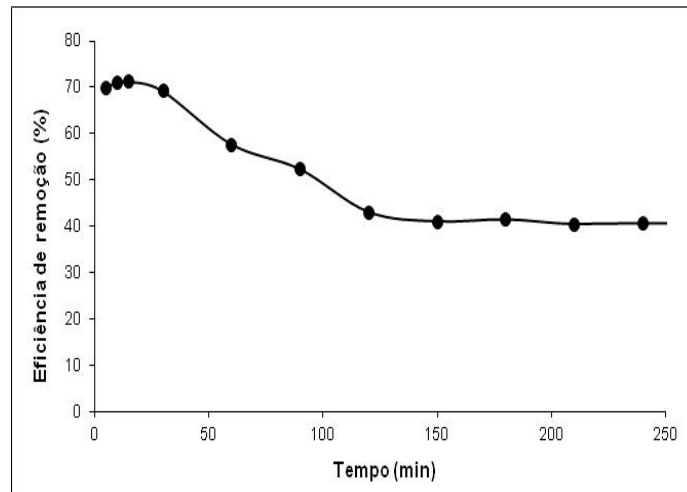


Figura 2. Cinética de adsorção – Zn (II)

pH e Temperatura

Quanto menor o valor do pH menor a capacidade de adsorção (Figura 3), já que em soluções muito ácidas ocorre a disputa pelos sítios ligantes entre os íons H^+ e íons do metal estudado. Em relação a variação da temperatura, nos ensaios com temperaturas mais baixas é possível alcançar maior eficiência de adsorção, devido a maior estabilidade das ligações que ocorrem entre adsorvente e sorbato. Como a adsorção depende diretamente da temperatura, observou-se (Figura 4) que para o tratamento de soluções com Zn(II) a temperatura que promoveu maior eficiência de remoção foi 20°C (JIMENEZ et al., 2004; ARIEF et al., 2008).

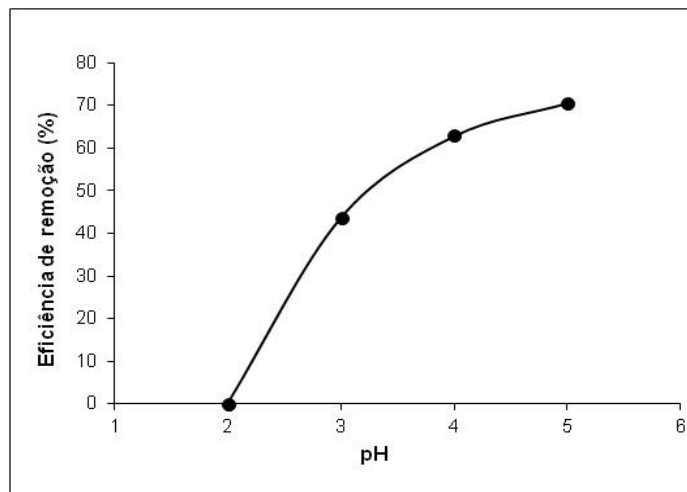


Figura 3. Influência do pH na adsorção de Zn(II).

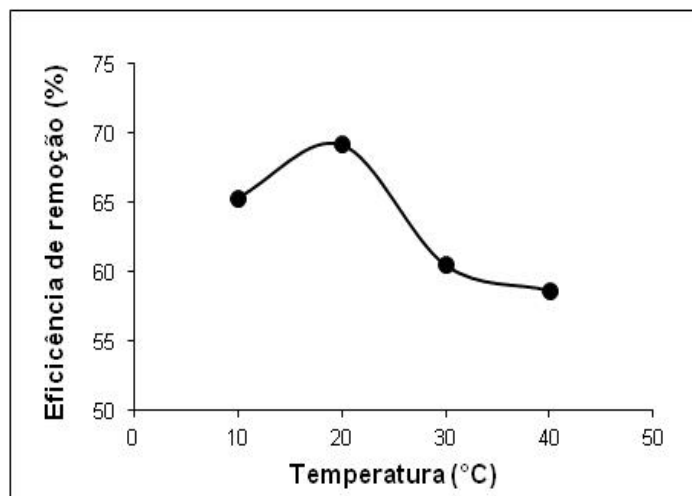


Figura 4. Influência da temperatura na adsorção de Zn(II).

Coluna de adsorção

A Figura 5 apresenta a eficiência do uso de *Moringa oleifera* em coluna nos ciclos de adsorção após regeneração. É possível notar que o primeiro ciclo de adsorção se demonstra muito eficiência (91%), já que a biomassa utilizada está nova, no entanto quando ocorre o processo de regeneração da biomassa a eficiência do processo passa para 25% em média.

