



Universidade Federal do ABC

*Avaliação da utilização de casca de arroz, farelo de aveia e
agrosíduos de batata para o tratamento de efluentes
contaminados com chumbo*

Aluno: Alexandre Oliveira Stella

Orientadora: Profa. Dra. Lúcia Helena Gomes Coelho

Santo André – 2014

Sumário

Resumo	2
1. Introdução	3
2. Objetivos	4
2.1 Gerais	4
2.2 Específicos	5
3. Metodologia	5
3.1. Preparo de reagentes e padrões	5
3.2. Preparo dos substratos	5
3.2.1 Casca de Batata	5
3.2.2. Casca de Arroz.....	6
3.2.3. Farelo de Aveia	6
3.3. Ensaio para a verificação do pH ótimo.....	6
3.4. Ensaio com variação de tempo	7
3.5. Ensaio com variação de massa	8
3.6. Ensaio em coluna	8
4. Resultados e Discussões	10
4.1. Resultados da curva padrão	10
4.2. Resultados para verificação do pH ótimo	11
4.2.2. Casca de Arroz.....	12
4.2.3. Farelo de aveia.....	14
4.3. Resultados dos ensaios de variação de tempo	14
4.3.1. Casca de Batata	14
4.3.2. Casca de Arroz.....	15
4.4. Resultados dos ensaios de variação de massa.....	16
4.4.1. Casca de Batata	16
4.4.2. Casca de Arroz.....	17
4.5. Ensaio em Coluna	18
5. Conclusão	20
6. Bibliografia	21

Resumo

O projeto teve como finalidade utilizar agrosíduos, que muitas vezes não tem uma destinação apropriada – como casca de batata, farelo de aveia e casca de arroz – na remoção de contaminantes em efluentes. O metal de estudo foi o chumbo, que é conhecido pela sua alta toxicidade, mostrando a necessidade de ser retirado de águas naturais. Para isso, utilizou-se um método barato e eficiente: a adsorção de metal em substrato natural, método denominado mais especificamente de biossorção. Os ensaios realizados para as determinações analíticas foram em batelada e em coluna e utilizou-se de um espectrômetro de absorção atômica em modo chama para a verificação da quantidade do elemento de interesse nas amostras sintéticas de concentração conhecida. Este trabalho procurou investigar quais as melhores condições de pH, tempo de exposição do efluente ao substrato e quantidade de biossorvente utilizado para que o processo de adsorção apresentasse os melhores resultados.

Nas condições otimizadas de adsorção pelo ensaio em batelada verificou-se para a casca de batata uma remoção superior a 77%, e para a casca de arroz, uma remoção de aproximadamente 45%. Decidiu-se não utilizar o farelo de aveia, apesar da alta taxa de remoção obtida, devido a problemas durante a filtração que causaram resultados inconclusivos. Com o ensaio em coluna para a casca de batata chegou-se em uma remoção quantitativa de 100% do analito.

1. Introdução

A poluição de ecossistemas, em destaque os aquáticos, é um dos principais problemas enfrentados pela sociedade do século XXI (MIMURA *et al.*, 2010). O aumento da atividade industrial – principalmente nas áreas têxteis, de papel e pasta de papel, de aço e ferro, petrolíferas, de pesticidas, de tintas e solventes, as farmacêuticas e de produtos químicos – tem sido de grande contribuição nos últimos anos para a elevação da quantidade de metais pesados, como chumbo, mercúrio, cádmio e cromo nos efluente (OLIVEIRA, 2011; TAHER *et al.*, 2011).

Todos esses elementos são conhecidos pela sua alta toxicidade e mobilidade nos ambientes aquáticos, por serem estáveis e persistentes, não podendo ser degradados nem destruídos (OLIVEIRA, 2011). Por isso, alguns deles acabam se acumulando em organismos vivos (MIMURA *et al.*, 2010). O chumbo encontrado em tintas e pesticidas, por exemplo, quando dentro do corpo de um ser humano pode causar severos problemas de saúde, como complicações renais, no sistema reprodutivo, no fígado, cérebro e no sistema nervoso central. Para alguns animais aquáticos uma quantidade acima de 1mg/L já é letal (TAHER *et al.*, 2011). Por este motivo, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece que as concentrações de chumbo não devam ultrapassar 0,01 mg/L em efluentes de qualquer fonte poluidora (MONTEIRO *et al.*, 2009).

Os principais motivos pela intoxicação por chumbo ocorrem devido à contaminação ambiental, pela ingestão de alimentos e bebidas contaminadas e por partículas suspensas no ar, sendo os grupos de maior risco os trabalhadores expostos e pessoas que residem próximas a áreas de risco, populações ribeirinhas próximas a áreas industriais, por exemplo. Para a classe assalariada, o meio mais efetivo de intoxicação é a inalatória, como consequência da contaminação do ambiente de trabalho. Dentre os gêneros alimentícios que mais contribuem para a ingestão de chumbo destacam-se: a água potável, bebidas em geral, cereais, vegetais e frutas (SCHIFER, T. *et al.*, 2005). A detecção desse metal pode ser feita por exames de sangue ou urina, por serem importantes em termos bioquímicos, de fácil acesso e são úteis em fases de exposição agudas. Porém o problema é que o chumbo é eliminado rapidamente do fluxo sanguíneo e acumula-se nos tecidos, assim análises em fios de cabelo tem trazido resultados bastante satisfatórios na determinação do elemento (SOLDÁ, 2011).

