

Viabilidade de aproveitamento do fruto do joá (*Solanum aculeatissimum*) como bioissorvente na remoção de chumbo – Pb (II)

**Autor (es):** Learlen Ronald G. Resende, Pamella Luizy C. Ribeiro, Tiago Paulino Moreira, Adriana de Almeida P. Bracarense<sup>1</sup>, Ligiane Rios Gouvea<sup>2</sup>, Silvéria Neves de P. Souza<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CEFET - Belo Horizonte- campus 1

<sup>2</sup>IFMG- campus Betim

**Palavras-chave:** biomoassa, adsorção, Pb(II), joá

**Campus:** Betim

**Área do Conhecimento (CNPq):** Química Analítica

## RESUMO

O Brasil contém cerca de 43.448 espécies de plantas vasculares endêmicas e uma flora de aproximadamente 56.000 espécies. Entre as espécies de plantas mais abundantes no cerrado de Minas Gerais destaca-se o gênero *Solanum*, sendo amplamente investigado por apresentar inúmeros efeitos terapêuticos (Carvalho *et al.*, 2015). A *Solanum aculeatissimum* por exemplo, é conhecida popularmente como joá bravo. O presente trabalho propõe avaliar qualitativa e quantitativamente o uso da biomassa advinda do fruto do joá como bioissorvente na remoção de Pb (II). As amostras de joá foram coletadas em Jaboticatubas. As cascas foram colocadas para secar em estufa, sob temperatura controlada (60 °C) por 48 horas. Em seguida, tais amostras foram moídas em graal, e peneiradas em 3 diferentes granulometrias: 212 µm, 500 µm e 3,35 mm. No processo de adsorção, diversos materiais são usados como adsorventes e a sua caracterização é necessária para a aplicação adequada dos mesmos. Uma caracterização de extrema importância é o ponto de carga zero (PCZ), que indica o valor do pH que a superfície do material é neutra, ou seja, o pH é constante. Nesse caso, utilizou-se o experimento "dos 11 pontos", na qual a biomassa (joá previamente moído) foi colocado em contato com uma solução de NaCl 0,1 molL<sup>-1</sup> e o pH ajustado de 1 até 12. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Cada fração granulométrica gera um total de 36 experimentos, que devem ser colocados no shaker, agitados (100 rpm) por 24h e o pH medido ao final desse intervalo de tempo. Foram ainda realizados mais dois "experimentos de 11 pontos", nos quais os pontos de carga zero do joá foram investigados. Entretanto, previamente a esses estudos, optou-se por trabalhar apenas com as duas menores granulometrias: 212 µm, 500 µm, já que não houve diferença entre o PCZ entre as 3 granulometrias eleitas inicialmente e, estas terem maior área superficial. Para o joá cru, as três frações granulométricas apresentaram o PCZ em torno de 7. Sendo assim, a adsorção do Pb<sup>2+</sup> terá de ser conduzida em pH acima de 7, pois trata-se da região em que a biomassa encontra-se negativamente carregada. Tratou-se frações granulométricas independentes de joá com soluções de HCl e também de NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup> no intuito de diminuir o PCZ da biomassa e evitar a precipitação do Pb(II) como hidróxido de chumbo. Não foram obtidos valores de PCZ menores, mas tais modificações da biomassa podem ter levado à maior porosidade da mesma. Tal fato será investigado por testes de adsorção que já estão sendo conduzidos.

## INTRODUÇÃO

A presença de metais pesados tais como Cd, Cr, Cu, Pb e Hg em corpos hídricos e terrenos representam uma ameaça à saúde pois apresentam alto potencial de toxicidade e mesmo em baixas concentrações são carcinogênicos e mutagênicos (Dixit, *et al.*, 2015).

