

AVALIAÇÃO DO USO DE CASCA DE CAMARÃO COMO BIOSORVENTE NA REMOÇÃO DE CHUMBO COMO TECNOLOGIA VERDE E DE BAIXO CUSTO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES

Pinesi, A.C.¹; Stella, A.O.²; Coelho, L.H.G.³ & Jesus, T.A.^{4}*

Resumo – O presente estudo demonstrou o potencial do uso de cascas de camarão como biosorvente para o tratamento de águas e efluentes. Foram realizados ensaios em batelada variando os seguintes parâmetros de ensaio: pH (2 a 5); tempo de contato entre o substrato e a solução (0,5 a 1440 min); e massa de substrato (0,25 a 1,0 g). Cada ensaio foi realizado em triplicata (substrato e solução de Pb (II)) e um controle (apenas solução de Pb(II)). A concentração inicial da solução de Pb(II) utilizada foi de 5.0 g L⁻¹. Foram obtidas eficiências de remoção da ordem de 76 % ao utilizar 1,0 de substrato em pH = 3,0. O pH foi um fator muito importante na eficiência de remoção. É provável que a eficiência de remoção aumente com incrementos de massa de substrato. O estudo apresenta contribuições significativas com o desenvolvimento de tecnologias verdes e de baixo custo para o tratamento de águas e efluentes e, desse modo, com avanços na Universalização do Saneamento e acesso à água potável.

Palavras-Chave – Biosorvente; chumbo; tecnologia verde de tratamento de águas e efluentes.

EVALUATION OF THE USE OF SHRIMP SHELL AS BIOSORBENT TO REMOVE LEAD AS A GREEN AND LOW-COST TECHNOLOGY FOR WATER AND WASTEWATER TREATMENT

Abstract – This study demonstrated the potential of the use of shrimp shells as biosorbent for water and wastewater treatment. Batch tests were carried out by varying the following test parameters: pH (2 to 5); time of contact between the substrate and the solution (0.5 to 1440 min); and substrate mass (0.25 to 1.0 g). Each test was conducted in triplicate (substrate and solution of Pb (II)) and a control (only solution of Pb (II)). The initial concentration of Pb (II) solution was of 5.0 g L⁻¹. Removal efficiencies were obtained were about 76 % using 1g of substrate at pH 3.0. The pH was a very important factor in removal efficiency. It is likely that the removal efficiency increases with mass increments of substrate. The study presents significant contributions to the development of green technologies and cost effective for the treatment of waters and effluents and, thereby, with advances in universalization of sanitation and access to drinking water.

Keywords – Biosorbent; lead; green technology and wastewater treatment.

¹ Universidade Federal do ABC, Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas: acpinesi@gmail.com.

² Universidade Federal do ABC, Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas: alexandre.stella@aluno.ufabc.edu.br.

³ Universidade Federal do ABC, Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas: lucia.coelho@ufabc.edu.br.

^{4*} Universidade Federal do ABC, Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas: tatiane.jesus@ufabc.edu.br.

1. INTRODUÇÃO

A Organização das Nações Unidas (ONU) aprovou, em 28 de julho de 2010, uma resolução que reconhece o acesso à água potável e ao saneamento básico como um direito de todo ser humano. Globalmente, estima-se que cerca de 884 milhões de pessoas não têm acesso à água potável; mais de 2,6 bilhões de pessoas não têm acesso ao saneamento básico; 1,5 milhões de crianças com menos de 5 anos de idade morrem anualmente e cerca de 443 milhões de dias escolares são perdidos a cada ano como resultado de doenças relacionadas à água e ao saneamento (ONU, 2010).

A poluição por metais pesados é hoje um dos principais problemas ambientais. O tratamento de metais pesados é de especial preocupação devido à recalcitrância e persistência ambiental (Fu & Wang, 2011). Dentre estes poluentes, o Pb inorgânico é um contaminante ambiental inquestionável, considerado como um problema mundial, visto que este metal é comumente detectado em vários efluentes industriais (Davydova, 2005).