Percebe-se, então, a importância da retirada de contaminantes dos efluentes industriais. Vários métodos têm sido utilizados para essa finalidade, como osmose reversa, troca iônica e precipitação química. Porém, esses e muitos outros possuem um alto custo e são economicamente desfavoráveis. Assim, um método econômico e muito efetivo que tem sido utilizado é a adsorção (TAHER *et al.*, 2011). Contudo, esse processo envolve muitos adsorventes que não podem ser reutilizados e acabam se tornando outra forma de resíduo, muitas vezes com grande dificuldade para disposição final. Para reduzir gastos e ampliar a utilização de processos de tratamento mais limpos pela indústria, fontes alternativas de sorção têm sido investigadas, no caso a biossorção, processo que se refere à ligação de íons metálicos por biomassa viva ou morta, que utiliza materiais orgânicos encontrados facilmente e produzidos em larga escala, como casca de batata, casca de arroz e farelo de aveia, objetos de estudo no presente trabalho, que se descartados incorretamente podem servir também como fonte poluidora devido à sua decomposição, mostrando a motivação de reintroduzi-los na cadeia (MIMURA *et al.*, 2010). Essa classe de substratos naturais é comumente denominada biossorventes e possuem em sua parede celular diversos grupos orgânicos, como ácidos carboxílicos, aminas e fenóis que podem reter íons metálicos por complexação, troca iônica e microprecipitação na superfície do substrato utilizado (VIEIRA, 2009).

Esse processo tem potencial de ser inserido durante o tratamento de efluente tanto após o tratamento primário, que visa retirada de sólidos sedimentáveis, quanto após o tratamento secundário, onde ocorre a remoção de matéria orgânica por degradação biológica. Assim o material que não pode ser retirado pelo tratamento primário passaria pela biossorção e a matéria orgânica advinda desse processo seria retirada no processo biológico (SPERLING, 2005).

2. Objetivos

2.1 Gerais

Testar a utilização de alguns biossorventes (a saber: farelo de aveia, casca de arroz e agroresíduos de batata) na remoção de chumbo como contaminante de amostras sintéticas contendo concentração conhecida de chumbo.

2.2 Específicos

Avaliar o processo de adsorção do metal sobre um substrato natural a partir das melhores condições de pH, massa de substrato e tempo de contato entre o poluente e o substrato. Dessa forma, identificar dentre os substratos estudados aquele que tinha uma melhor eficiência na remoção de chumbo em amostras sintéticas contendo Pb (II) como contaminante com vistas ao tratamento de efluentes industriais.

Desenvolver metodologias e procedimentos de preparo das amostras e do substrato, bem como no aprender acerca da técnica de absorção atômica com atomização em chama (FAAS) eleita como metodologia para as análises de chumbo. Além disso, trabalhar com a montagem de sistemas em coluna para avaliar a potencialidade desses substratos em sistemas mais automatizados.

3. Metodologia

3.1. Preparo de reagentes e padrões

Como todo o processo descrito a partir daqui foi analítico, qualquer contaminação interferiria de modo significativo nos resultados. Logo, alguns cuidados foram tomados, como evitar que materiais metálicos entrassem em contato com as soluções e com o substrato e deixou-se toda a vidraria utilizada pelo menos por 24 horas em um banho de ácido nítrico 10% (v/v) para que fosse inteiramente descontaminada. Antes de ser utilizado, todo material foi lavado com água ultrapura (resistividade 18 M Ω .cm).

Visando a calibração do espectrômetro FAAS, foram preparadas soluções, denominadas padrões, com as concentrações de 0,2 mg/L; 0,5 mg/L; 0,8 mg/L; 1,0 mg/L; 2,0 mg/L e 5,0 mg/L, a partir de uma solução estoque contendo 1000 mg/L, em balões volumétricos de 50 mL com adição de ácido nítrico concentrado para se obter 1% (v/v). Os padrões foram armazenados em tubos do tipo Falcon de 15 mL de capacidade e acondicionados em geladeira até o momento das análises.

3.2. Preparo dos substratos

3.2.1 Casca de Batata

Após a higienização para evitar contaminação, 12 batatas foram cortadas com faca de plástico, a fim de remover cuidadosamente as suas cascas. Estas foram colocadas em uma

forma de vidro, previamente descontaminada, dentro de uma estufa a 60°C para que fossem desidratadas. Após três dias, retiradas da estufa e já secas, as cascas foram maceradas com um pistilo e almofariz de porcelana até que estivessem trituradas em pedaços bem pequenos. Posteriormente, com a finalidade de se ter um padrão no tamanho dos grãos, passou-se o triturado por uma peneira com 1 mm de abertura e depois por uma com 0,5 mm de abertura, para utilizar-se do que ficou retido entre as duas. Visando evitar umidificação das amostras, as cascas trituradas foram armazenadas em papel manteiga e acondicionadas em um dessecador.

3.2.2. Casca de Arroz

O arroz com casca foi comprado em um mercado de ração para animais. Como foi encontrada certa dificuldade em separar a casca do grão de arroz, resolveu-se trabalhar com o grão também para a verificação da adsorção de chumbo. O arroz foi macerado juntamente com sua casca em um moinho de almofariz em ágata. Passou-se, então, o triturado por uma peneira com 1 mm de abertura e posteriormente uma com 0,5 mm de abertura, para utilizar-se do que ficou retido entre as duas. Visando evitar hidratação pela umidade contida no ar, o triturado foi armazenado em papel manteiga e acondicionado em um dessecador a vácuo.

3.2.3. Farelo de Aveia

O farelo de aveia foi comprado em um hipermercado. Passou-se, então, o triturado por uma peneira com 1 mm de abertura e posteriormente por uma com 0,5 mm de abertura, para utilizar-se do que ficou retido entre as duas. O farelo foi colocado em papel manteiga e acondicionado em um dessecador a vácuo.