Atualmente muitas técnicas para remoção desses metais são empregadas tais como filtração, tratamento eletrocinético, lavagem do solo, precipitação química, cementação ou a utilização de materiais adsorventes, como o carvão ativado, bastante utilizado nas indústrias e no tratamento de efluentes. Apesar de o carvão ativado apresentar alta capacidade de adsorção, após a sua utilização ele se torna esgotado, sendo necessário promover sua regeneração para posterior utilização. Esse processo apresenta elevado custo sendo também impraticável em larga escala (Gupta *et al.*, 2009). Essas técnicas, de uma maneira geral, não se mostram eficientes na descontaminação de ambientes que apresentam baixa concentração de metais pesados, sendo necessário a aplicação de processos de remediação alternativos, e além disso são técnicas que apresentam custo elevado (Singh, *et al.*, 2015).

Buscando atender essa preocupação ambiental, tem-se a bioissorção como possibilidade de remediação destas áreas, ou seja, a utilização de bioissorventes naturais capazes de acumular metais pesados, podendo apresentar mecanismos distintos dependendo da forma com que a biomassa é empregada (Colla *et al.*, 2014).

O uso de produtos naturais é relatado em diferentes áreas da ciência, desde o século passado, seja na produção de metabólitos secundários bioativos, na produção de bebidas e alimentos, ou na produção de bens materiais (Patel, 2008; Faber, 2011). Atualmente, os produtos naturais são bastante estudados como fármacos e, recentemente, têm sido explorados em processos que envolvem fitorremediação e bioissorção, processos de redução da toxicidade de contaminantes químicos, inclusive metais pesados presentes em solos e águas contaminados.

A ação dos produtos naturais ocorre no sentido de modificar, degradar ou imobilizar o poluente (Mao, 2016; Benevides *et al.*, 2015; Adetutu *et al.*, 2015). A utilização de produtos naturais em processos de descontaminação apresenta inúmeras vantagens tais como, natureza não invasiva, custo relativamente baixo em relação às técnicas convencionais (Ghosh *et al.*, 2015).

Tavares e colaboradores (2015) avaliaram o potencial do uso de cascas de banana e de coco como bioissorventes frente aos metais pesados Pb e Mn. Nesse caso, concluíram que as cascas de banana apresentaram alto potencial para remoção de Pb em água contaminadas, enquanto as cascas de coco apresentaram alto potencial para remoção de ambos metais.

Fontana e colaboradores (2016) avaliaram o potencial do uso de cascas de Urucum (*Bixa orellana*) para a remoção dos íons Pb (II) de solução aquosa, verificando-se ser uma excelente alternativa para bioissorção desse metal, com vantagens que reúnem alta eficiência de remoção, baixo custo e possibilidade de utilização sem nenhum tratamento prévio. Muitas plantas foram relatadas quanto ao potencial apresentado na biorremediação de ambientes contaminados por metais pesados, tais como girassol e mostarda indiana (*Brassica juncea*), esta última destacando-se como uma das espécies mais estudadas como biorremediadora na atualidade (Souza *et al.*, 2015). Tem-se relatos de cerca de 450 espécies de plantas vasculares de 45 famílias de angiospermas, destacando-se os gêneros Alyssum e Thlaspi da família Brassicaceae, capazes de acumular mais de um metal pesado (Padmavathiamma *et al.*, 2007; Bhargava *et al.*, 2012).

Com este intuito, e baseando-se em estudos e resultados anteriores de outros materiais biossorbentes, como por exemplo a Casca de Urucum (*Bixa Orellana*), e a possibilidade de oferecer um potencial econômico e viável no tratamento de efluentes contaminados, verificar-se-á a viabilidade do aproveitamento do fruto do Joá (*Solanum aculeatissimum*) na adsorção do Pb (II).

## METODOLOGIA

### 1- Coleta, seleção, secagem e moagem dos frutos de joá

Os frutos foram coletados na Várzea do Joá, localizada no município de Jaboticatubas, localizado aproximadamente 63 km de Belo Horizonte, MG. Foram descartados os frutos muito apodrecidos (mais escuros) que aparecem na Figura 1. Em seguida, as sementes dos frutos foram retiradas e as cascas foram secas em estufas a 50 °C por 48h. Após tal período, partiu-se para a obtenção de 2g de massa de joá triturado nas granulometrias 212  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$  e 3,35 mm.



