

1.06.04 - Química / Química Analítica

**O USO DE CARAPAÇAS DE CRUSTÁCEOS, ENDOCARPO DO *ATTALEA SPECIOSA* E DO MESOCARPO DO *THEOBROMA GRANDIFLORUM* COMO BIOADSORVENTES DE BAIXO CUSTO PARA ADSORÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE TRAÇOS DE METAIS PESADOS E AGROTÓXICOS EM ÁGUAS NATURAIS DO RIO SÃO FRANCISCO NA CIDADE RIBEIRINHA DE PENEDO - AL**

Mariana L. P. Almeida<sup>1\*</sup>, Maria H. G. Soares<sup>2\*</sup>, Fabiane C.G. Abreu<sup>3</sup>, Diógenes S. Meneses<sup>4</sup>

1. Estudante de Engenharia Ambiental e Sanitária do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas (CTEC-UFAL)
2. Estudante de Química Tecnológica e Industrial do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (IQB-UFAL)
3. Professora do PPGQB do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (IQB-UFAL)
4. Professor do Departamento de Química da Universidade Federal de Alagoas – Campus Arapiraca (UFAL)

### Resumo

O aumento de metais presentes nos ambientes aquáticos tem como consequência a propagação de doenças, impondo a necessidade de tratamento dos efluentes e estimulam o desenvolvimento de tecnologias associadas à bioadsorção de metais pesados, utilizando bioadsorventes de baixo custo. O processo de adsorção se mostra como o mais eficiente em baixas concentrações para o tratamento de efluentes contaminados com íons metálicos. A realização desta pesquisa tem como objetivo indicar o mecanismo de interação entre o pó da casca de camarão e o íons do metal estudado. A metodologia utilizada partiu de diferentes etapas, iniciando com a preparação do bioadsorvente, e posteriormente a solução estoque de íons Cr(VI), a partir do Dicromato de Potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ), e suas determinadas diluições. O estudo se baseou na aplicação da solução diretamente no bioadsorvente seguida com a adição do reagente colorimétrico para identificar a detecção do metal através da análise espectrofotométrica.

**Palavras-chave:** Casca de camarão; Íons metálicos; Bioadsorção.

**Trabalho selecionado para a JNIC:** UFAL

### Introdução

A fragilidade hídrica é uma questão atual e crítica, pois a utilização indevida da água como receptor de resíduos sólidos e esgotos domésticos, industriais e agrícolas, compromete sua utilização tanto para o uso humano quanto para o meio ambiente, trazendo consequências desastrosas em toda a cadeia alimentar. Vale ressaltar que a água deve ser tratada como um recurso escasso, ao qual deve estar associado à um valor econômico, num mercado onde a oferta é, muitas vezes, inferior à demanda potencial. (AZEVEDO, 2016, p. 21).

O aumento de íons metálicos nos ambientes aquáticos devido à crescente demanda populacional tem como consequência o crescimento de doenças em contato com os efluentes (OLIVEIRA et al., 2013). Os principais íons tóxicos encontrados em ambientes aquáticos são Pb, Cr, Zn, Cu, As e Hg, sendo altamente prejudiciais à saúde humana, causando diferentes tipos de câncer, danos cerebrais e renais, doenças do fígado, lesões nos ossos e problemas respiratórios (FLERK et al., 2013). Dentre as várias alternativas existentes para o tratamento de efluentes contaminados com íons metálicos, a adsorção se apresenta como o processo mais eficiente e versátil em baixas concentrações (TAGLIAFERRO et al., 2011). Contudo, para que o processo de adsorção seja eficiente, os adsorventes escolhidos devem obedecer a alguns critérios, como: apresentar alta seletividade em relação ao adsorvato; alta capacidade de adsorção; longa vida; baixo custo e estar disponível no mercado em grandes quantidades (ROY et al., 2004; SOUZA et al., 2012).

O bioadsorvente é capaz de remover determinados íons devido aos grupos funcionais presentes em sua estrutura, ou seja, existem sítios ativos na biomassa responsáveis pela remoção de metais pesados da solução (NIU; VOLESKY, 2006). O presente estudo teve por objetivo geral o desenvolvimento e aplicação de metodologias analíticas para a bioadsorção e pré-concentração de traços de metais e de agrotóxicos presentes em águas naturais, empregando um sistema em batelada com detecção espectrofotométrica usando os endocarpos do *attalea speciosa* (Babaçu), do mesocarpo do *theobroma grandiflorum* (Cupuaçu) e carapaças de crustáceos como bioadsorvente de baixo custo para a adsorção e pré-concentração dessas espécies.