3.3. Ensaios para a verificação do pH ótimo

Para a realização dos ensaios para os três substratos utilizados, foram preparadas soluções tampão de fosfato a partir do sal fosfato monobásico de sódio (NaH_2PO_4) em um balão volumétrico de 500 mL, com adição de 6 g do sal de fosfato e 2,5 mL da solução de 1000 mg/L de chumbo para se obter uma concentração final de 5 mg/L. Foram retiradas alíquotas de 100 mL dessa solução que, então, foram devidamente ajustadas a valores de pH = 2, 3, 4, 5 e

6 com adição de ácido nítrico diluído (0,1 mol/L) ou hidróxido de sódio (0,1 mol/L). Após o ajuste do pH, as amostras foram armazenadas em frascos de 100 mL e acondicionadas em geladeira até o momento das análises.

Para cada ensaio de remoção de chumbo, as amostras eram prontamente retiradas da geladeira e termostatizadas à temperatura ambiente com auxílio de banho de ultrassom por 10 minutos. Após esse período, 15 mL de amostra foram colocados em erlenmeyers, num total de quatro, e fixados em uma mesa agitadora. Dessas alíquotas, em três delas foram adicionados 0,5 g do substrato, enquanto o quarto erlenmeyer funcionou como controle para avaliação do processo de adsorção. O sistema foi deixado sob agitação por 30 minutos a uma velocidade de 200 rotações por minuto (rpm). Após esse tempo, as alíquotas foram filtradas a vácuo, sendo que o substrato com chumbo adsorvido foi adequadamente descartado e o filtrado armazenado em tubos do tipo Falcon de 15 mL de capacidade. Como pequenos grânulos de substrato ainda poderiam estar presentes mesmo após a filtração, uma nova filtração a vácuo foi realizada, agora utilizando papel de filtro quantitativo, de modo a minimizar possíveis riscos de entupimento das tubulações do FAAS no momento da introdução das amostras durante a análise.

Para verificar a eficiência de adsorção de Pb (II) pelo substrato, todas as amostras foram levadas para leitura da absorbância em um espectrômetro FAAS, localizado na Central Multiusuário no térreo do bloco B da Universidade Federal do ABC. Primeiramente, foi realizada uma leitura da absorbância dos padrões a fim de se obter uma curva de calibração.

3.4. Ensaíos com variação de tempo

Após a análise dos resultados obtidos a partir dos procedimentos descritos no item 4.3, foi possível a verificação do melhor tempo para adsorção, o qual foi fixado para todos os outros ensaios realizados.

Foram preparadas novas soluções tampões ajustadas para o pH ótimo com o auxílio de um pHmetro e de solução HNO₃ 1% (v/v), assim como descrito no item 4.3.

Utilizou-se o mesmo sistema em triplicata utilizado para o ensaio de pH, foram adicionados 0,5 g de substrato nos três erlenmeyers e um último permaneceu como controle, e então deixados por 30 minutos em agitação. Após esse período foram realizadas filtrações a

vácuo e o líquido obtido armazenado em tubos de 15 mL devidamente identificados e acondicionados em um refrigerador. O mesmo procedimento foi realizado para 1, 5, 10 e 60 minutos e outro deixado em agitação por 18 horas e 30 minutos, chamado de tempo infinito.

Após o tempo de adsorção, as amostras passaram por uma centrifugação por três minutos com uma rotação de 3000 rpm, diferentemente do estudo do pH ótimo. Assim, um volume de 10 mL foi retirado do sobrenadante de cada amostra centrifugada e colocado em novos tubos de 15 mL.

Posteriormente, todas as amostras foram levadas para leitura da absorbância em um espectrômetro *FAAS*.

3.5. Ensaios com variação de massa

Com a determinação do pH ótimo e em qual tempo apresentou-se a maior adsorção, foi possível verificar em qual massa o substrato apresenta os melhores resultados.

Foi preparada uma nova solução tampão ajustada para o pH ótimo, com o auxílio de um pHmetro e de solução HNO₃ 1% (v/v), a partir do sal fosfato monobásico de sódio (NaH₂PO₄). Os ensaios seguiram os padrões utilizados anteriormente porém agora com 0,25 g de substrato em cada um e o último permaneceu sem substrato, chamado de controle. As amostras foram deixadas por agitação a 200 rpm no melhor tempo de contato. Após esse período, foram realizadas filtrações a vácuo e o líquido obtido foi armazenado. O mesmo procedimento foi realizado para mais duas massas de substrato: 0,5 g e 1,0 g.

As amostras passaram por uma centrifugação por três minutos com uma rotação de 3000 rpm. Assim, um volume de 10 mL foi retirado do sobrenadante de cada amostra, centrifugado e colocado em novos tubos de 15 mL.

Todas as amostras, então, foram levadas para leitura da absorbância em um espectrômetro *FAAS*.

3.6. Ensaios em coluna

Ao fim de todos os ensaios para a avaliação das melhores condições para que o substrato apresentasse as maiores taxas de adsorção, determinou-se que a casca de batata

apresentou resultados mais relevantes e com ela decidiu-se prosseguir o trabalho para o ensaio em coluna.

Para tanto, foram preparadas novas soluções tampão ajustadas para o pH ótimo da casca de batata, pH = 3, com o auxílio de um pHmetro e de solução HNO₃ 1% (v/v), a partir do sal fosfato monobásico de sódio (NaH₂PO₄).