Figura 1: Frutos do Joá Verdes e Maduros

### 2- Estudo do pH do ponto de carga zero

É muito importante caracterizar o biossorbente quando há o interesse em empregá-lo para a remoção de metais pesados em efluentes. Uma caracterização de extrema importância é o ponto de carga zero (PCZ), que indica o valor do pH que a superfície do material é neutra, ou seja, o pH é constante. A metodologia empregada para a determinação do PCZ foi a do “experimento dos 11 pontos”, onde se usa pH variando de 1,0 a 12. Esse estudo foi conduzido em cada fração granulométrica, em triplicata, da seguinte maneira:

Em uma balança analítica, foram pesados aproximadamente 0,0200 g de joá misturados com 20,00 mL de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Utilizando um pHmetro e soluções de HCl e de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e 1 mol.L<sup>-1</sup> foi ajustado o o valor de pH inicial de cada triplicata (de pH 1 a 12). Após 24h de agitação em shaker a 100 rpm, efetuou-se a leitura dos valores de pH de cada triplicata.

### 3- Tratamento das sementes de joá com soluções de NaOH e HCl 0,1 molL<sup>-1</sup>

Após interpretação do pH do ponto de carga zero obtido para o joá nas três frações granulométricas, decidiu-se por manter apenas as duas menores frações: 212  $\mu\text{m}$  e 500  $\mu\text{m}$  e efetuar um tratamento dessas frações, no intuito de modificar a superfície do adsorbente e diminuir o pH do ponto de carga zero.

Para tal, coletou-se mais amostras e efetuou-se os mesmos procedimentos anteriores até obter uma massa de aproximadamente 2,000g de cada fração granulométrica que foram colocadas em erlenmeyers distintos e em contato com 200 mL de solução de HCl 0,1 molL<sup>-1</sup>, em agitação por 2h no shaker, a 100 rpm.

O mesmo sucedeu-se para obter 2,000g de cada fração granulométrica que foram colocadas em erlenmeyers distintos e em contato com 200 mL de solução de NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup>, em agitação por 2h no shaker, a 100 rpm. Após a agitação, efetuou-se a lavagem com água destilada de cada fração. Para facilitar, utilizou-se a filtração a vácuo. Após a lavagem exaustiva, seguiu-se a secagem em estufa, por 12h a 60 °C e novamente a moagem nas mesmas frações granulométricas iniciais: 212 µm e 500 µm, porque após a secagem houve um agrupamento da massa de jóá.

#### 4- Estudo do pH do ponto de carga zero do jóá modificado com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>

A caracterização do pH do ponto de carga zero para as frações granulométricas de 212 µm e 500 µm de jóá tratado com HCl 0,1 molL<sup>-1</sup> foi conduzida, em triplicata, utilizando o "estudo dos 11 pontos" da mesma forma como descrito no item 2.

#### 5- Estudo do pH do ponto de carga zero do jóá modificado com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>

A caracterização do pH do ponto de carga zero para as frações granulométricas de 212 µm e 500 µm de jóá tratado com NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup> foi conduzida, em triplicata, utilizando o "estudo dos 11 pontos" da mesma forma como descrito no item 2.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