Dentre os métodos de tratamento convencional para remoção de metais pesados a partir de soluções aquosas, podemos citar: precipitação química, oxidação ou redução química, troca iônica, filtração, tratamento eletroquímico, osmose reversa, tecnologia de membranas e evaporação (Ahluwalia & Goyal, 2007). Os custos envolvidos para o tratamento de águas utilizando tais tecnologias variam em torno de US\$ 10 a 450 por metro cúbico de água tratada (Ali et al. 2012; Gupta et al., 2013). Outra principal desvantagem das tecnologias convencionais de tratamento é a produção de lodo químico tóxico, cujo tratamento/disposição custa caro e não é ambientalmente desejável (Ahluwalia & Goyal, 2007).

Dependendo do material e da facilidade de obtenção, a adsorção é considerada como o melhor método de tratamento de águas e efluentes contendo metais, devido à sua natureza universal e baixo custo, que gira em torno de US\$ 5.0 - 200 por metro cúbico (Ali et al., 2012; Gupta et al., 2013).

O uso de carvão ativado como adsorvente para o tratamento de águas e efluentes tem sido praticado desde 1940. Entretanto, este é um adsorvente bastante caro, o que não torna possível seu uso em larga escala (Ali et al., 2012).

Assim, devido aos altos custos associados às técnicas tradicionais de remoção de metais pesados, tal cenário levou cientistas a realizarem pesquisas para o desenvolvimento de tecnologias alternativas e de baixo custo para a remoção de metais, como, por exemplo, o uso de substratos naturais. Neste contexto, vários adsorventes vêm sendo investigados, tais como: cascas de banana (Anwar 2010); cascas de cenoura (Naserjad et al., 2005); bagaço de cana (Junior et al., 2006); cascas de batata (Aman et al., 2008); cinza de alto-forno, lama, poeira, lama vermelha e lignina (Ahmaruzzaman, 2011); casca de arroz (Ding et al., 2012) entre outros, como os citados em revisões de literatura: Pollard et al. (1992); Kurniawan et al. (2006); Ngah & Hanafiah (2008) e Ali et al. (2012).

Em geral, um adsorvente pode ser denominado como de baixo custo se requer pouco processamento, se é abundante na natureza, ou se é um subproduto ou resíduo de outro segmento

industrial. Este é o caso das cascas de camarão, que são abundantes e, atualmente, têm sido simplesmente destinadas a aterros sanitários, sem qualquer utilidade.

2. OBJETIVOS

- O presente trabalho teve por objetivo avaliar a viabilidade técnica de utilização de cascas de camarão como biossorvente na remoção de chumbo de solução sintética por meio de ensaios em batelada, com vistas ao desenvolvimento de tecnologia verde e de baixo custo para o tratamento de águas e efluentes;
- Testar a influência dos seguintes parâmetros experimentais na eficiência de remoção de chumbo: pH, tempo de contato e massa de substrato.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Qualidade analítica

Todas as vidrarias utilizadas foram deixadas em solução de HNO₃ grau analítico a 10% (v/v) por uma noite. Os ensaios foram realizados em triplicata. Foi preparada curva de calibração a cada dia de análise, para assegurar a qualidade dos dados gerados.

3.2. Padrões e soluções

Foi utilizada no preparo da curva de calibração do espectrômetro de absorção atômica modo chama (FAAS) uma solução estoque padrão grau analítico de Pb (1000 g L⁻¹) da marca SpecSol®. A partir desta solução estoque, foram preparadas soluções padrão nas concentrações desejadas (2 – 50 g L⁻¹) por meio de diluições sucessivas. Todas as soluções foram preparadas utilizando água Milli-Q. Após o preparo, as soluções foram armazenadas em frascos de polipropileno e mantidas sob refrigeração até o momento dos ensaios. A solução sintética de Pb(II) foi preparada utilizando fosfato de sódio dibásico da marca Sigma- Aldrich® em concentrações de 12 g L⁻¹ e o ajuste do pH foi feito mediante uso de soluções diluídas de HNO₃ e NaOH, ambos de grau analítico (pH final = 2, 3, 4 and 5).