As colunas foram preparadas da seguinte forma: em uma seringa descartável de 3 mL de capacidade foram adicionados dois pequenos pedaços de bucha de espuma de poliuretano (com cerca de 0,5 cm de altura). Essa coluna foi denominada controle, já que não contém o substrato e também possui a finalidade de verificar a quantidade de chumbo adsorvido na espuma. Adicionou-se em outras três seringas idênticas um pequeno pedaço de bucha, 0,75 g de substrato e mais um pequeno pedaço de bucha para compactação do sistema. Ressalta-se que alguns cuidados foram tomados para que a compactação da coluna de substrato fosse a mais parecida possível entre as replicatas de forma que não houvesse mudanças significativas no tempo de interação da amostra com o substrato durante a passagem pela coluna.

Estas seringas foram acopladas embaixo de outras 4 seringas de diâmetro maior para acondicionamento da solução contendo Pb (II) e, então, o sistema foi preso em garras em um suporte universal. A percolação da solução de chumbo pelas colunas se deu por gravidade.

Em cada uma das 4 colunas foram adicionados 15 mL da solução tampão contendo Pb (II). Esta solução foi deixada para eluir pela coluna por 24 horas e o líquido foi recolhido em tubos do tipo Falcon de 15 mL de capacidade. Posteriormente, os frascos foram acondicionados em um refrigerador até o momento da análise por FAAS.

Após a primeira passagem de solução, eluiu-se mais 15 mL de solução tampão contendo Pb (II) pela mesma coluna para verificar se era possível utilizar o substrato novamente e se a taxa de adsorção diminuía, permanecia a mesma ou aumentava. O líquido eluído foi recolhido em tubos do tipo Falcon de 15 mL e acondicionado em geladeira.

Posteriormente foi determinada a absorvância dessas amostras por FAAS, para serem encontradas as suas concentrações e a taxa de remoção do substrato na coluna.

4. Resultados e Discussões

4.1. Resultados da curva padrão

Cada concentração das soluções padrões testadas no espectrômetro FAAS apresentou um valor de absorvância. Os dados obtidos foram utilizados para a construção de uma curva de calibração. Na Figura 1, encontra-se um exemplo de uma curva encontrada em um dos ensaios realizados.

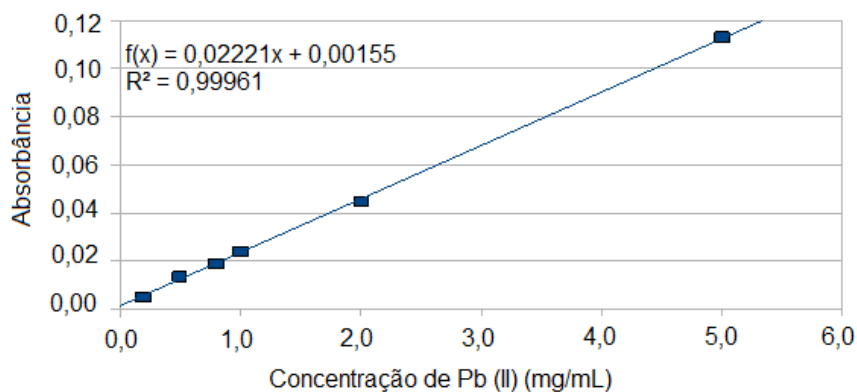


Figura 1: Curva de calibração para a determinação de Pb (II) por FAAS. Absorbância x concentração de chumbo (mg/L). $R^2 = 0,999$.

O valor do coeficiente de determinação (R^2), que define o quanto os pontos estão próximos de uma curva, sendo o melhor e maior valor igual a um, e quanto mais perto desse valor melhor definida está, foi 0,99961. Assim, verificou-se que a reta encontrada seria consistente para se comparar com os valores encontrados posteriormente com as amostras dos ensaios através de uma equação de ajuste da reta. Foi determinado, também, que a equação da reta, dada pelo Microsoft Office Excel, utilizada para a análise dos dados, foi:

$$y = 0,022221 x + 0,00155 \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo y a absorbância e x a concentração de chumbo em mg/L.

É importante observar que uma nova leitura das soluções padrões foi realizada a cada dia diferente que o equipamento foi utilizado.

4.2. Resultados para verificação do pH ótimo

4.2.1. Casca de Batata

A partir de uma equação da forma da Equação 1, diferente desta por ter sido utilizada uma calibração em um dia diferente, foi possível determinar os valores das concentrações desconhecidas das amostras dos ensaios e a porcentagem de remoção para cada pH, como segue na Figura 2.

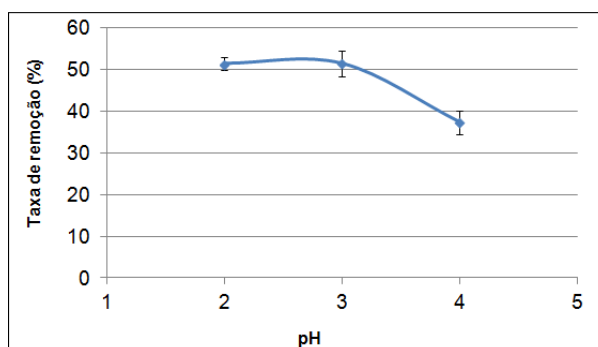


Figura 2: Valores de Taxa de remoção (%) do substrato de casca de batata em função do pH do meio para as amostras contendo 5 mg/L de Pb (II).