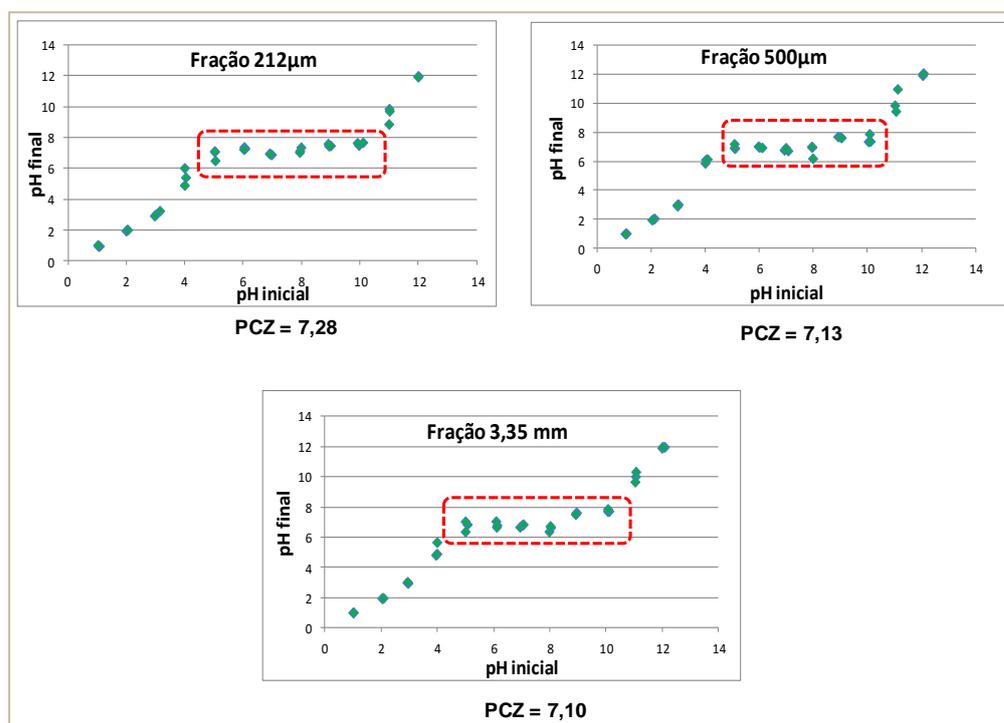


Figura 2. Estudo do pH do ponto de carga zero (PCZ) para o jóá sem tratamento.

A figura 2 apresenta os gráficos obtidos para os experimentos do estudo os 11 pontos para as 3 frações granulométricas 212 µm, 500 µm e 3,35 mm estudadas de jóá sem tratamento.

A metodologia empregada para a determinação do PCZ é a do “experimento dos 11 pontos”, onde se usa pH variando de 1,0 a 12. De modo que a adsorção do cátion é favorecida quando o pH da solução é maior que o PCZ, enquanto que a adsorção de ânions é favorecida quando pH é menor que o PCZ.

Nas três granulometrias utilizadas pôde-se perceber que na faixa de pH compreendida entre 5 e 10 há uma região em que o pH final medido mostra uma variação pequena. Desse modo, obteve-se a média de todas as triplicatas desse intervalo (pH 5 a 10) para a fração de 212  $\mu\text{m}$  de jóá e obteve-se um PCZ igual a 7,28. Para as frações de 500  $\mu\text{m}$  e 3,35 mm os valores obtidos foram 7,13 e 7,10, respectivamente. Como praticamente não houve variação de PCZ entre frações granulométricas, decidiu-se trabalhar apenas com as duas menores, já que assim tem-se maior exposição de área superficial.

A adsorção do cátion é favorecida quando o pH da solução é maior que o PCZ, enquanto que a adsorção de ânions é favorecida quando pH é menor que o PCZ. Assim, como o intuito é a biossorção de  $\text{Pb}^{2+}$  os experimentos de adsorção terão de ser conduzidos futuramente em valores de pH superiores a 7,28.

Entretanto, sabe-se que o chumbo pode precipitar-se preferencialmente quando em meio básico, sob forma de hidróxido. Desse modo, partiu-se para experimentos que modificassem a estrutura da biomassa (jóá) no intuito de tentar baixar o ponto de carga zero - PCZ - sem correr o risco de haver precipitação preferencialmente em relação à adsorção à biomassa.

A Figura 3 apresenta os gráficos para as 2 granulometrias: 212  $\mu\text{m}$  e 500  $\mu\text{m}$ , feito através do “experimento dos 11 pontos”, ou seja, triplicata em cada valor de pH (1 ao 12) para jóá previamente tratado com solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