O uso de Ácido Nítrico 0,01M apresentou eficiência de recuperação do metal retido na coluna em torno de 100% nos três ciclos testados.

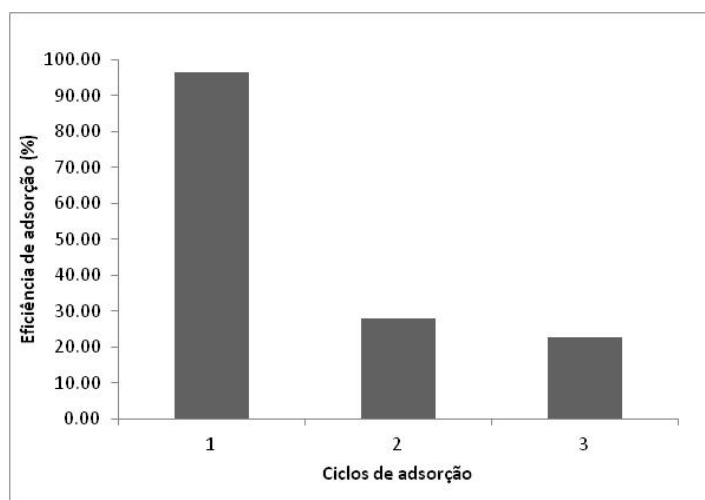


Figura 5. Ciclos de adsorção em coluna de *Moringa oleifera*.

CONCLUSÃO

Deste estudo é possível concluir que o uso do pós de sementes de *Moringa oleifera* é eficiente na remoção do metal Zn(II) da água, em torno de 70% na concentração inicial de 25 mg.L⁻¹.

Os primeiros 30 minutos de tratamento são os mais eficientes na adsorção; que os dados obtidos se ajustam melhor à isoterma de Freundlich;

O pH entre 5 e 5,5 são os ideais para promover maior adsorção; assim como a temperatura de 20°C.



O uso da coluna de biomassa apresentou ser uma boa alternativa ao uso do pós das sementes de *Moringa oleifera*; e o uso de HNO_3 - 0,01M também demonstrou ser eficiente na recuperação da biomassa.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao auxílio financeiro da FAPESP (PROCESSOS 2011/08233-9 e 2012/14522-6). À Faculdade de Engenharia Agrícola – UNICAMP e a Universidade de Extremadura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARIEF, V. O. , TILESTARI, K., SUNARSO, J., INDRASWATI, N., ISMADJI, S. “Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies”. *CLEAN – soil, air, water*, v. 36, n. 12, p. 937-962. 2008.
2. BELTRÁN-HEREDIA, J. and SÁNCHEZ-MARTÍN, J. “Heavy metals removal from surface water with *Moringa oleifera* seed extract as flocculant agent”. *Fresenius Environmental Bulletin*, v. 17, n. 12, p. 2134-2140, 2008.
3. BHATTI, H. N., MUMTAZ, B., HANIF, M. A., NADEEM, R. Removal of Zn(II) ions from aqueous solution using *Moringa oleifera* Lam. (horseradish tree) biomass. *Process Biochemistry* 42. Pakistan. p. 547–553. 2007
4. JIMENEZ, R. S., DAL BOSCO, S. M., CARVALHO, W. A. “Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Quím. Nova* [online]. v.27, n.5, p. 734-738. 2004.
5. REDDY, D.H.K.; SESHIAIAH, K; REDDY, A.V.R; RAO, M.M., WANG, M. C. Biosorption of Pb^{2+} from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: Equilibrium and kinetic Studies, *Journal of Hazardous Materials*. 2008.
6. SAJIDU, S. M.; HENRY, E. M. T.; KWAMDERA, G.;MATAKA, L. Removal of lead, iron and cadmium ions by means of polyelectrolytes of the *Moringa Oleifera* whole seed kernel *Water Resources Management III*. WIT Transactions on Ecology and the Environment, v. 80, p. 251-258. 2005.
7. SHARMA, P.; KUMARI, P.; SRIVASTAVA, M.M.; SRIVASTAVA, S. Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleifera* Lam. seed powder. *Bioresource Technology* 97. p. 299–305. 2006.
8. SHARMA, P.; KUMARI, P.; SRIVASTAVA, M.M.; SRIVASTAVA, S. Ternary biosorption studies of Cd(II), Cr(III) and Ni(II) on shelled *Moringa oleifera* seeds. *Bioresource Technology* 98. P. 474–477.2007.