As concentrações corrigidas foram calculadas, pois após a filtração a vácuo houve perda parcial de volume, o que interfere na concentração final. O fator de correção foi calculado multiplicando-se a concentração encontrada pelo volume da amostra e dividindo-se pelo volume inicial da mesma, os 15 mL usados para o ensaio. Foi realizada a média das concentrações encontradas e com elas calculadas as porcentagens de remoção, denominada Equação 2:

$$\text{Porcentagem de remoção} = 100 - (\text{Média das concentrações} / \text{Concentração do controle}) * 100$$

Previamente o estudo também consideraria os pH = 5 e pH = 6, porém foi observada uma leve turbidez nas soluções tampões para esses pHs, o que indicou precipitação de chumbo na forma de hidróxido, que não interage com o biossorvente por ser insolúvel. Por este motivo, optou-se não realizar os ensaios já que os resultados poderiam ser inconclusivos. (VAGHETTI, 2009)

É possível verificar que a porcentagem de remoção para os pH = 2 e pH = 3 foram muito parecidas, porém por questões de economia de ácido nítrico (HNO₃), já que o tampão

preparado com o fosfato monobásico de sódio e solução padrão de chumbo 1000 mg/L possui valor de pH em torno de 3,5, preferiu-se utilizar o pH = 3 como ótimo.

Na literatura, diversos estudos se utilizam da alteração do pH em que está contido o substrato, para que haja a ionização dos grupos funcionais, uma vez que os prótons, H⁺, presentes nestes grupos podem repelir os íons metálicos, no caso o chumbo, impedindo a adsorção dos mesmos (LETTERMAN, 1999; QAISER *et. al.*, 2007, VAGHETTI, 2009; TAHER *et. al.*, 2011). Diferentemente destes, preferiu-se utilizar o substrato *in natura*, ou seja, trabalhar com o biossorvente da maneira que ele é encontrado e modificar apenas as características da solução contendo o metal. Para esse tipo de experimento foi verificado que em pHs menores, o substrato apresenta maiores valores de adsorção. Outra explicação é devido à formação de precipitado de hidróxido de chumbo que muitas vezes traz resultados inconclusivos.

4.2.2. Casca de Arroz

Após a leitura da absorbância das amostras, montou-se a curva padrão, encontrou-se a concentração das amostras desconhecidas e com isso foi possível encontrar os valores dados na Figura 3.

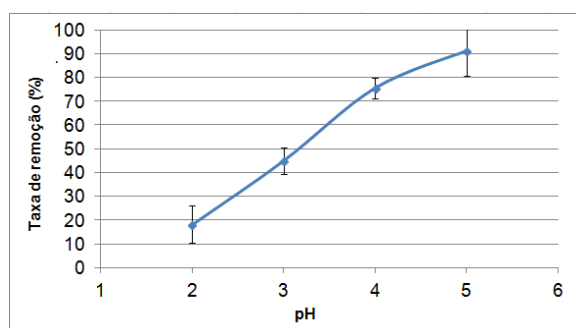


Figura 3: Valores de Taxa de remoção (%) do substrato de casca de arroz em função do pH do meio para as amostras contendo 5 mg/L de Pb (II).

É possível verificar que o pH = 5 apresenta o maior valor de adsorção, um valor e remoção que apesar de alto não deve ser considerado como verdadeiro e deve ser utilizado somente como parâmetro de escolha do pH ótimo, pois ocorreram alguns erros durante a execução do trabalho, que como foram propagados para todas as amostras pode-se fazer a escolha do pH correto. Conforme segue em literatura, que relata que em pHs mais elevados os sítios ativos estarão mais disponíveis para adsorver o metal, o pH = 5 estaria correto, porém,

foi verificada que a solução apresentou alguns pontos brancos possivelmente pela formação de precipitado de hidróxido de chumbo e preferiu-se trabalhar com o segundo valor de pH com maior taxa de remoção, no caso o pH = 4.

O aumento do pH aumentou o número de sítios ativos disponíveis, como foi explicado anteriormente e, por isso, pHs maiores apresentam melhores taxas de remoção. É interessante observar que cada substrato pode reagir de maneira diferente quando em contato com a solução com o contaminante, por isso a casca de arroz, diferente da de batata, apresentou um comportamento parecido com o encontrado em estudos da literatura (LETTERMAN, 1999; VAGHETTI, 2009; TAHER *et. al.*, 2011).

O fato de cada substrato reagir de maneira diferente quando em contato com a solução é devido ao comportamento dos grupos funcionais presentes em cada um deles quando estão em diferentes pHs, podendo ocorrer protonação ou desprotonação dos mesmos, fazendo com que os íons metálicos adsorvam de maneiras diferentes na superfície de cada material. Nos casos em que pHs altos apresentam os melhores resultados, os grupos funcionais irão perder seus prótons e tornar-se negativos. Nos ácidos carboxílicos (COOH), por exemplo, em pH acima dos valores de pKa típicos desse grupos, em torno de 3 e 4, ocorre a desprotonação e obtém-se um íon negativo (COO⁻). Assim, pela atração eletrostática, os íons metálicos, que possuem carga positiva, conseguem adsorver na superfície do substrato (VAGHETTI, 2009). Já para pHs menores, os grupos aminas, pKb de 3 a 4, irão se protonar e a adsorção irá ocorrer por complexação, formação de dupla camada elétrica e outros métodos. Foram observados na literatura para a casca de batata por análise de infravermelho, grupos carboxílicos, fenólicos e hidroxilas (ÖKTEM *et al.*, 2012), então era-se esperado que o substrato apresenta-se melhores valores em pHs maiores. Isso indica que alguma condição experimental não estava apropriada e que um segundo estudo para a verificação dos resultados deveria ser feito, porém como os resultados obtidos foram satisfatórios, esse estudo mais profundo poderia ser realizado em trabalhos futuros.