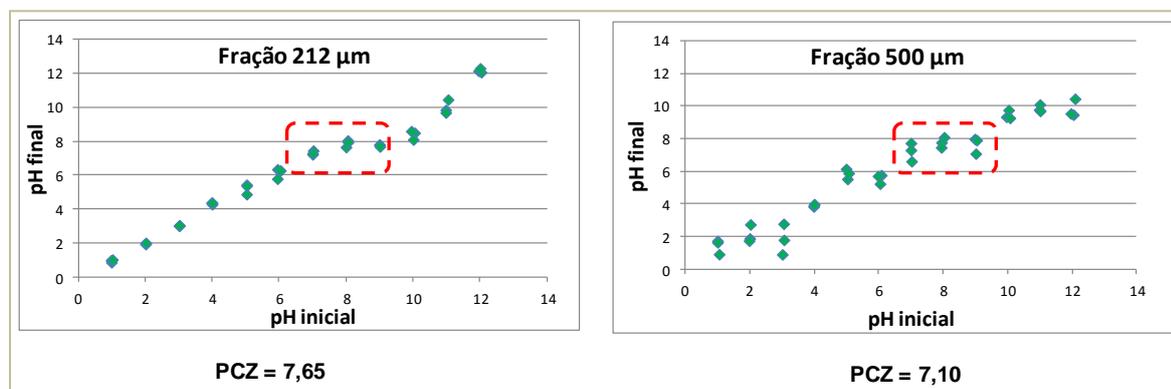


Figura 3. Estudo do pH do ponto de carga zero (PCZ) para o jóá previamente tratado com HCl 0,1 M.

Através da análise da Figura 3, percebe-se que a região onde a constância de pH ocorre é menor em relação ao jóá sem tratamento. Há uma maior dispersão dos dados e isso pode ser explicado pela adição de etapas que certamente contribuem para o somatório de erros da análise. Quanto à diminuição do PCZ, não foi alcançado. A Figura 4 apresenta os resultados obtidos para o mesmo estudo, quando o jóá foi submetido ao tratamento com solução de NaOH 0,1 molL<sup>-1</sup>.

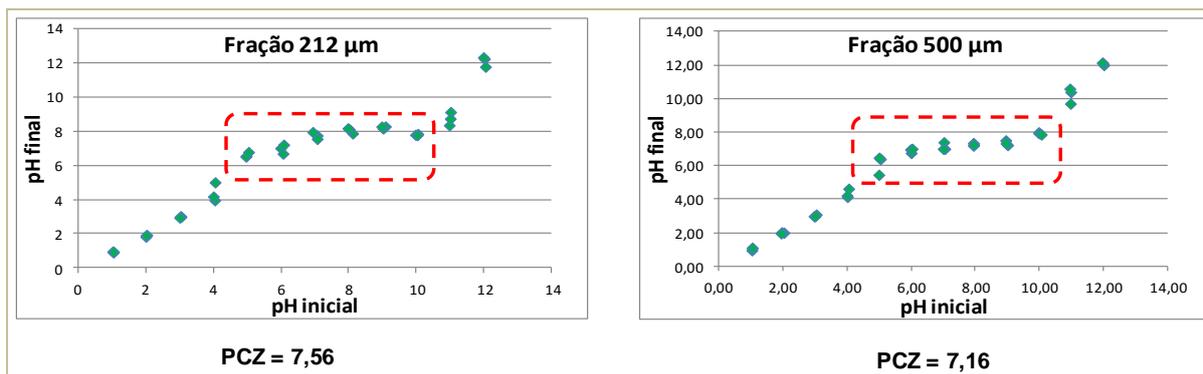


Figura 4. Estudo do pH do ponto de carga zero (PCZ) para o jóá previamente tratado com NaOH 0,1 M.

Observa-se na Figura 4 que não houve a diminuição do PCZ. Entretanto, tais tratamentos realizados na biomassa não se prestam apenas à diminuição do ponto de carga zero e sim, também ao aumento de sua porosidade. Tal porosidade contribui significativamente à adsorção do metal.

Desse modo, tais testes de contato da biomassa com e sem tratamento com soluções contendo Pb. Após 24h, as amostras serão filtradas e as soluções remanescentes serão filtradas e determinadas por espectrometria de absorção atômica em chama - FAAS. Desse modo, será possível avaliar se está havendo ou não adsorção de chumbo. Esse estudo está sendo conduzido em 4 valores de pH entre 7,3 e 8.