3.3. Equipamentos e aparatos

As determinações analíticas de Pb(II) foram realizadas mediante uso de um espectrômetro de absorção atômica operando em modo chama (FAAS), modelo ContraA300 da marca Analytik Jena. Foram utilizadas as seguintes condições analíticas: linha espectral: 217 nm; taxa de nebulização: C₂H₂ – ar: 65 L.h⁻¹ e taxa de combustível/oxidante: 0,162 (Vazão do combustível: 65 L.h⁻¹ e vazão do oxidante: 401 L.h⁻¹).

3.4. Adsorvente (substrato)

As cascas de camarão foram obtidas no mercado local em Santo André – SP. As cascas foram lavadas com água Milli-Q e secas a 60 °C em estufa de secagem com circulação de ar por aproximadamente 72 horas.

Após secagem, as cascas foram moídas utilizando moinho de bola com interior totalmente em ágata da Marca Retsch. Em seguida, foi selecionada a faixa de tamanho compreendida entre malhas em nylon de aberturas entre 16 a 32 mesh (ASTM). Finalmente, o adsorvente foi estocado em frascos selados dentro de um dissecador sob vácuo até o uso.

3.5. Delineamento experimental

Todos os experimentos foram realizados contendo um controle e triplicata das amostras. Os parâmetros avaliados foram: pH, tempo de contato entre analito e substrato e massa de substrato. Cada teste foi realizado com variação de um parâmetro e os outros fixos.

Cada ensaio em batelada foi realizado usando um erlenmeyer no qual a massa de adsorvente foi colocada em contato com 15 mL de solução sintética de Pb(II) ($C_i = 5.0 \text{ g L}^{-1}$). Após agitação por tempo definido, as soluções foram filtradas sob vácuo utilizando funil de filtração com placa em vidro.

3.6. Cálculos

O percentual de remoção de Pb(II) foi calculado usando a Equação 1.

$$\%R = \frac{(C_i - C_f) * 100}{C_i} \quad (1)$$

Onde:

%R = remoção de Pb(II);

C_i = concentração inicial de Pb(II) na solução (g L^{-1});

C_f = concentração final de Pb(II) na solução (g L^{-1}).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Efeito do pH

A Figura 1 apresenta o percentual de remoção de Pb(II) em função da variação de pH dos ensaios em batelada utilizando cascas de camarão como substrato, cujos valores médios variaram de $1,6 \pm 2,0\%$ a $88,0\% \pm 1,9\%$. A melhor eficiência de remoção foi obtida em pH igual a 3,0, sendo ligeiramente menor em pH = 2,0 e muito menor em valores de pH mais altos que 3,0, quando existe tendência do metal precipitar (Lodeiro et al., 2006). De fato, valores menores de pH aumentam a afinidade do metal com o substrato, entretanto, nota-se também que a remoção foi ligeiramente menor a pH = 2,0. Isso pode ter acontecido devido à competição de íons H^+ com os íons Pb^{2+} pelos sítios de adsorção das cascas de camarão, o que torna os grupos funcionais da superfície do substrato protonados (Liu et al., 2009; Ding et al., 2012).

Desse modo, os demais ensaios do presente estudo, variando tempo de contato e massa de substrato foram realizados fixando o pH = 3,0, que apresentou maior eficiência de remoção nos ensaios em batelada com variação de pH.