4.2.3. Farelo de aveia

A leitura das amostras que passaram pelo ensaio de pH com o farelo de aveia foi realizada para a coleta dos dados de absorvância e a partir de uma equação no formato da Equação 3 chegou-se nos valores das concentrações, conforme segue na Figura 4.

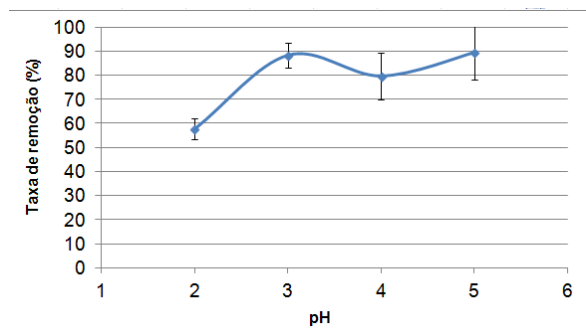


Figura 4: Valores de Taxa de remoção (%) do substrato de farelo de aveia em função do pH do meio para as amostras contendo 5 mg/L de Pb (II).

Apesar da taxa de remoção encontrada ter sido alta preferiu-se não trabalhar com o farelo de aveia, pois, uma vez que o farelo estava em solução, formava-se um aglomerado grande e pastoso que tornava a filtração difícil.

4.3. Resultados dos ensaios de variação de tempo

4.3.1. Casca de Batata

Utilizando o pH ótimo foi possível realizar os ensaios de variação de tempo. Primeiramente, foi realizada uma nova curva de calibração para as soluções padrão. Calculou-se o valor das concentrações das amostras desconhecidas (aquelas que passaram pelo ensaio de tempo) a partir de suas absorvâncias. Os dados podem ser vistos na Figura 5.

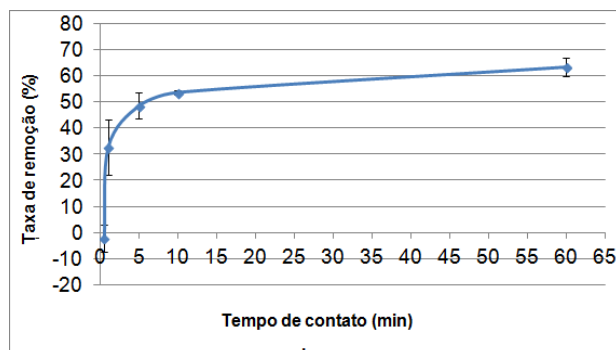


Figura 5: Valores de Taxa de remoção (%) das amostras para cada um dos tempos de ensaio (0,5 min, 1 min, 5 min, 10 min e 60 min) com a casca de batata.

Em meio minuto foi verificada uma porcentagem negativa de remoção, que não possui um sentido físico. Esse dado provavelmente foi encontrado devido ao curto tempo de contato entre o substrato e a solução, não sendo suficiente para que houvesse alguma adsorção. Com o aumento do tempo de contato verifica-se um aumento na porcentagem de remoção, até 60 minutos. Em tempos maiores, o processo não ocorre tão eficientemente. Assim, em 60 minutos ocorreu a maior remoção de chumbo com uma eficiência de 64 %.

Estudos anteriores com remoção de chumbo pela casca de batata mostram que com o aumento do tempo de contato também se aumenta a quantidade de chumbo adsorvido, de forma bastante significativa (MARANDI *et al.*, 2010, TAHER *et al.*, 2011), conforme pode ser observado na Tabela 1, onde no experimento o substrato foi deixado em agitação em tempos diferentes em um litro de solução de chumbo de 0,2 mg/mL utilizando 4 g de casca de batata. (TAHER *et al.*, 2011)

Tabela 1: Porcentagem de remoção de chumbo pela casca de batata em função do tempo de contato (adaptado de TAHER *et al.*, 2011)

Efeito do tempo	
tempo (min)	Remoção (%)
20	35.0045
30	38.50601
40	40.50539
50	42.8052
60	46.00629
120	54.00382
180	54.00382

Em certo momento a adsorção será máxima; isso ocorre quando o sistema entrar em equilíbrio e, a partir dessa condição, a concentração de chumbo na solução torna-se constante (MONTEIRO *et al.*, 2009; VAGHETTI, 2009).

4.3.2. Casca de Arroz

Verificou-se que para a casca de arroz o pH ótimo foi o 4 e com isso prosseguiu-se o ensaio da variação de tempo.

Logo após foi feita a análise da absorbância das amostras desconhecidas no FAAS e, a partir da equação da reta da curva formada pelas concentrações das amostras padrões, chegou-se nos valores encontrados na Figura 6.

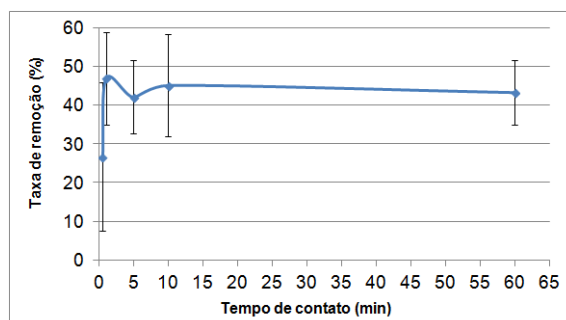


Figura 6: Valores de Taxa de remoção (%) das amostras para cada um dos tempos de ensaio (0,5 min, 1 min, 5 min, 10 min e 60 min) para a casca de arroz

Assim como aconteceu com a casca de batata, era esperada que a adsorção de chumbo aumentasse em ensaios com tempos maiores. Porém, sabe-se que quando o sistema atinge o equilíbrio, a concentração de chumbo que o substrato é capaz de adsorver permanece constante. Isso mostra, a partir do ensaio de um minuto, que o sistema entrou em equilíbrio mantendo a partir daí uma adsorção constante (TAHER *et al.*, 2011). Apesar de poder ser utilizado um tempo menor de contato, optou-se escolher o de 10 minutos para facilitar o trabalho do analista na preparação do material necessário para os ensaios seguintes.