### Metodologia

A metodologia foi realizada em diferentes etapas, partindo da preparação da casca do camarão, à preparação das soluções estoque de íons Cr(VI) e aplicação do reagente colorimétrico e por fim, a detecção do metal em diversas concentrações no intuito de construir uma curva padrão a partir desses dados coletados. As cascas de camarão previamente tratadas foram trituradas, com o auxílio de um processador de alimentos, duas vezes até a formação de pequenas partículas para posteriormente serem peneiradas até a obtenção de um pó. Em seguida, foram pesados 10mg do bioadsorvente em cinco béqueres. O reagente colorimétrico difenilcarbazida

(DFC) é o reagente utilizado para detecção de íons de Cr(VI) desse projeto. Inicialmente foi preparada uma solução estoque a partir de Dicromato de Potássio, e suas respectivas diluições, a partir da dissolução de 1,0007g de  $K_2Cr_2O_7$  (Dicromato de Potássio) em 25 ml de água destilada e volumada em balão volumétrico. A solução escolhida para o teste do tempo foi a de concentração de  $10\mu L$  ( $1 \times 10^{-5} mol.L^{-1}$ ), apenas sendo volumada para 100mL com o objetivo de possuir solução o suficiente para todos os testes. A solução de Difenilcarbazida (DFC) foi produzida a partir da adição de 0,2428g da Difenilcarbazida em um béquer e volumada com Álcool Etílico até 25mL, adicionando em seguida 0,11mL de Ácido Sulfúrico Concentrado. O béquer contendo a solução foi colocado em agitação magnética e aquecimento à  $50^\circ C$ .

Posteriormente foi feito o teste de absorvância inicial sem o Bioadsorvente, onde foi preparado o branco da solução a partir da mistura de 5mL de água destilada com 0,125mL da solução de DFC em um balão volumétrico. O passo seguinte foi adicionar, em outro balão volumétrico, 5mL da solução estoque diluída de íons Cr(VI), na concentração de  $10\mu L$ , e 0,125mL da solução de DFC, esperando cerca de 1 minuto até a obtenção de uma cor lilás. Após a espera no tempo de reação, o branco e a solução de Cr(VI) com a Difenilcarbazida foram colocadas nas cubetas para análise espectrofotométrica no comprimento de onda igual a 548nm.

Para o teste do tempo de absorvância com o bioadsorvente foi feita a aplicação do teste de absorvância do bioadsorvente na solução de íons de Cr(VI) nos tempos de 30min, 60min, 90min, 120min e 150min. Para dar início ao teste, foram adicionados 20mL da solução de Dicromato, na concentração de  $10\mu L$ , à um dos béqueres contendo o pó da casca de camarão já pesado e posto em agitação por 30 minutos. Após o tempo determinado, a solução contendo o bioadsorvente foi filtrada cautelosamente, com auxílio do papel filtro dobrado de forma pregueada para o melhor encaixe no funil, e transferida para um balão volumétrico para a aplicação de 0,5mL do reagente colorimétrico Difenilcarbazida. Finalmente a solução filtrada foi separada nas três cubetas para análise espectrofotométrica no comprimento de onda igual a 548nm. Foram repetidos os passos para cada tempo determinado anteriormente.

## Resultados e Discussão

Após esperar o tempo de 1min para a reação da solução diluída de Dicromato e o reagente colorimétrico Difenilcarbazida (DFC), foi realizada a análise do branco e do primeiro experimento em triplicata sem o uso do bioadsorvente no espectrofotômetro, obtendo por final uma média de absorvância do branco de 0,18 e a média de absorvância da concentração de  $10\mu L$  do Cr(VI) de 0,212. Os valores adquiridos nessa etapa foram comparados com o do teste do tempo para observar a viabilidade do pó da casca de camarão.