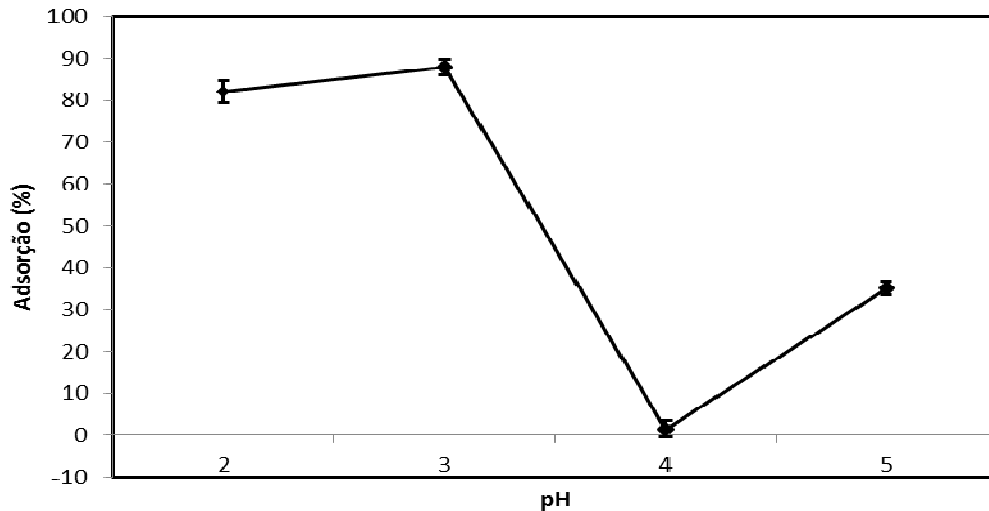


Figura 1. Influência do pH na eficiência de remoção de Pb(II) utilizando cascas de camarão como substrato.

4.2. Efeito do tempo de contato

A eficiência de remoção de Pb(II) variou de $55,7 \pm 28,6\%$ a $88,0 \pm 1,9\%$ nos ensaios variando o tempo de contato entre o substrato e a solução (0,5 a 1440 minutos) (Figura 2). As melhores eficiências de remoção foram obtidas entre nos ensaios realizados com tempo de contato de 5 e 30 minutos, tendo sido obtidas remoções em torno de 87%. Em virtude de se ter obtido remoções próximas para os dois períodos avaliados, adotou-se o menor tempo (5 minutos) para o ensaio com variação de massa de substrato, em virtude da economia de tempo operacional, tanto no ensaio quanto futuramente, quando se desejar aplicar em maiores escalas.

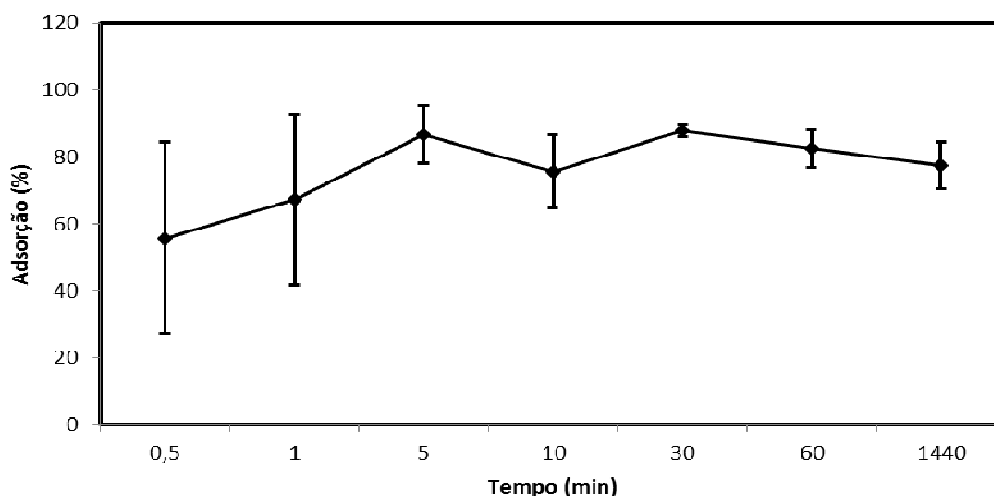


Figura 2. Influência do tempo de contato na eficiência de remoção de Pb(II) utilizando cascas de camarão como substrato.

4.3. Efeito da massa de adsorvente (substrato)

A eficiência de remoção de Pb(II) nos ensaios com variação da massa de substrato (0,25 a 1,0 g) variou de $49,9 \pm 1,1$ % a $75,7 \pm 0,74$ %, sendo o melhor resultado obtido com a maior massa administrada (Figura 3). É provável que com um valor de massa maior obtenha-se eficiências de remoção ainda mais elevada, pois se elevará o número de sítios de adsorção disponíveis, até que entre em equilíbrio, ou seja, quando o Pb(II) presente na solução seja inferior à quantidade de sítios de adsorção disponíveis.