4.4. Resultados dos ensaios de variação de massa

4.4.1. Casca de Batata

Com o pH ótimo e o melhor tempo definidos, foram realizados os ensaios de variação de massa. Novamente, houve a necessidade da preparação de uma curva padrão realizada com a análise das soluções padrões no espectrômetro FAAS. Calculou-se o valor das concentrações das amostras que passaram pelo ensaio de variação de massa a partir da curva de calibração realizada no dia da análise. Os dados podem ser vistos na Figura 7.

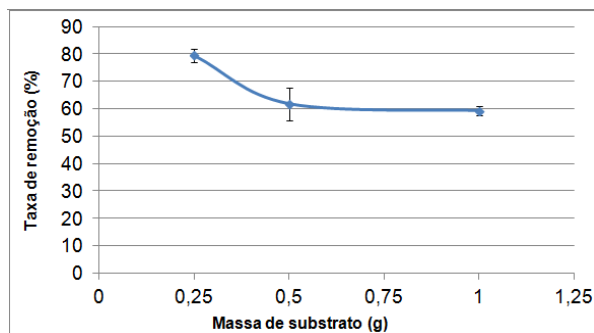


Figura 7: Valores de Taxa de remoção (%) das amostras para a cada massa de casca de batata utilizada (0,25 g, 0,5 g e 1,0 g).

Verificou-se que massas menores possuem um caráter de adsorção maior. Logo, a melhor taxa de remoção foi encontrada em 0,25 gramas de substrato.

Isso é explicado pelo fato dos sítios ativos, responsáveis pela adsorção do metal, estarem menos disponíveis quando a quantidade de substrato é muito grande, devido à formação de aglomerados (VAGHETTI, 2009).

4.4.2. Casca de Arroz

Com o valor de pH ótimo e do melhor tempo de contato substrato/solução, foi possível seguir com o ensaio de variação de massa para a casca de arroz.

Foi feita, então, a análise da absorvância das amostras desconhecidas no FAAS e a partir da equação da reta da curva formada pelas concentrações das amostras padrões chegou-se nos valores encontrados na Figura 8.

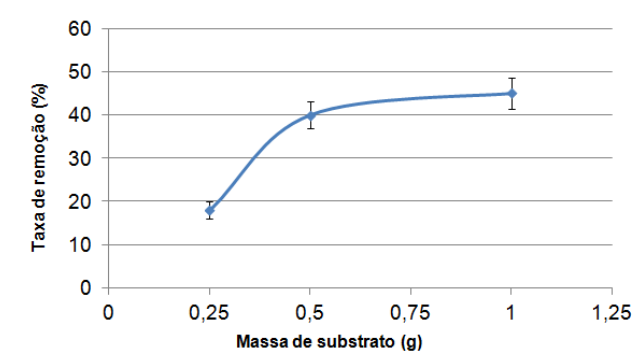


Figura 8: Valores de Taxa de remoção (%) das amostras para a cada massa de casca de arroz utilizada (0,25 g, 0,5 g e 1,0 g).

A menor massa, 0,25 g, apresentou a maior taxa de adsorção, sendo que era esperado que com o aumento da massa houvesse um aumento da taxa de remoção, uma vez que há uma maior área de superfície. Porém, isso ocorre somente até um valor de biossorção máximo, sendo que, a partir deste, com o aumento de massa, a probabilidade de o substrato formar aglomerados cresce, o que diminui a área superficial e, conseqüentemente, o número de sítios ativos que adsorvem o metal, levando assim, há uma diminuição do poder de remoção (VAGHETTI, 2009; MARANDI *et al.*, 2010).

Observa-se que a taxa não variou muito em relação ao ensaio de tempo, mostrando apenas que o ensaio pode ser realizado com pequenas massas.

Por fim, ao encontrar-se o pH ótimo, o melhor tempo de contato e a melhor massa, a casca de arroz apresentou uma taxa de remoção em torno dos 45%, bem abaixo dos 77% encontrados para a casca de batata para as condições otimizadas.

4.5. Ensaio em Coluna

Como a casca de batata apresentou a melhor taxa de remoção, esse substrato foi utilizado para o ensaio em coluna. A solução tampão contendo 5 mg/L de Pb (II) foi eluída pela coluna e analisada. Para verificar a eficácia do substrato nesse método, passou-se mais 15 mL de solução tampão com o metal em estudo. Com a determinação da concentração das amostras preparadas, foi possível encontrar os valores de eficiência de remoção pela coluna de substrato de casca de batata, como segue na Tabela 2.

Tabela 2: Dados de concentração e porcentagem de remoção de 5mg/L de Pb (II) após passagem de solução pela coluna de substrato de casca de batata.

Substrato 1^a passagem	Absorbância	Concentração (mg/L)	Média da Taxa de remoção (%)
Controle	0,06602	3,40178	80
Amostra 1	0,00768	0,34573	
Amostra 2	0,01426	0,69041	
Amostra 3	0,01935	0,95705	
Substrato 2^a passagem	Absorbância	Concentração (mg/L)	Média da Taxa de remoção (%)
Controle	0,07482	3,86276	99
Amostra 1	0,00178	0,03667	
Amostra 2	0,00020	0,00400	
Amostra 3	0,00074	0,01700	

A primeira passagem da solução pela curva apresentou uma taxa de remoção de 80%, valor maior que o obtido durante os ensaios para verificação das melhores condições. A segunda passagem de solução apresentou uma taxa de remoção muito alta, mostrando-se com quase 100% de eficácia.