## CONCLUSÕES

Conclui-se até o momento que os valores de pH do ponto de carga zero para o jóá cru, independe da granulometria escolhida. Dessa forma, optou-se por trabalhar apenas com as duas menores: 212 µm e 500 µm por expor uma maior área superficial. Os valores de ponto de carga zero para a faixa granulométrica do jóá sem tratamento ficou entre 7,10 e 7,28.

Para as sementes de jóá tratadas com HCl e NaOH, ambas na concentração de  $0,1 \text{ molL}^{-1}$ , foram obtidos pontos de carga zero semelhantes ao jóá cru. Sabe-se que a biomassa estará negativamente carregada para valores de pH superiores ao PCZ, portanto os experimentos posteriores serão conduzidos em valores acima destes calculados, porque o intuito é adsorver um cátion, ou seja, a espécie  $\text{Pb}^{2+}$ .

Ainda que o tratamento do jóá não tenha como baixado o PCZ, os experimentos de modificação conduzidos com o emprego de HCl e NaOH  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  podem ter aumentado a porosidade da biomassa, que contribui significativamente para a adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADETUTU, E. M., BIRD, C.; KADALI, K. K., BUETI, A., SHAHSAVARI, E., TAHA, M., PATIL, S., SHEPPARD, P. J., SHEPPARD, P. J., MAKADIA, T., SIMONS, K. L., BALL, A. S. **Exploiting the intrinsic hydrocarbon-degrading microbial capacities in oil tank bottom sludge and waste soil for sludge bioremediation.** International Journal of Environmental Science and Technology (2015), v. 12, n. 4, p. 1427-1436.
- BHARGAVA, A. CARMONA, F. F., BHARGAVA, M., SRIVASTAVA, S. **Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals.** Journal of Environmental Management (2012), v. 105, p. 103-120.
- CARVALHO, A. C., AKISUES, G., SANTOS, M. R. S., CRUZ, R. C., CORRÊA, E. F. O. **Screening hipocrático de ratos tratados com extrato hidroetanólico de *Solanum auriculatum*.** Revista Panorâmica On-Line (2015), Barra do Garças – MT, v. 18, p. 15-25.
- COLLA, L. M., ROSSI, A., DEON, M. C., DAL'MAGRO, C., REINEHR, C. O. **Biossorção de cromo hexavalente de efluente utilizando resíduos agroindustriais fermentados por cepas de *Aspergillus*.** Ciência e Engenharia (2014), v. 23, n. 2, p. 67-74.
- DIXIT, R., WASIULLAH, MALAVIYA, D., PANDIYAN, K., SINGH, U. B., SAHU, A., SHUKLA, R., SINGH, B. P., RAI, J. P., SHARMA, P. K., LADE, H., PAUL, D. **Bioremediation of Heavy Metals from Soil and Aquatic Environment: An Overview of Principles and Criteria of Fundamental Processes.** Sustainability (2015), n. 7, p. 2189-2212.
- FABER, K., ed. **Biotransformations in Organic Chemistry: A Textbook**, 6th Edition. SpringerVerlag Berlin Heidelberg (2011), 423 p.
- GHOSH, A., GHOSH DSTIDAR, M., SREEKRISHNAN, T. **Recent advances in bioremediation of heavy metals and metal complex dyes: Review.** Journal of Environmental Engineering (2016), v. 142, n. 9, doi/pdf/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000965.
- GUPTA, V. K., SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review.** Journal of Environmental Management (2009), v. 90, n. 8, p. 2313-2342.
- MAO, J.; GUAN, W. **Fungal degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by *Scopulariopsis brevicaulis* and its application in bioremediation of PAH-contaminated soil (2016).**
- PADMAVATHIAMMA, P. K., LI, L. Y. **Phytoremediation technology: hyper-accumulation metals in plants.** Plant and Soil (2007), v. 184, p. 105-126.
  - 1) PATEL, R. N. **Synthesis of chiral pharmaceutical intermediates by biocatalysis.** Coordination Chemistry Reviews (2008), v.252, n.5-7, p. 659-701.
  - 2) SINGH, S. N., GOYAL, S. K., SINGH, S. R. **Bioremediation of heavy metals polluted soils and their effect on plants.** Research and Education Development Society (2015), v. 3, n. 1, p. 19-24.