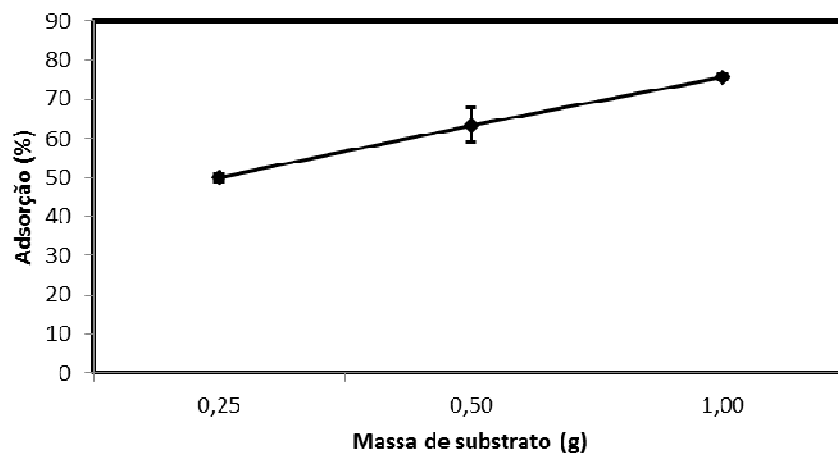


Figura 3. Influência da massa de adsorvente na eficiência de remoção de Pb(II) utilizando cascas de camarão como substrato.

5. CONCLUSÕES

- O presente estudo demonstrou o potencial de uso de cascas de camarão sem modificações químicas como bioadsorvente para o tratamento de águas e efluentes contendo chumbo;
- O pH foi um fator muito importante na eficiência de remoção do Pb(II);
- Foram obtidas eficiências remoções da ordem de 76 % ao utilizar 1 g de substrato e pH igual a 3,0. É provável que tal eficiência aumente com incrementos de massa de substrato.

6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à UFABC pela infraestrutura laboratorial. Agradecemos também pelas bolsas de Iniciação Científica do PIBIC obtidas por A.C.P e A.O.S. Este projeto foi financiado pelo Edital Recém-Doutor 2012 da ProPes/UFABC obtido por L.H.G.C.

REFERÊNCIAS

a) Livro

Gupta *et al.* (2013). Chemical treatment technologies for waste-water recycling, RSC, London.

b) Artigo em revista

Ahluwalia, S.S. & Goyal, D. (2007). Review: Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology* 98: 2243 – 2257.

Ahmaruzzaman, M. (2011). Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*: 36 -59.

Ali *et al.* (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management* 113: 170 - 183.

Aman *et al.* (2008). Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 63 (2008) 116–121.

Anwar *et al.* (2010). Removal of Pb (II) and Cd (II) from water by adsorption on peels of banana. *Bioresource Technology* 101: 1752 – 1755.

Davydova, S. (2005). Heavy metals as toxicants in big cities. *Microchemical Journal* 79: 133-136.

Ding *et al.* (2012). Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw. *Bioresource Technology* 114: 20-25.

Fu *et al.* (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 407-418.

Junior *et al.* (2006). Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresour. Technol.* 98: 1291–1297.

Kurniawan *et al.* (2006). Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment* 366 (2006) 409– 426.

Liu *et al.* (2009). Properties of Cu²⁺ adsorption onto modified *Potamogeton pectinatus* L. in aqueous solution. *Acta Sci. Circum.* 29: 1649–1656.

Lodeiro *et al.* (2006). The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Pollution* 142: 264–273.

Nasernejad *et al.* (2005). Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues. *Process Biochemistry* 40 (2005) 1319–1322.

Ngah, W.S.W. & Hanafiah, M.A.K.M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology* 99 (2008) 3935–3948.

ONU. United Nations. (2010). General Assembly. The human right to water and sanitation. A/RES/64/292. 3p.

Pollard *et al.* (1992). Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment, a review. *Sci. Total Environ.* 116: 31 - 52.