Na segunda passagem de uma nova solução com o contaminante, o substrato teve seus sítios modificados, pela solução da primeira eluição que estava tamponada para pH = 3, que apresentou a melhor taxa de adsorção como mostrado nos ensaios em agitação. Assim, os sítios ativos mostraram-se mais disponíveis para adsorver o metal, mesmo com certa quantidade de Pb (II) já adsorvido, e por isso houve um aumento na taxa de remoção. Alguns estudos mostram que uma solução com algum solvente e sem o contaminante é previamente passada pela coluna para aumentar a capacidade de adsorção do biossorvente, aumentando o número de sítios ativos disponíveis. O mesmo aconteceu neste estudo: a primeira passagem de solução, que diferentemente de utilizada em outros estudos tinha o contaminante, aumentou o número de sítios ativos, intensificando a eficiência de remoção na segunda passagem de solução (KARARUNASGAR *et al.*, 2004; MOTA *et al.*, 2006; VIEIRA, 2009).

5. Conclusão

Com a casca de arroz, em seu pH ótimo igual a 4, tempo de contato de 10 minutos e massa de substrato de 0,25 g foi obtida nas melhores condições estudadas somente 45% de remoção de chumbo, muito abaixo do valor obtido para a casca de batata. Para esta comprovou-se que o pH ótimo para o processo de adsorção foi baixo (sendo escolhido o pH = 3 para os ensaios), o tempo de contato foi o maior (fixando-se em uma hora) e a massa, a menor analisada (0,25 g apresentou os melhores resultados). Assim, os agroresíduos de batata mostram-se eficientes como substrato para a remoção de chumbo em amostras com concentrações conhecidas, mostrando uma eficiência de remoção do metal de 77% nas condições otimizadas. Com o ensaio em coluna a taxa de remoção chegou próximo aos 100%. O farelo de aveia foi utilizado somente para os estudos de pH ótimo, onde encontrou-se problemas durante a filtração que poderia levar a resultados inconclusivos das leituras de absorvância das amostras posteriormente, com isso o substrato foi retirado das análises seguintes. Dessa forma, a casca de batata mostrou-se um substrato de ótima eficiência na retirada do contaminante e que cabe ser mais bem avaliado para implementação ao lado dos métodos tradicionalmente utilizados para a remoção de contaminantes metálicos em águas. Dentre suas principais vantagens destaca-se o baixo custo, a facilidade de obtenção e manuseio do material, além da potencialidade de remoção de espécies análogas ao Pb (II) como outros metais tóxicos.

6. Bibliografia

KARARUNASGAR, D.; *et al.* Preconcentration and determination of mercury in natural waters using immobilized biosorbent of *Aspergillusniger*. *Scientific Correspondence*. Current Science, v. 87, n. 9, p. 1180-1183, Novembro, 2004.

LETTERMAN, R. D., technical editor. Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. Snoeyink, Vernon L., Summers, R. Scott. Adsorption of organic compounds, capítulo 13. 5 ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1999.

MARANDI, R.; ARDEJANI, F. D. ; AFSHAR, H. A.. Biosorption of Lead (II) and Zinc (II) ions by pre-treated biomass of phanerochaete chrysosporium. *International Journal of Mining & Environmental Issues*. v. 1, n.1, p. 9-16, 2010.

MIMURA, A. M.; *et al.* Aplicação da casca de arroz nos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . *Quimica Nova*, Brasil, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MONTEIRO, R. A.; BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; Uso das fibras de coco na biossorção de chumbo em águas residuárias industriais. 15 f. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. 2009.

MOTA, D.; *et al.* Lead bioremoval by cork residues as biosorbent. 2006.

ÖKTEM, Y. *et al.* The adsorption of methylene blue from aqueous solution by using waste potato peels; equilibrium and kinetic studies. *Journal of Scientific & Industrial Research*, v. 71, p.817-82, 2012

OLIVEIRA, J. R. C. Remoção de Mercúrio (II) de soluções aquosas utilizando cortiça. 2011. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 2011.

QAISER, S.; *et al.* Heavy metal uptake by agro based waste material. *Electronic Journal of Biotechnology*. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile. v.10, n.3. p. 410-416, 2007. Merit scholarship for PhD to Sulem an Qaiser by Higher Education Commission Pakistan.

SCHIFER, T.; *et al.* Aspectos Toxicológicos do Chumbo. *Infarma*. v.17, n.5/6. p. 67-72, Brasil, 2005.

SOLDÁ, N. Determinação dos níveis de chumbo em amostras de sangue por meio da técnica de fingerstick associada à espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma acoplada indutivamente (HR/ICP/MS). 2001. 63 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), autarquia associada a Universidade de São Paulo.

SPERLING, M. V. Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Volume I. 3ª edição. Belo Horizonte. 2005. Editora UFMG. p. 249.

TAHER, A.; *et al.* Isotherm and Thermodynamic Studies on the Removal of Lead by Using Low Cost Material. *Asian Journal of Biochemical and Pharmaceutical Research*, Índia, v. 1, p. 431-436, 2011.

VAGHETTI, J. C. P. Utilização de biossorbentes para remediação de efluentes aquosos contaminados por íons metálicos. Junho de 2009. 99 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Programa pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

VIEIRA, P. M. C. Utilização de materiais de baixo custo (cascas de camarão) para a remoção de crómio. 2009. 92 f. Dissertação - Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, 2009.