No teste do tempo com o bioadsorvente o objetivo foi otimizar o tempo de absorvância, onde foram realizados alguns testes para investigar qual o melhor tempo que a casca do camarão leva para adsorver íons de Cr(VI). Logo, como determinado anteriormente, o béquer contendo o bioadsorvente e a solução de Cr(VI), foi retirado do agitador eletromagnético após ser submetido à 30min de agitação e em seguida foi filtrado com o auxílio de um funil e um papel filtro dobrado de forma pregueada, sendo transferido para um balão volumétrico, onde foi possível aplicar a Difenilcarbazida. Pôde-se perceber uma mudança imediata na cor da solução, indo para um tom lilás, mas o tempo de reação de 1 minuto foi preservado para que não houvesse alteração no resultado esperado. Então, a solução foi distribuída nas 3 cubetas para a análise espectrofotométrica em triplicata. O processo foi repetido de acordo com a variação de tempo estabelecida de 30min, 60min, 90min, 120min e 150min para a absorvância da solução após o contato com o pó da casca de camarão. Os resultados obtidos do teste foram: no tempo de 30min a absorvância foi de 0,249; no tempo de 60min foi de 0,248; no tempo de 90min foi de 0,257; no tempo de 120min foi de 0,257; no tempo de 150min foi de 0,258.

A partir destes resultados, nota-se uma tendência ao aumento nos valores de absorvância, o que implica dizer que tal acontecimento é resultante da incapacidade de absorção da casca de camarão in-natura sem um tratamento prévio para ajustar seu pH no intuito de adsorver o metal.

## Conclusões

Através das análises espectrofotométricas das concentrações do Cromo (VI), não foi possível identificar diminuições significativas delas após o contato com bioadsorvente in natura para as amostras que foram analisadas. Apesar do conhecimento existente da capacidade adsorvativa da biomassa em questão, os resultados nas condições estudadas são de pouca eficiência pois a biossorção de Cr(VI) no resíduo de camarão in natura é influenciado pelo pH do meio, que de acordo com a metodologia de Azevedo et al (2015) é registrado no valor ótimo de um pH = 6.

Vários fatores do uso do bioadsorvente interferem diretamente no processo de adsorção, como por exemplo a área superficial do adsorvente, temperatura, pH, natureza do adsorvente e do soluto, polaridade etc. Os íons metálicos são atraídos pelos sítios ativos na superfície do bioadsorvente, no qual existem diferentes grupos funcionais encarregados de unir estes e a superfície da partícula, tais como fosfato, carboxila, hidroxila e outros.

É possível supor que o provável motivo para a ineficiência de adsorção nesse trabalho seja a falta de tratamento prévio no pó da casca do camarão in natura. Uma alternativa futura para o tratamento do bioadsorvente seria utilizar uma solução tampão de Ácido Acético Glacial e Acetato de Sódio diretamente no pó da casca do camarão, para então secar na estufa à  $60^\circ C$ , sem retirar totalmente o ácido, afim de modificar suas propriedades químicas. Esse processo ajudará na tentativa de adsorver os íons de Cr(VI) pois a superfície da biomassa será protonada, o que implica dizer que a carga da molécula ou do íon é alterada assim como o seu caráter hidrófobo/hidrófilo.

## Referências bibliográficas

- AZEVEDO, F. G. Estudo comparativo da bioadsorção de íons metálicos na descontaminação de efluentes como alternativa de minimizar riscos à saúde pública. Tese (Doutorado em Processos Químicos e Bioquímicos) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Pernambuco, p.158. 2015.
- FLECK, L. T.; FERREIRA, M. H.; EYNG, EDUARDO. Adsorventes naturais como controladores de poluentes aquáticos: uma revisão. Revista EIXO, Brasília, DF, v. 2, n. 1, p. 39-52, jan./jun. 2013.
- NIU, C. H.; VOLESKY, B. Biosorption of chromium from aqueous solution. Environmental Informatics Archives, v. 4, p. 262-272, 2006.
- OLIVEIRA, M.N., SILVA, M. P., CARNEIRO, V.A., Reuso da água: Novo Paradigma de sustentabilidade. Elissée, Revista Geografica. UFG- Porangatu, v 2, n 1, p 146 – 157, jan/jul. 2013.
- ROY, P.K.; RAWAT, A.S.; CHOUDHARY, V.; RAI, P.K. (2004) Synthesis and analytical application of a chelating resin based on a crosslinked styrene/maleic acid copolymer for the extraction of trace-metal ions. Journal of Applied Polymer Science, v. 94, p. 1771-1779.
- SOUZA, J.V.T.M.; MASSOCATTO, C.L.; DINIZ, K.M.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D.C. (2012) Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados, Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 33, n. 1, p. 3-16.
- TAGLIAFERRO, G. V., PEREIRA, P. H. F., RODRIGUES, L.A, SILVA, M. L. C. P., Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. Química Nova. 2011, vol.34, n.1, pp. 101-105.
- VOLESKY, B. Biosorption and me. Water research, v. 41, n. 18, p. 4017-4029, 2007